

Structure Cristalline de Piaséléno, Piazthiol et Benzofurazane

PAR V. LUZZATI

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 17 juin 1950)

The structures of piaselenole and piazthiole have been determined by the method normally employed for isomorphous substances. The shape of the molecules so obtained was then used in obtaining the structure of benzofurazane. Greater accuracy was obtained with piazthiole than with piaselenole, since the absence of any heavy atom reduces the errors and enables the positions of all atoms to be obtained with equal precision. The analogy between the two structures enabled the piazthiole results to be used to improve the accuracy of the piaselenole structure. In the case of piaselenole and piazthiole the well-defined maxima obtained for the atoms, and the fact that electron-density projection shows the accepted molecular symmetry, provide evidence of the accuracy of atomic parameters. It was assumed that the molecules were planar, and this assumption has been verified to a close approximation. The probable error in the interatomic distances is ± 0.03 A. for piazthiole, ± 0.04 A. for piaselenole, and ± 0.07 A. for benzofurazane.

Introduction

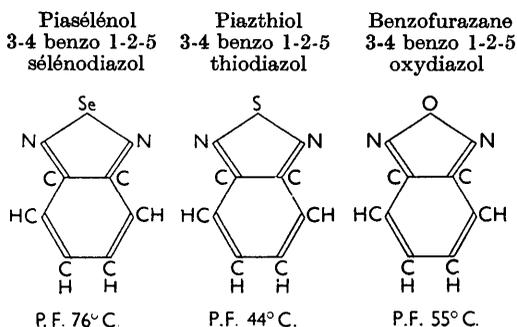
Les premières communications concernant le piaséléno, le piazthiol et le benzofurazane furent publiées par Hinsberg (1889) et par Zincke & Schwartz (1899). Dans les années suivantes plusieurs auteurs étudièrent ces substances, en décrivent les méthodes de préparation et en proposèrent les formules chimiques. Tous ces travaux ont un caractère purement chimique: Tappi (1941) mesura le moment dipolaire du benzofurazane, et en proposa une formule chimique en accord avec les données de l'expérience. Plus tard, Sutton & Hill (1948) firent l'étude systématique des moments dipolaires des trois corps et de quelques-uns de leurs dérivés, dans le but de déterminer la structure électronique.

Au point de vue cristallographique l'analogie étroite de composition chimique des trois substances permettait d'espérer qu'il s'agit d'une série de corps isomorphes, ce qui aurait facilité la détermination de leur structure. En effet, le piaséléno et le piazthiol sont isomorphes: le benzofurazane, par contre, possède une symétrie différente.

Préparation des cristaux

On a cristallisé les trois corps par évaporation à la température ordinaire de leurs solutions saturées dans des mélanges alcool-eau, en proportions variables. Le piaséléno donne des aiguilles dont la section est comprise entre quelques centièmes et quelques dixièmes de millimètre carré, et de quelques millimètres de longueur. De même les cristaux de piazthiol se présentent sous forme d'aiguilles, plus minces que celles du piaséléno. Les cristaux de benzofurazane s'obtiennent plus difficilement par cette technique à cause de la grande tension de vapeur de ce corps, ce qui oblige à effectuer une évaporation assez rapide de la solution, pour empêcher la volatilisation simultanée du corps dissous. On obtient des agglomérations désordonnées, parmi lesquelles il faut choisir et couper un petit cristal. Par sublimation au contraire, on obtient des cristaux de benzofurazane beaucoup plus réguliers.

Les cristaux des trois corps sont très volatils et disparaissent assez rapidement à la température ordinaire, si on ne les enferme pas dans une atmosphère saturée de leurs vapeurs. Pour protéger le piaséléno on a enrobé les cristaux dans une mince couche de gomme laque: cette technique s'étant montrée inefficace pour les cristaux plus minces de piazthiol et de benzofurazane, on les a enfermés dans des capillaires de pyrex, à parois très minces, dont la faible absorption aux rayons X affaiblit peu l'intensité des réflexions.



L'étude de la structure cristalline de ces substances nous a été proposée par M. Louis Peyron, de l'Institut Pasteur de Paris, qui poursuit l'étude chimique de ces corps et de leurs dérivés (Peyron, 1948). On espérait que la détermination expérimentale, au moyen des rayons X, des dimensions des molécules donnerait des indications sur la structure électronique, et pourrait servir de base à des études théoriques plus approfondies.

Technique expérimentale

Nous avons mesuré les paramètres et déterminé le groupe des symétries sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Pour la mesure des intensités nous avons utilisé les clichés de Weissenberg, avec la technique des films superposés et de l'estimation visuelle; nous avons mesuré au microphotomètre les taches (hkl) du piazthiol. Nous avons corrigé les intensités photographiques par les facteurs de Lorentz pour l'équateur, et de Cox & Shaw pour les strates obtenues par la méthode d'égalé inclinaison.

Nous avons transformé les $|F_{hkl}|$ relatifs en absolus en les multipliant par $\Sigma |F_{hkl}|_{\text{calc.}} / \Sigma |F_{hkl}|_{\text{obs.}}$. Nous estimons l'erreur moyenne de nos mesures d'intensité à 10–15 % pour l'équateur du piazthiol, et à 20–25 % pour les autres cas.

