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 apporter 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 ß)

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 threedimensional 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 = 23.20Å, $\beta = 93^{\circ}$. The space group is $P2_1/c$ with 8 molecules in the unit cell. Although the hydrogen atom positions have not be 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 amorcant 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 mm². Ces aiguilles sont très hygroscopiques et ont été enfermées dans des tubes de Lindemann pour l'étude aux RX. Les paramètres sont les suivants:

 $a = 4,14 \pm 0,01$ Å $b = 12,85 \pm 0,02$ $c = 23,20 \pm 0,03$ $\beta = 93^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ Groupe spatial: $P2_1/c$ Densité calculée: 1,38 g cm⁻³ pour Z=8 molécules dans la maille. F(000) = 528

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

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont multipliés pat 10⁵.

	x	У	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}
Cl(1)	0,438	0,518	0,115	6222	344	371	1805	- 334	- 361
Cl(2)	0,308	0,191	0,230	301	940	110	444	- 381	- 249
O(3)	0,682	0,107	0,016	29	284	115	322	944	-150
O(4)	0,943	0,470	0,416	8645	378	112	1475	- 2393	-411
C(5)	0,645	0,204	0,039	421	339	58	537	-1160	-73
C(6)	0,748	0,229	0,095	3624	429	76	329	- 442	15
C(7)	0,708	0,325	0,117	18897	396	124	430	- 305	223
C(8)	0,525	0,400	0,087	4034	416	221	2153	- 5766	- 463
C(9)	0,441	0,271	0,006	4147	497	171	177	1114	58
C(10)	0,400	0,372	0,031	2121	618	154	856	2598	79
C(11)	1,035	0,232	0,331	9525	768	66	-205	- 2 747	367
C(12)	0,960	0,294	0,374	1631	262	99	218	269	- 199
C(13)	1,007	0,402	0,373	2532	398	60	-973	- 63	168
C(14)	1,182	0,446	0,326	1113	655	169	567	1473	- 131
C(15)	1· 2 56	0,378	0,281	15	452	94	203	238	138
C(16)	1,208	0,277	0,285	3320	391	87	- 744	-2581	94