Les calculs de séries de Fourier ont été effectués avec les bandelettes de Beevers & Lipson, en soixantième de maille.

Facteurs de structure atomiques

Dans le calcul des facteurs de structure, soit pour la vérification de l'accord entre $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$, soit pour la détermination des signes et des angles des phases, s'est posé le problème du choix des facteurs de structure atomiques.

Nous avons adopté des facteurs atomiques empiriques, directement déduits des données expérimentales. Pour le benzofurazane, où tous les atomes ont des nombres atomiques voisins (O, N, C), nous avons admis que les facteurs atomiques ont la forme

$$f_i\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = N_i \hat{f}\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right),$$

où N_i est le nombre atomique, et $\hat{f}(\sin \theta/\lambda)$ une fonction indépendante de N_i . Pour obtenir $\hat{f}(\sin \theta/\lambda)$ nous avons calculé les facteurs de structures $|\hat{F}_{\text{calc.}}|$ admettant que les facteurs atomiques de tous les atomes soient égaux à leur nombre atomique, et nous avons porté sur un graphique les valeurs des rapports $|F_{\text{obs.}}|/|\hat{F}_{\text{calc.}}|$, en fonction de $\sin \theta/\lambda$. Ces points se rassemblent autour de la courbe, $\hat{f}(\sin \theta/\lambda)$.

Pour le piasélénoi et le piazthiol, où les atomes ont des nombres atomiques différents, nous avons calculé la transformation de Fourier de la projection de la densité électronique d'un atome:

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = K \int_0^{\infty} rg(r) J_0\left(2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}\right) dr,$$

où K est une constante, $g(r)$ la densité électronique à la distance r du centre de l'atome.

On a porté sur le Tableau 1 les valeurs de $f(\sin \theta)/N$ ainsi obtenues, pour les trois corps ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Piasélénoi

Le piasélénoi cristallise dans le système orthorhombique, groupe de symétrie $Pna-C_{2v}^9$, avec

$$a = 12,52 \pm 0,03, \quad b = 12,41 \pm 0,03, \quad c = 3,98 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

(parallèle à l'axe de l'aiguille).

La maille élémentaire contient quatre molécules: la densité observée est $1,95 \text{ g.cm.}^{-3}$, la densité calculée est $1,96 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Nous avons calculé d'abord une série de Patterson $P(x, y)$ qui a donné la position des atomes de sélénium. Avec les signes donnés par les seuls atomes de sélénium, nous avons calculé une première synthèse de la densité électronique $\rho(x, y)$, qui a indiqué assez grossièrement la position des autres atomes. Par quelques approximations successives, en recalculant signes et projections, nous sommes arrivés à la projection définitive qui est portée sur la Fig. 1.

Sur cette projection les pics de tous les atomes apparaissent bien résolus, et nous avons admis, en première approximation, que les noyaux des atomes se trouvent dans le point où la densité électronique a sa valeur maximum. Ayant remarqué que la projection de la molécule ainsi obtenue coïncidait sensiblement avec la projection d'une molécule plane, ayant un plan de symétrie normal au plan de la molécule, nous avons modifié légèrement la position de quelques atomes de carbone et d'azote, pour rendre cette coïncidence parfaite. Le déplacement maximum a été $0,035 \text{ \AA}$., le déplacement moyen $0,015 \text{ \AA}$.

Sur le tableau suivant sont portées les coordonnées x/a et y/b des atomes, en admettant que la molécule est plane, avec un plan de symétrie. L'erreur moyenne est $\pm 0,0012$ ($\pm 0,015 \text{ \AA}$).

	Se	N ₁	N ₂	C ₁	C ₂
x/a	0,457	0,387	0,352	0,217	0,129
y/b	0,360	0,485	0,270	0,525	0,484
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
x/a	0,110	0,181	0,279	0,298	
y/b	0,371	0,300	0,336	0,452	

Les anomalies de la projection $\rho(x, y)$, en particulier les hauteurs différentes des pics analogues, sont dues probablement à l'absorption du cristal et aux effets

Tableau 1. Facteurs atomiques adoptés

$\sin \theta$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Piasélénoi:											
Se	1	0,965	0,890	0,775	0,610	0,515	0,395	0,280	0,180	0,090	0,035
C, N	1	0,955	0,845	0,685	0,510	0,350	0,220	0,130	0,075	0,035	0,015
Piazthiol:											
S	1	0,955	0,855	0,720	0,565	0,405	0,275	0,175	0,105	0,060	0,035
C, N	1	0,950	0,820	0,640	0,450	0,290	0,165	0,090	0,040	0,015	0,010
Benzofurazane:											
C, N, O	1	0,940	0,790	0,585	0,385	0,225	0,115	0,055	0,025	0,010	0,005

d'extinction. Nous n'avons pas essayé de les discuter, comme nous le ferons à propos du piazthiol, car la présence d'un atome lourd nous aurait obligés à faire la correction d'absorption, sûrement importante ($\mu = 76 \text{ cm.}^{-1}$), et d'une valeur assez discutable pour un cristal de forme irrégulière.

Nous avons calculé les coordonnées z par la méthode 'd'essai et erreur', en admettant que la molécule est plane. Nous avons trouvé que l'angle entre le plan de la molécule et le plan $z=0$ est de $29^\circ \pm 4^\circ$.

L'erreur qui affecte cet angle est due à la présence de l'atome de sélénium, qui a un rôle prépondérant dans les valeurs des facteurs de structure calculés, tandis que la position des autres atomes n'a qu'une importance beaucoup moindre. Nous avons déterminé la position correcte de la molécule dans l'espace par analogie avec le piazthiol, qui ne possède pas d'atome lourd, et nous avons pu constater qu'elle est contenue dans le plan (302), à quelques degrés près.

Les valeurs des coordonnées z/c sont affectées d'une erreur probable de $\pm 0,015$ (0,06 Å.):

	Se	N ₁	N ₂	C ₁	C ₂
z/c	0	0,109	0,158	0,362	0,495
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
z/c	0,520	0,416	0,270	0,243	

La Fig. 2 représente les trois projections de la maille élémentaire du piasélénol, avec l'emplacement des éléments de symétrie et des molécules. On a représenté

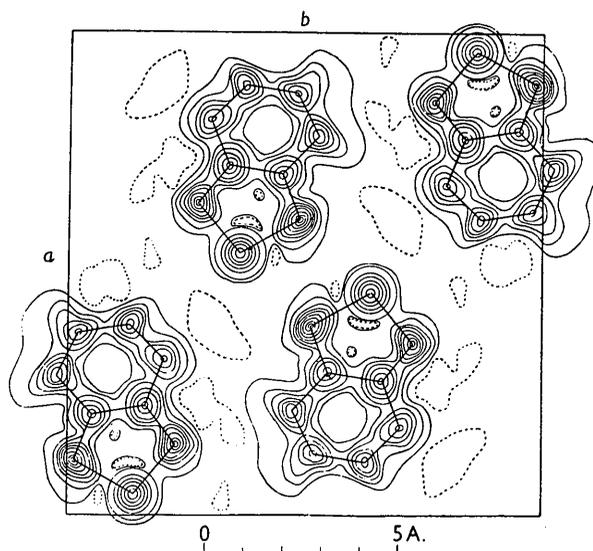


Fig. 1. Projection de la densité électronique $\rho(x, y)$ du piasélénol. La courbe pointillée correspond à 0 e.A.^{-2} . L'équidistance des courbes est 1 e.A.^{-2} , sauf dans la zone du pic de sélénium où l'équidistance est 10 e.A.^{-2} .

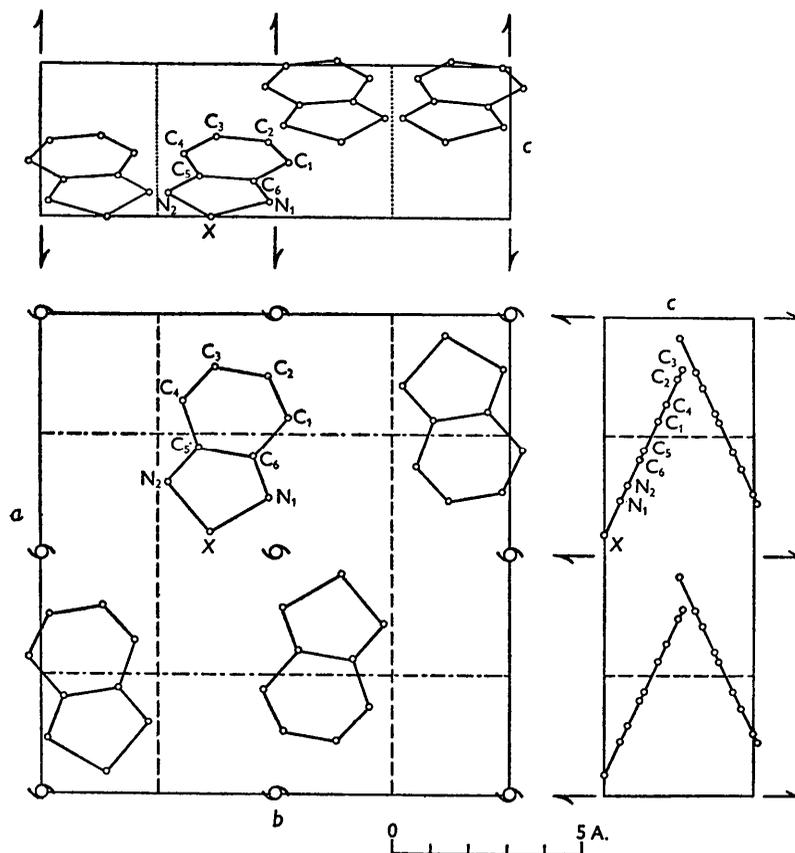


Fig. 2. Projections de la maille élémentaire de piasélénol et piazthiol (X peut être Se ou S).

sur la Fig. 3 la molécule de piasélénol avec ses distances interatomiques et ses angles de valence. Nous estimons l'erreur probable à $\pm 0,04$ A., d'après la précision des calculs et les vérifications que donne la symétrie de la molécule.