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

L F) FC +- 1, K+ 4, K	L FN FC 24 c* 32 25 c* 17 36 04 -23 27 c* -28 23 c* 63 23 c* 63 23 c* 63 24 c* 63 25 c* 63 25 c* 63 20 c* 541 5.06 541 5.06 541 5.06 541 5.06 541 5.06 541 5.06 -215 5.06 -215 5.07 -216 5.07	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L FN FC L FG FC 11 3* -18 13 186 -197 13 3* -18 13 186 -197 13 3* -11 10 186 -197 14 3. F 10 184 -387 14 3. F 16 19 20 206 3 3* -13 4* -1, C 5 2 42 -73 1 457 51 2 2 6 -13 3* -13 2 2 6 -13 4* -14 2 42 -73 1 457 51 2 4 - 14 -14 2 4 2 -73 4 5 -14 5 3* -14 57 51 2 4 - 14 57 51 2 5 - 14 57 51 3 5 - 14 57 51 5 - 14 5	L FO FC L FO FC L FO FC L FO FC FC L FC FO FC L FC FC I J11 - 2007 I J11	L PO FC 9 0x -76 27 359 378 He -2, Ke 5 1 09 -34 2 05 57 3 447 672 4 63 149 1 09 -24 6 3 149 1 09 -143 6 00 -143 9 -205 -276 1 1 219 205 1 1 219 205	L FO FC L 3 406 337 H- 4 106 -44 5 131 -239 L 4 41 -239 L 5 131 -239 L 4 41 -237 L 8 65 130 - 8 65 130 - 8 2, K 5 1 0 136 -206 H 2 2, K 5 1 1 3 2 2 2 4 2 1 5 5 4 0 136 -216 5 5 6 5 40 228 -140 7 5 40 -216 5 5 6 5 40 -216 7 5 40 -216 7	EQ FC L -3, K* 5 H* 138 -203 3 00 -45 2 210 168 4 -3, K* 6 8 -3, K* 6 8 -321 168 4 -3, K* 6 8 -312 2.10 1.05 132 1.05 1.07 132 1.07 2 77 -42 3
++ C, K, * I 1 24 IC 3 319 -32 3 609 -73 3 617 -32 5 611 740 6 169 -16 1 7 340 -512 8 160 116 11 70 -562 12 70 -76 13 20 -47 14 72 -447 15 U* -47 14 72 -447 15 U* -47 16 60 -51 17 14 72 16 60 -61 17 14 72 18 60 -61 19 162 -17	7 85 81 8 7 101 -107 11 4-2 245 11 4-2 245 11 4-71 -05 13 137 -05 13 137 12 14 128 -107 14 128 -107 14 128 -107 15 157 -138 15 157 -138 21 370 -328 23 101 11- 23 24 53 23 101 11- 24 53 24 53 25 101 11- 25 54 12 25 101 11- 25 54 12 27 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 28 55 29 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 28 55 28 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 27 10 11 28 55 28 10 11 27 10 11 27 10 11 28 55 28 10 11 27 10 11 28 55 28 10 11 27 10 11 27 10 11 28 55 28 10 11 29 10 11 20 10 10 20 10 10 20 10 10 20 10 10 10 20 10 10 10 20 10 10 10 20 10 10 10 2	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	He -1, Ke 2 93 927 He -1, Ke 1 246 -275 4 576 -466 12 60 -75 5 15 13 74 -85 -87 12 203 -721 16 164 17 12 203 -741 16 164 17 12 203 -741 16 262 244 12 203 -741 16 262 244 13 318 -344 17 467 42 242 14 753 -741 16 362 242 144 13 318 -344 17 467 47 15 15 15 16 16 27 15 16 46 46 16 75 -711 16 46 47 15 16 47 46 44 46 <td>11 99 -57 10 246 -247 13 00 11 17 94 14 16 13 00 80 15 240 166 13 00 80 15 240 166 13 00 81 -212 16 16 51 245 14 213 -212 16 1.0 -1.0 10 -1.0 10 -1.0 10 1 04 -5 5 135 -148 213 -10 1 04 -1.2 0 10 -10 10 -10 1 -1.2 10 -11 217 -200 10 217 -201 1 247 -240 11 247 -201 210 -201 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 <td< td=""><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>-3, 6, 7, 4 -3, 6, 7, 7 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 21, -23, 8, 12 -1, 22, 14 3, 6, 21, -2, 36 -1, 22, 14 -2, 16, 21 -2, 16</td></td<></td>	11 99 -57 10 246 -247 13 00 11 17 94 14 16 13 00 80 15 240 166 13 00 80 15 240 166 13 00 81 -212 16 16 51 245 14 213 -212 16 1.0 -1.0 10 -1.0 10 -1.0 10 1 04 -5 5 135 -148 213 -10 1 04 -1.2 0 10 -10 10 -10 1 -1.2 10 -11 217 -200 10 217 -201 1 247 -240 11 247 -201 210 -201 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210 <td< td=""><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>-3, 6, 7, 4 -3, 6, 7, 7 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 21, -23, 8, 12 -1, 22, 14 3, 6, 21, -2, 36 -1, 22, 14 -2, 16, 21 -2, 16</td></td<>	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3, 6, 7, 4 -3, 6, 7, 7 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 2, -363, 8, 21 24, 21, -23, 8, 12 -1, 22, 14 3, 6, 21, -2, 36 -1, 22, 14 -2, 16, 21 -2, 16