Nous avons trouvé pour

$$R (= \Sigma |F_{\text{obs.}} - F_{\text{calc.}}| \div \Sigma |F_{\text{calc.}}|)$$

les valeurs suivantes:

$$\text{Pour } h k 0 \quad R = 0,138,$$

$$\text{Pour } h k 2 \quad R = 0,133.$$

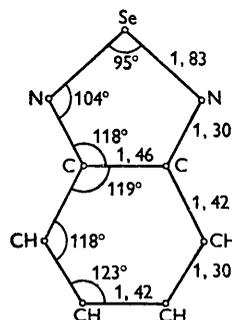


Fig. 3. Dimensions de la molécule de piasélénol.

Piazthiol

Le piazthiol cristallise dans le système orthorhombique, avec:

$$a = 12,60 \pm 0,03, \quad b = 12,15 \pm 0,03, \quad c = 3,85 \pm 0,02 \text{ A.}$$

(parallèle à l'axe de l'aiguille).

La maille élémentaire contient 4 molécules (densité observée: $1,50 \text{ g.cm.}^{-3}$; densité calculée: $1,52 \text{ g.cm.}^{-3}$).

Le piazthiol est isomorphe du piasélénol.

Pour déterminer les signes des $F_{h k 0}$ nous avons supposé en première approximation que les atomes du piazthiol occupent la même position que les atomes du piasélénol, avec substitution du soufre au sélénium.

Une première projection, $\rho(x, y)$, calculée avec ces signes, a légèrement modifié la position des atomes, et par approximations successives nous avons abouti à la projection définitive (Fig. 4).

Pour le piazthiol, comme pour le piasélénol, nous avons supposé que la molécule était plane et symétrique: pour cela il a été nécessaire de déplacer quelques atomes des centres géométriques des pics, mais l'écart a été moins important que dans le cas du piasélénol. Le déplacement maximum a été $0,03$ A., le déplacement moyen $0,01$ A. Sur le tableau suivant sont portées les coordonnées x/a et y/b des atomes. L'erreur moyenne est $\pm 0,0008$ ($0,01$ A.).

	S	N ₁	N ₂	C ₁	C ₂
x/a	0,447	0,390	0,359	0,213	0,125
y/b	0,361	0,476	0,274	0,521	0,482
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
x/a	0,108	0,180	0,279	0,296	
y/b	0,362	0,292	0,333	0,448	

Sur la projection $\rho(x, y)$ du piazthiol (Fig. 4) on remarque des anomalies assez importantes, spécialement dans la hauteur des pics des atomes (en e.A.⁻²):

S	23	N ₁ 8,50	
		N ₂ 7,21	
C ₁	6,90	C ₂ 6,42	C ₅ 6,63

La différence importante de densité électronique entre les pics des atomes correspondant dans la symétrie de la molécule (N₁-N₂; C₁-C₄; C₂-C₃; C₅-C₆) nous a paru particulièrement étrange et nous avons essayé de la justifier.

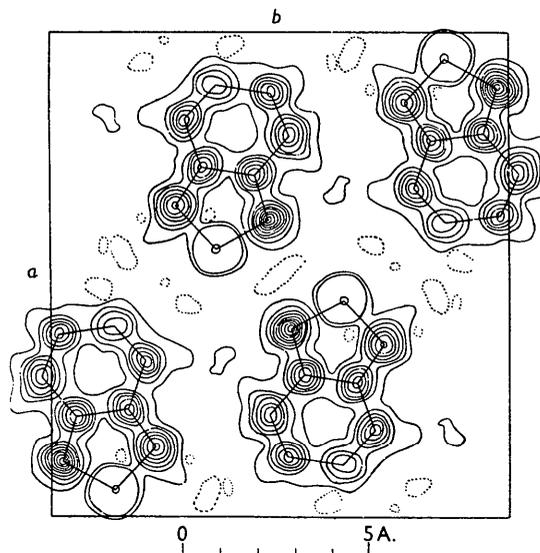


Fig. 4. Projections de la densité électronique $\rho(x, y)$ du piazthiol. La courbe pointillée correspond à 0 e.A.^{-2} . L'équidistance des courbes est 1 e.A.^{-2} . Dans la zone de l'atome de soufre on a tracé seulement les courbes correspondant à 1, 2 et 22 e.A.^{-2} .

Le calcul montre que les effets de coupure de la série de Fourier et des erreurs des $F_{\text{obs.}}$ ne peuvent pas être responsables de ces différences. L'effet d'extinction, au contraire, pourrait être important.

En effet pour les taches les plus intenses, les $F_{\text{calc.}}$ sont beaucoup plus grands que les $F_{\text{obs.}}$: ceci est en accord avec les effets d'extinction qui jouent un rôle d'autant plus important que l'intensité diffractée est plus grande. Nous avons essayé de corriger l'extinction en calculant une série de Fourier $\rho(x, y)$, dans laquelle nous avons substitué les $F_{\text{obs.}}$ par les $F_{\text{calc.}}$ quand $F_{\text{calc.}} > 35$ (neuf taches, au total). L'emplacement des pics ne subit pas de changements sensibles et la densité électronique dans les pics prend les valeurs suivantes:

N ₁ 8	C ₁ 6,9	C ₂ 5,9	C ₅ 6,7
N ₂ 7,25	C ₄ 6,9	C ₃ 5,1	C ₆ 7,3

Les différences des densités électroniques de ces nouveaux pics, après correction de l'extinction, est de

l'ordre de grandeur de l'erreur moyenne calculée, à partir des erreurs expérimentales.

Après cette correction, il reste une différence entre la densité électronique dans les pics C_2 et C_3 et celle des autres atomes de carbone. Cette différence est probablement réelle.

Par la même méthode que celle qui a été décrite à propos du piasélenol, nous avons déterminé la position de la molécule dans la maille. L'absence d'atome lourd a permis une détermination plus correcte que pour le piasélenol, car l'accord entre $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ est plus sensible aux petites variations de position de la molécule. Puis, comme nous l'avons indiqué plus haut, grâce à l'isomorphisme de piasélenol et piazthiol, nous avons pu tenir compte de la position de la molécule du piazthiol pour déterminer la position de la molécule du piasélenol.

La molécule est contenue, à quelques degrés près, dans le plan (302). Le tableau suivant donne les coordonnées z/c des atomes; nous estimons l'erreur $\pm 0,013$ (0,05 Å.).

	S	N ₁	N ₂	C ₁	C ₂
z/c	0	0,087	0,131	0,346	0,479
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
z/c	0,508	0,401	0,253	0,225	

La même Fig. 2 qui représente les trois projections de la maille élémentaire du piasélenol, peut servir pour le piazthiol, car les différences des coordonnées atomiques sont petites. La Fig. 5 représente une molécule de piazthiol, avec les distances interatomiques et les angles de valence déterminés expérimentalement. Nous estimons l'erreur des longueurs des liaisons à $\pm 0,03$ Å.

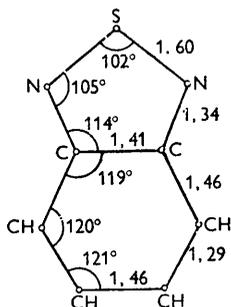


Fig. 5. Dimensions de la molécule de piazthiol.

Nous avons trouvé pour R les valeurs suivantes :

Pour $hk0$ $R = 0,270$.

Pour $hk2$ $R = 0,245$.

Pour $hk0$ après correction de l'extinction $R = 0,215$.

Benzofurazane

Nous avons obtenu des cristaux de benzofurazane par deux méthodes différentes :

(1) Par sublimation se forment des aiguilles fines et très allongées, dont les dimensions transversales peuvent atteindre quelques dixièmes de millimètre.

(2) Par évaporation d'une solution saturée dans l'alcool on obtient des aiguilles dont la forme est irrégulière, et qu'il faut souvent séparer d'une masse polycristalline, pour obtenir un cristal unique.

Les deux types de cristaux ont des facies différents. En nous référant aux axes a , b , c (Fig. 6), les aiguilles formées par l'évaporation d'une solution sont allongées dans la direction c , celles formées par sublimation dans la direction a .

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent l'identité des structures des deux types de cristaux, sauf une anomalie affectant quatre ou cinq taches, qui sera discutée plus loin.

Le benzofurazane cristallise dans le système monoclinique, avec :

$$a = 13,46 \pm 0,03, \quad b = 5,85 \pm 0,02, \quad c = 3,90 \pm 0,02 \text{ Å.}, \\ \beta = 115^\circ 45' \pm 5'.$$

La maille élémentaire contient deux molécules (densité calculée: 1,43 g.cm.⁻³; densité mesurée par flottation: 1,38 g.cm.⁻³).

Le groupe de symétrie est $Pa-C_s^2$. Dans ce groupe, il n'y a pas de centre de symétrie, ni dans l'espace, ni dans les projections. Pour le calcul de la projection de la densité électronique $\rho(x, y)$ il a fallu donc calculer les angles des phases des réflexions F_{hko} .

Pour cela nous avons admis que la molécule a la même forme que celle du piazthiol, et par essais successifs nous sommes arrivés à trouver une position des atomes qui donne une bonne coïncidence entre F_{hko} calculés et observés. D'après cette hypothèse nous avons calculé les angles des phases et une première projection $\rho(x, y)$, d'après laquelle la molécule s'est trouvée légèrement déplacée. Un deuxième calcul des phases et une synthèse de Fourier nous ont donné la projection $\rho(x, y)$ (Fig. 7).

Par des calculs analogues à ceux du piasélenol et du piazthiol nous avons déterminé ensuite les coordonnées z , en partant de l'hypothèse que la molécule est plane et symétrique. Sur le tableau suivant sont portées les coordonnées des atomes :

	O	N ₁	N ₂	C ₁	C ₂
x/a	0,002	0,007	0,089	0,108	0,161
y/b	0,390	0,211	0,487	0,162	-0,017
z/c	-0,003	0,135	-0,142	0,095	0,209
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
x/a	0,274	0,333	0,281	0,166	
y/b	0,006	0,205	0,385	0,365	
z/c	0,102	-0,093	-0,195	-0,099	

L'erreur qui affecte ces coordonnées est plus grande que dans le cas du piasélenol et du piazthiol. En effet, la loi de décroissance de F_{hkl} avec $\sin \theta/\lambda$ croissant est plus rapide que pour le piasélenol et le piazthiol (voir Tableau 1), et en conséquence la projection de la densité électronique est floue, les pics atomiques sont très arrondis et les minima de densité électronique entre les atomes sont peu accentués.

La Fig. 6 représente la maille élémentaire, avec les éléments de symétrie et la position de molécules. La molécule est représentée dans la Fig. 8. L'erreur probable des distances interatomiques est $\pm 0,07$ Å.