1. 1.5 2.22 2.1 2.5 2.5 2.1 2.5 2.5 2.1 2.5 2.5 2.1 2.5 2.1 2.5 4.3 -4.1 2.5 4.3 -4.1 2.5 4.3 -4.1 2.6 0.7 -2.6 3.1 0.8 -2.2 4.7 -0.8 -4.1 2.6 0.7 -2.6 4.7 -0.8 -4.1 2.6 0.8 -2.2 2.6 0.8 -2.2 2.6 0.8 -2.2 2.6 0.8 -2.2 2.6 0.8 -4.1 3.1 0.8 -2.2 4.8 0.8 -2.2 4.8 0.8 -3.1 4.7 1.3 3.3 3.8 7.8 -3.1 4.7 7.4 -3.1 5.10.7 -4.1	25 0 0 103 26 0 10 10 27 0 0 10 -75 1 123 -135 2 641 621 3 641 621 3 641 621 4 123 -135 2 641 621 5 135 -46 5 156 -46 5 156 -46 5 155 -45 6 123 -101 10 264 -220 11 204 125 -126 15 3.46 -126 -126 -126 -126 -126 -126 -126 -12	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
7 173 -66 7 126 -124 4 246 -223 10 7.4 2.7 11 97 98 12 146 79 14 25.1 -214 14 197 98 14 114 -199 14 114 -199 14 114 -199 14 114 -199 14 104 -198 14 104 -198 14 104 -22 10 -20 20 29 57 21 171 -196 22 178 -178 23 107 -216 24 -22 178 -178 24 -22 25 -22 26 -22 26 -22 27 -26 27 -26 27 -26 28 -178 29 -26 20	io 100 -102 17 14 -102 18 114 141 10 100 -142 20 00 314 21 20 -00 33 21 20 -00 33 23 30 -01 23 30 -01 23 30 -00 27 00 44 27 00 46 27 00 46 27 00 46 10 -102 20 -100 10 -102 20 -100 10 -102 20 -100 10 -102 20 -100 20	1 100 -116 2 100 211 100 3 100 311 4 76 4 4 8 93 100 100 4 64 60 2 100 100 4 64 64 9 100 100 100 4 64 64 9 100 -23 4 64 20 7 61 74 7 61 64 20 100<	i i -100 11 70 -110 i 4.01 -100 11 70 -110 i 4.01 -100 11 70 -110 i 4.01 -100 1 500 -111 i 5.01 -100 1 500 -111 10 2.00 -101 1 500 -111 11 3.00 -111 3.00 -111 1 3.00 11 3.00 -111 3.00 -111 3.00 -111 11 3.00 -111 3.00 -111 3.00 -111 11 3.00 -111 -100 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111 -111 2.00 -111 2.00 -111 2.00 -111	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
27 C71 18 J + 25 24 J + 4 1 208 -29(2 39, 384 1 208 -29(2 39, 384 4 J 208 -29(2 39, 384 6 20, -155 6 476 -467 7 711 -722 11 654 675 12 14 8 -129	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21 0* -13 0* 0 <td>iii -i7 iii 250 -i7. iii -i7 iii 250 -i7. iii -i7 iii 250 -i7. iii -i8 -i1 -i4. -i iii -i7 iii 1.07 -i3.07 iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i7.0 -i7.0 -i7.0 iii -i7 -i7.0 -i7.0 -i7.0 iii -i1.0 -i1.0 -i1.0 -i1.0 iii -i1.0 -i1.0 -i1.0 -i1.0</td> <td>0 0° -44 1 131 131 131 135 135 13 13 13 1 135 135 13 13 13 1 136 -203 1 100 -203 1 2 200 1 100 -203 1 2 200 1 100 -203 1 2 200 1 2 200</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>1 141 -171 0 0 05 1 3 135 -174 2 4 221 202 3 5 46 -652 4 7 283 021 3 6 88 -263 7 7 283 103 5 4 288 -263 7 0 0 -744 7 0 0 0 -744 7 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0</td> <td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td>	iii -i7 iii 250 -i7. iii -i7 iii 250 -i7. iii -i7 iii 250 -i7. iii -i8 -i1 -i4. -i iii -i7 iii 1.07 -i3.07 iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i8.0 1.07 -i7. iii -i7 -i7.0 -i7.0 -i7.0 iii -i7 -i7.0 -i7.0 -i7.0 iii -i1.0 -i1.0 -i1.0 -i1.0 iii -i1.0 -i1.0 -i1.0 -i1.0	0 0° -44 1 131 131 131 135 135 13 13 13 1 135 135 13 13 13 1 136 -203 1 100 -203 1 2 200 1 100 -203 1 2 200 1 100 -203 1 2 200 1 2 200	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1 141 -171 0 0 05 1 3 135 -174 2 4 221 202 3 5 46 -652 4 7 283 021 3 6 88 -263 7 7 283 103 5 4 288 -263 7 0 0 -744 7 0 0 0 -744 7 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
13 04 -47 14 84 2 15 120 136 16 240 -212 17 267 -212 18 04 6 19 04 43 20 73 -129 21 04 -44 22 04 12 28 04 31	23 00 -94 24 00 -102 25 127 138 26 122 162 27 0 15 28 00 -38 1409 -382 2 287 280	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 181 192 2 160 -205 3 177 371 3 573 731 4 167 244 4 137 227 5 940 -451 3 110 -141 6 229 -451 3 110 -141 6 229 -451 4 221 214 7 240 -451 8 207 214 7 240 -451 9 47 -132 10 237 181 10 0 40 11 454 395 11 845 945 12 452 29 7 10 -150	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7 86 90 8 71 -73 9 98 238 10 00 -11 11 00 -55 12 307 -8 H= 2, K= 4 1 0 256 256 1 8 217 222	4 nº 53 5 239 323 0 6 403 -495 1 7 0° -182 2 8 408 -422 3 9 301 336 0 0° -173 H= 1 130 -218 2 126 248 5 3 118 -154 1	



Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°).

Les clichés de Weissenberg et Buerger ont été réalisés à basse température en adaptant le dispositif Stoe alimenté de façon continue en azote liquide. Le cristal évoluant sous le faisceau (les taches prenaient une forme allongée) nous avons changé l'échantillon à chaque strate. Ceci a d'ailleurs entraîné des difficultés lors de la mise à l'échelle et limité notre précision.

Détermination de la structure

Nous avons résolu la structure au moyen de la fonction de Patterson. Les projections de Patterson sur les plans (0kl) et (h0l) ont été réalisées au moyen du photosommateur de von Eller.

Les coordonnées y et z des deux atomes de chlore indépendants ont été déterminées à partir de la projection de Patterson (0k1). Une série de Fourier réalisée avec les signes correspondant à la contribution des atomes de chlore a laissé apparaître les cycles benzéniques sur cette projection (0k1). Quelques cycles d'affinement à partir de ces positions nous ont permis de valider cette hypothèse. La 3ème coordonnée des atomes a été recherchée en utilisant d'une part la projection de Patterson (h01) difficile à interpréter du fait de la faible valeur du paramètre a, d'autre part en tenant compte de la géométrie connue de la molécule. L'indice R calculé sur l'ensemble de l'espace enregistré était de 0,33.

L'affinement par moindres carrés était alors entrepris en utilisant le programme NRC 10 mis au point par Ahmed. La pondération appliquée était la suivante:

$$\begin{split} \sqrt[]{w=1} & \text{si} \quad |F_o| < P_1, \\ \sqrt[]{w=\frac{|P_1|}{F_o}} & \text{si} \quad |F_o| > P_1. \end{split}$$

La constante P_1 est choisie de telle sorte que:

$$\frac{P_1^2}{F_{\max}^2} = 0,1 \; .$$

Quelques cycles d'affinement avec des coefficients de température B_i isotropes, indépendants pour chaque atome, ont été suivis de cycles tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique. L'indice de fiabilité:

$$R = \sum ||F_o| - |F_{cal}|| / \sum |F_o|$$



Fig. 2. Ecarts au plan moyen (Å).



Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [100]. Distances intermoléculaires.

est égal à 0,18 pour l'ensemble des 698 réflexions indépendantes observées.

Nous avons alors utilisé un test du programme de Ahmed permettant d'éliminer les reflexions erronées pour lesquelles $|\Delta F|/|F_o| > XFO$. La valeur de XFO a été prise égale à 0,45 (cette valeur est en général trois fois celle du coefficient de reliabilité). Les cycles d'affinement réalisés dans ces conditions ont été faits sur 600 réflexions indépendantes observées et le facteur de reliabilité était alors de 0,12. Les calculs ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 360 du Centre de Calcul du C.N.R.S. à Orsay.

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales des atomes ainsi que les paramètres B_{ij} correspondant aux différents terme. de l'expression:

$$\ln (T) = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl.$$

Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Conformation moléculaire

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés Fig. 1.

$$x+0,400y-0,452z'=3,19$$
 molécule I
 $x-0.175y+0.575z'=7.73$ molécule II.

Le test de Student appliqué avec un seuil de fiabilité de 0,01 nous permet de conclure que les distances interatomiques C-C du cycle benzénique, ainsi que les distances C-O et C-Cl sont pour les deux molécules conformes à celles généralement trouvées dans la littérature.

Les écarts en Å des atomes au plan moyen de chacune des molécules sont donnés Fig. 2. Le test de Pearson en χ^2 permet de conclure à la planéïté des cycles de chaque molécule.

Relations intermoléculaires

Les projections de la structure parallèlement à [100] et [010] sont représentées Figs. 3 et 4.

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 3.



Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à [010].



Fig. 5. Superposition des molécules.