Nous avons trouvé pour R les valeurs suivantes:

Pour $hk0$	$R=0,223,$
Pour $hk1$	$R=0,253,$
Pour $hk2$	$R=0,292.$

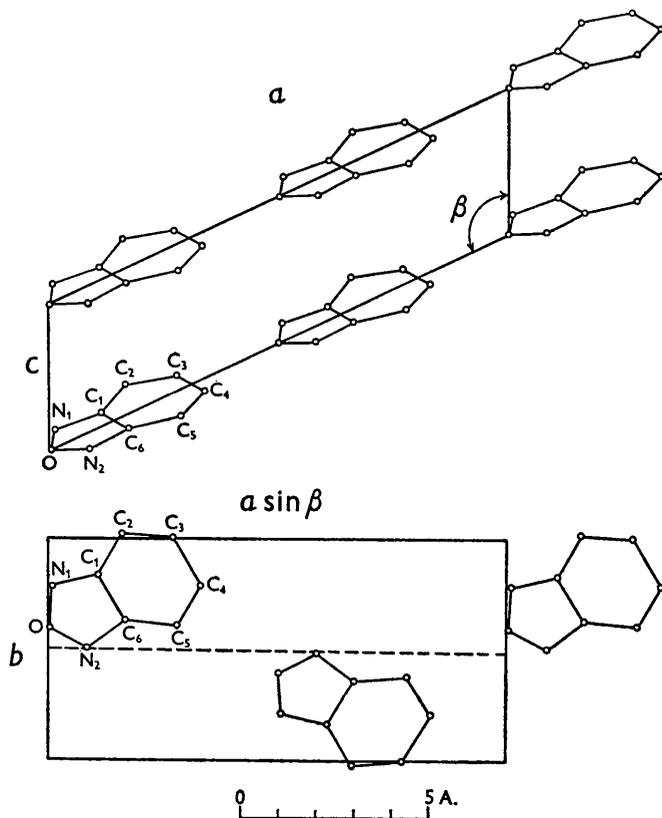


Fig. 6. Projections de la maille élémentaire de benzofurazane.

Anomalie des taches $h01$

Dans les cristaux obtenus par évaporation d'une solution de benzofurazane dans l'alcool, quelques taches de la rangée $h01$ (et de cette rangée seulement) sont différentes des mêmes taches des cristaux obtenus par sublimation. En effet, quelques taches $h01$ ($h=2n+1$), interdites par la symétrie, apparaissent avec une intensité parfois considérable. Pour discuter cette anomalie, et pour essayer de l'expliquer, nous allons décrire le cristal avec d'autres axes. Les valeurs des paramètres a , c , et de l'angle β sont telles que $a \cos \beta = \frac{3}{2}c$ (dans les limites de l'erreur expérimentale), ce qui nous permet de considérer une maille $a' b c$, où $a' = 2a + 3c$, dont les trois translations forment des angles droits entre elles. Cette maille est une maille multiple à face $a' c$ centrée; elle contient 4 molécules, dont les coordonnées sont respectivement:

$$x, y, z; \quad \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} + z; \quad \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z; \\ \frac{3}{4} + x, \bar{y}, \frac{1}{4} + z \text{ (Fig. 9).}$$

Dans le Tableau 2 sont portées les valeurs des $F_{\text{calc.}}$ et $F_{\text{obs.}}$ des taches de la rangée F_{h01} , avec la notation $h'01$ dans la nouvelle maille $a' b c$.

On peut remarquer:

- (1) Quand une tache $F_{h'01}$ 'défendue' apparaît, la tache $F_{\bar{h}'01}$ 'permise' est très intense.
- (2) Les rapports $\phi = \frac{|F_{h'01}| \text{ défendue}}{|F_{\bar{h}'01}| \text{ permise}}$ sont constants

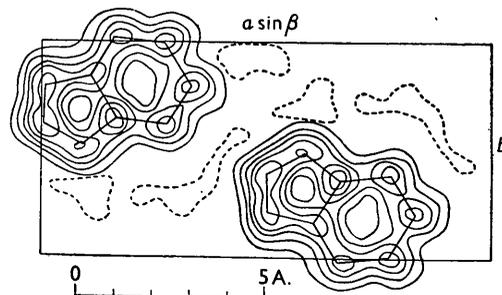


Fig. 7. Projection de la densité électronique $\rho(x, y)$ du benzofurazane. L'équidistance des courbes est 1 e.Å.^{-3} .

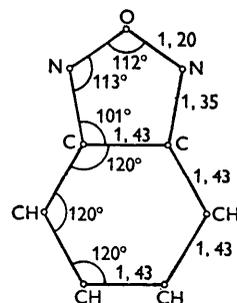


Fig. 8. Dimensions de la molécule de benzofurazane.

pour les taches observées, dans la limite de l'erreur expérimentale.

(3) Le rapport ϕ est indépendant de la température. Nous avons enregistré un diagramme de Weissenberg de la première strate ($l=1$) à -120°C. , et nous n'avons remarqué aucun changement important de ϕ .

(4) L'anomalie s'est reproduite identiquement sur plusieurs cristaux, obtenus au cours de cristallisations différentes.