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes

O(3.I)	.O(4.JI)	2.81 Å
$O(3, I' + a) \dots$.O(4.II)	2.78
O(3, I')	.O(4.II)	3.58
O(3. I)	.O(3.I')	3.20
O(3, I)	.O(3, I' + a)	3,91
O(4, II)	.O(4,II')	4,00
$O(3 \mathbf{I}_{a})$	C(0, I)	3.81
O(3, 1-a) .	C(12 II)	3,01
O(3,1)	C(12,11)	3,79
O(3, 1' + a)	C(13, 11)	3,84
O(4 II)	C(5 I)	3,89
O(4, II)	C(5,1)	3,59
O(4 II')	C(6 I)	3,58
O(4 I - a)	C(15 II)	3,65
C(5, 1-a)	C(9,1)	3,54
C(5, 1-a)	C(10, 1)	3,82
C(12.11)	.C(9.1)	3,95
C(12.11)	.C(9.1 + a)	3.66
$C(8, 1) \cdot \dots$.C(6, 1-a)	3,91
Cl(2, II' + b).		3,92
Cl(1, 1'+b).	C(12,II)	3.93
Cl(1, I'+b).	C(11,II)	3,65
C(9, I)	C(6, 1-a)	3,68
C(10, I)	C(6, I - a)	3,66
$Cl(1,I)\cdots$	C(7, I - a)	3,92
C(8, I)	C(7, I - a)	3,63
C(10,I)	C(7,I-a)	3,65
C(10,I)	C(8, I - a)	3,94
C(11,II)	C(16, II - a)	3,57
C(12,II)	C(16, II - a)	3,63
C(12,II)	C(11, II - a)	3,98
Cl(2,II'')	C(6,I)	3,81
Cl(2,II'')	C(7,I)	3,89
Cl(1,1'+b).	C(9,1)	3,95
Cl(1, 1' + b).	C(10,1)	3,75
C(10,1)	C(10.1')	3 70

Les liaisons intermoléculaires sont d'une part des liaisons hydrogène, d'autre part, des liaisons entre molécules superposées, enfin des liaisons de van der Waals.

Liaisons hydrogène

La projection suivant [100] met en évidence les liaisons les plus courtes entre molécules formant un tétramère. Ces liaisons sont des liaisons hydrogène:

Entre un tétramère et le suivant déduit par translation \mathbf{a} (Fig. 4), les liaisons sont plus longues que des liaisons hydrogène:

O'(4)O''(3)	3,58 Å
O'(3)-O''(3)	3,20 Å

On ne peut donc pas parler de l'existence de chaînes suivant la direction \mathbf{a} alors que la forme stable de ce même composé est formée de chaînes de molécules liées par liaisons H suivant l'axe c (Wu, 1968; Perrin & Michel, 1973).

Liaisons entre molécules superposées

Les molécules parallèles se déduisant par la translation \mathbf{a} présentent une équidistance de 3,54 Å pour la molécule I, et 3,57 Å pour la molécule II. Ces molécules font avec le plan (100) des angles respectivement égaux à 31° et 149°. Nous avons représenté sur la Fig. 5 la projection de deux molécules se déduisant par la période $|\mathbf{a}|$ sur le plan moyen de l'une d'elles: pour les deux types de molécules indépendantes, nous constatons un recouvrement assez faible. Suivant la direction [100], nous voyons finalement apparaître une 'pile de tétramères' qui correspond à la croissance du cristal en aiguille allongée suivant l'axe \mathbf{a} .

Liaisons de van der Waals

Les 'piles' de tétramères, décrites ci-dessus sont liées les unes aux autres par des liaisons dont la longueur est inférieure à 4 Å; la Fig. 3 montre que les liaisons se forment entre le chlore d'une molécule et les carbones du cycle benzénique de l'autre [le chlore Cl(1)de la molécule I est ainsi lié aux carbones C(11) et C(12) de la molécule II; le chlore Cl(2) de la molécule II est lié aux carbones C(6) et C(7) de la molécule II est lié aux carbones C(6) et C(7) de la molécule I]. Il apparaît alors que les différentes 'piles' sont disposées suivant un réseau presque hexagonal ce qui explique d'ailleurs le faciès du cristal.

Morphologie du cristal

Le cristal de la variété β du *p*-chlorophénol a la forme d'une aiguille allongée suivant la direction **a**. Des mesures goniométriques ont montré l'existence de 6 faces parallèles à cette direction. L'indexation de ces faces est la suivante: {001} et {001}, {011} et {011}, {011} et {011}. Les normales aux faces {011} et {011} font un angle de 61°01' avec la normale à la face {001} tandis qu'entre les normales aux faces {011} et {011} l'angle est de 58°. Les mêmes angles, calculés à partir des données cristallographiques, ont pour valeur respectivement 60° 59' et 58°02'.

La faible périodicité de la structure dans la direction [100] correspond aux liaisons les plus fortes et explique de suite la croissance du cristal en aiguille.

Les 'piles de tétramères' dont les centres se projettent en (0,0) et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ sur le plan *Oyz* sont liées entre elles par des liaisons assez fortes qui peuvent être sché-



Fig. 6. Liaisons et morphologie.

matisées en e, f et g sur la Fig. 6. Lorsque la liaison e manifeste, liant les 'piles' suivant \overrightarrow{Oy} , la face {001} se développe. De la même façon les liaisons f et g entraînent respectivement la croissance des faces {011} et {011} les trois liaisons étant de force comparable, il en est de même pour le développement des faces du cristal.

La comparaison de cette structure avec celle de la forme α montre qu'elles sont très différentes: on ne voit pas apparaître un mouvement simple des molécules pouvant expliquer la formation de la forme stable (α) à partir de la forme métastable (β). Par contre, l'arrangement des molécules de la forme β décrite ci-dessus et celui du *p*-crésol C₆H₅OCH₃ (Bois, 1966, 1970) sont identiques; cet arrangement du *p*-crésol, qui semble correspondre à une forme stable, nous suggère que l'empilement des atomes de chlore distants l'un de l'autre de 4,14 Å est une des causes de l'instabilité du *p*-chlorophénol β . Cette instabilité ne semble pas exister lorsque l'on superpose des groupes CH₃ dans une structure identique (cas du *p*-crésol).

La forme stable (α) du *p*-chlorophénol ne laisse pas apparaître de superposition de chlores; au contraire les molécules liées par centre de symétrie montrent un voisinage chlore-oxygène. L'étude du polymorphisme de ces composés est poursuivie au moyen d'autres méthodes afin d'établir si, comme le pensent certains auteurs, les défauts jouent un rôle important dans cette transformation polymorphique.

Références

BOIS, C. (1966). Bull. Soc. Chim. Fr. pp. 4016–4021. BOIS, C. (1970). Acta Cryst. B26, 2086–2092. PERRIN, M. (1968). C. R. Acad. Sci. Paris, 267, 1225–1226. PERRIN, M. & MICHEL, P. (1973). Acta Cryst. B29, 253–258. WU, V. Y. (1968). Z. Kristallogr. 126, 66–75.

Acta Cryst. (1973). B29, 263

Structure Cristalline et Moléculaire du Diphényl-2,2 Sila-2 Indane

PAR J. P. VIDAL ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34060-Montpellier Cedex, France

(Reçu le 19 septembre 1972, accepté le 9 octobre 1972)

The crystal structure of 2,2-diphenyl-2-silaindane, $C_{20}H_{18}Si$, has been determined from single-crystal X-ray intensity data collected with an automated diffractometer using Cu K α radiation. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with cell dimensions $a=8\cdot379$, $b=24\cdot542$, $c=7\cdot938$ Å and $\beta=98\cdot00^{\circ}$. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations, including anisotropic thermal parameters. The final R value is 0.037 for 1354 reflexions.

La synthèse et l'étude chimique du diphényl-2,2 sila-2 indane ont été effectuées dans le laboratoire de M le Professeur Corriu.

L'étude cristallographique de ce composé a été entreprise en vue de déterminer la conformation précise de la molécule et la stéréochimie du silicium. Cette étude rentre dans le cadre de la détermination des structures d'un ensemble de composés organo-siliciés cycliques.

Partie expérimentale

Le diphényl-2,2 sila-2 indane est purifié par recristallisation lente dans l'hexane. Les cristaux sont essentiellement prismatiques et allongés suivant c. Le cristal utilisé était un parallélépipède ayant pour dimensions: 0,53 mm (parallèlement à c), 0,12 mm (a*) et 0,16 mm(b).

Les valeurs des paramètres ont été précisées par affinement des moindres carrés, en utilisant les angles de diffraction de 63 réflexions mesurés avec précision

sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius du laboratoire.

Données cristallographiques

$a = 8,379 \pm 0,004 \text{ Å}$	$\beta = 98,00 \pm 0,05^{\circ}$
$b = 24,542 \pm 0,006$	$V = 1613 \text{ Å}^3$
$r = 7,938 \pm 0,004$	Z=4.

Coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement Cu $K\alpha$,

$$u_l = 11,56 \text{ cm}^{-1}$$
.

Groupe spatial $P2_1/c$ (d'après les extinctions systématiques). Densité mesurée $1,18 \pm 0,02$ g cm⁻³.

Densité calculée $1,18 \pm 0,02$ g chi Densité calculée 1,17.

Enregistrement des intensités

Le cristal utilisé était monté suivant c. 2709 réflexions indépendantes (sin $\theta/\lambda < 0.6$) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Enraf-Nonius.