(5) Les cristaux obtenus par sublimation ne montrent pas l'anomalie en question.

Tableau 2. $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ des taches de la rangée F_{h01}

hkl	$h'kl$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	hkl	$h'kl$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	ϕ
301	301	16	0	001	301	72	110	0,22
401	501	34	57	101	501	7	0	0,21
501	701	< 3	0	201	701	12	27	—
601	901	14	26	301	901	4	0	0,28
701	11.0.1	< 3	0	401	11.0.1	7	11	—
801	13.0.1	17	21	501	13.0.1	< 3	0	—
901	15.0.1	< 3	0	601	15.0.1	15	17	—

Pour expliquer les observations précédentes, on peut supposer qu'il s'agit d'une macle à l'échelle submicroscopique. Pour cela il faut admettre que le cristal est formé par deux types de mailles élémentaires: une (maille (1)) est celle considérée jusqu'à maintenant ($a' b c$), et l'autre (maille (2)) est définie par les mêmes translations $a' b c$, mais la position des molécules est symétrique par rapport au plan $z=0$ de celle de la maille (1) (Fig. 9):

$$x, y, \bar{z}; \frac{1}{4} + x, \bar{y}, \frac{1}{4} - z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z; \frac{3}{4} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} - z.$$

Dans le cas de telle macle:

(1) La position des taches F_{hkl} et $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ des deux éléments de la macle est la même, puisque les translations $a' b c$ sont communes.

(2) Le calcul montre que

$$|F_{hkl}|_{\text{maille (2)}} = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|_{\text{maille (1)}}.$$

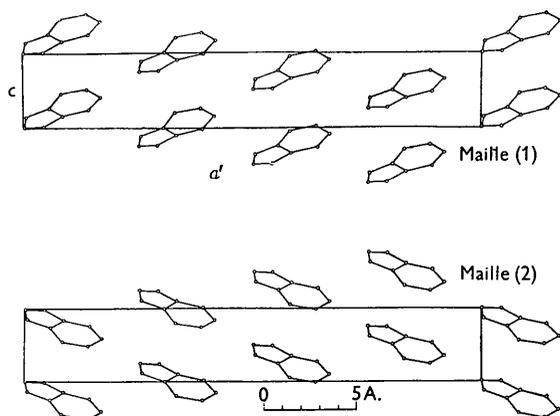


Fig. 9. Disposition des molécules de benzofurazane dans les deux éléments de macle (mailles (1) et (2)). Les deux mailles sont symétriques par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe c .

En conséquence, si l'on admet que le rapport entre le nombre de mailles (1) et (2) est constant, et égal à $1/\phi$, on justifie quantitativement l'intensité observée des taches F_{h01} 'interdites'.

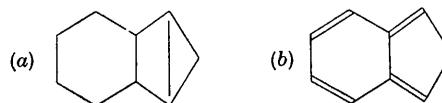
Naturellement l'influence de la macle doit se manifester sur toutes les taches, dont l'intensité sera formée par une partie $1/(1+\phi^2)$ correspondant à un type de maille, et par une partie $\phi^2/(1+\phi^2)$ correspondant à l'autre. Ce changement d'intensité est à la limite de l'erreur expérimentale, et on ne peut pas obtenir de vérification de l'hypothèse de la macle autre que sur la rangée $h01$.

On peut justifier la disposition des molécules de benzofurazane par la valeur du moment dipolaire (4,05 Debyes) supérieur à celui du piaséléno (0,94 D.) et du piazthiol (1,71 D.) (Sutton & Hill, 1948). Dans les cristaux formés par sublimation les dipôles s'ajoutent en chaînes indéfinies, dans le sens de la croissance des aiguilles. Quand, au contraire, les cristaux se forment en milieu liquide, les forces électrostatiques sont probablement réduites par la présence du diélectrique, et les cristaux ont tendance à se développer dans la

direction de l'axe c , presque perpendiculaire à la direction du dipôle. Dans ces conditions, on peut comprendre la formation de la macle.

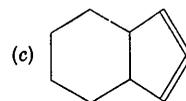
Structure électronique des trois substances

Jusqu'à 1930, approximativement, on donne les deux formules suivantes pour le piaséléno, le piazthiol et le benzofurazane:

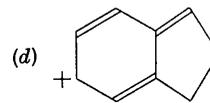


Hammick, Edwardes & Steiner (1931) discutèrent la formule du benzofurazane, et conclurent en adoptant la formule (b) sur la base de considérations purement chimiques. Tappi (1941) reprit le problème de la structure du benzofurazane, par la mesure du moment dipolaire, et ses conclusions sont en accord avec celles de Hammick *et al.*

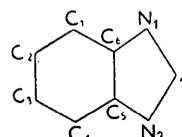
Les conclusions de Sutton & Hill (1948), basées sur une étude des moments dipolaires de piaséléno, piazthiol et benzofurazane, et d'une série de dérivés, sont légèrement différentes de celles de Tappi et de Hammick *et al.* Selon Sutton & Hill, qui adoptent le langage de la mésomérie, la structure (b) est la plus importante, mais il y a une contribution d'autres structures: en particulier



pour le piaséléno et la piazthiol. Dans le benzofurazane, il y a une contribution importante d'états ionisés, de la forme



Nous avons essayé d'interpréter nos résultats, et de les comparer avec ceux que nous venons d'exposer. Nous avons adopté les rapports établis par Pauling (1944) entre le caractère des liaisons chimiques et leur longueur, et les valeurs des longueurs des liaisons données par Pauling même. Dans la discussion suivante nous nous référerons aux atomes des molécules avec la notation suivante:



Nous allons discuter chaque molécule en détail:

Piaséléno

La structure (b) semble être prédominante avec une contribution peu importante de (c). Il n'est néanmoins

pas possible de justifier la longueur des liaisons de l'anneau des carbones par ces seules structures, et probablement il faut admettre une contribution de structures ionisées, dont on peut concevoir un grand nombre, compatibles avec la formule chimique.

Tableau 3. *Distances interatomiques*

	Piasélénol ($\pm 0,04\text{A.}$)	Piazthiol ($\pm 0,03\text{A.}$)	Benzo- furazane ($\pm 0,07\text{A.}$)	A—B (Pauling)	A=B (Pauling)
Se—N	1,83	—	—	1,87	1,67
S—N	—	1,60	—	1,74	1,54
O—N	—	—	1,20	1,36	1,15
C—N	1,30	1,34	1,35	1,47	1,265
C ₁ —C ₆	1,42	1,46	1,43	1,54	1,33
C ₁ —C ₂	1,30	1,29	1,43	—	—
C ₂ —C ₃	1,42	1,46	1,43	—	—
C ₅ —C ₆	1,46	1,41	1,43	—	—

Piazthiol

L'importance des structures (b) et (c) semble être égale. En réalité, les distances C—N et N—S sont très courtes, plus voisines à la double liaison qu'à la simple, et la distance C₁—C₂ est légèrement plus courte que celle correspondant à la double liaison (quoique la différence soit à la limite de l'erreur expérimentale). Ceci amènerait à discuter la contribution de structures ionisées, qui devraient justifier, au même temps, la longueur des liaisons de l'anneau des carbones, et rendre compte de la différence des anneaux des carbones du piazthiol et

du piasélénol. Cette différence a certainement une signification réelle, quoique à la limite des erreurs expérimentales. Probablement la plus faible densité électronique des atomes C₂ et C₃ (voir ci-dessus), par rapport aux autres atomes de carbone, correspond aussi à une anomalie réelle.

Benzofurazane

La valeur des erreurs expérimentales ne permet pas une discussion détaillée de la structure électronique. L'anneau des carbones paraît néanmoins plus régulier que celui du piasélénol et du piazthiol. Toutes les liaisons, d'autre part, ont une longueur intermédiaire entre celles correspondant à la simple et la double liaison.

Bibliographie

- HAMMICK, D. L., EDWARDES, W. A. M. & STEINER, E. R. (1931). *J. Chem. Soc.* p. 3308.
 HINSBERG, O. (1889). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **22**, 2895.
 PAULING, L. (1944). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
 PEYRON, L. (1948). *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 502.
 SUTTON, L. E. & HILL, R. A. W. (1948). Colloque sur *La théorie de la liaison chimique*. Paris.
 TAPPI, G. (1941). *Gazz. chim. ital.* **71**, 111.
 ZINCKE, E. C. T. & SCHWARTZ, P. (1899). *Liebigs Ann.* **307**, 28.

Acta Cryst. (1951). **4**, 200

Malachite: Re-examination of Crystal Structure

BY A. F. WELLS

Imperial Chemical Industries Ltd., Research Laboratories, Hexagon House, Manchester 9, England

(Received 13 July 1950)

The crystal structure of malachite, Cu₂(OH)₂CO₃, has been re-examined in order to check the environment of the copper atoms, one-half of which, according to a previous study, have five nearest neighbours at the apices of a trigonal bipyramid. The cell constants are: $a = 9.48$, $b = 12.03$, $c = 3.21$ A., $\beta = 98 \pm \frac{1}{2}^\circ$. The space group is $P2_1/a$ and there are 4 Cu₂(OH)₂CO₃ in the unit cell. With the revised atomic co-ordinates each of the two types of crystallographically non-equivalent copper atoms has four (coplanar) nearest neighbours and two more at a greater distance completing a distorted octahedral group.

Introduction

The formation of four coplanar (square) bonds by divalent copper atoms has now been established in a number of crystals. In the halogen compounds which have been studied the cupric atom also has two more neighbours, at distances appreciably greater than those expected for normal covalent bonding, completing a distorted octahedral co-ordination group. Examples are: CuCl₂.2H₂O (Harker, 1936), K₂CuCl₄.2H₂O (Chrobak, 1934; Gottfried, 1936), CuBr₂ (Helmholz, 1947),

CuCl₂ (Wells, 1947*a*), CsCuCl₃ (Wells, 1947*b*), and Cu₂(OH)₂Cl (Wells, 1949). In CuO (Tunell, Posnjak & Ksanda, 1935) the cupric atom forms four coplanar bonds (Cu—O = 1.95 A.), but its next nearest neighbours are four Cu at 2.88 A. In this crystal the co-ordination numbers of Cu and O must necessarily be the same, so that the formation of two more (weaker) bonds by Cu would require that O formed 4 + 2 bonds. The inability of O to form six bonds in an essentially covalent crystal is presumably the reason why Cu forms only four bonds