

SHORT COMMUNICATION

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1980). B36, 1984–1985

Phase stable du nitrate d'argent à température et pression ordinaires – différence entre la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge et Raman. Par PAULETTE MEYER, *Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Université Paris Sud, Bâtiment 510, Centre d'Orsay, 91405 Orsay CEDEX, France* et ALEXANDRE RIMSKY, *Laboratoire Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX, France*

(Reçu le 15 mai 1979, accepté le 1 avril 1980)

Abstract

The structure of AgNO_3 reported by Meyer, Rimsky & Chevalier [*Acta Cryst.* (1978), B34, 1457–1462] belongs to the space group $P2_12_12_1$. Brooker [*Acta Cryst.* (1979), B35, 1538–1539], from spectroscopic studies, contested the absence of a centre of symmetry and the fact that it is a 'perfect crystal'. These properties are re-examined and it is obvious that the results of Brooker are unable to disprove these results.

Brooker (1979) conteste deux propriétés fondamentales apparaissant dans la structure du nitrate d'argent déterminée par Meyer, Rimsky & Chevalier (1978), qui seraient contraires à ses observations spectroscopiques infrarouge et Raman.

I. Problème du centre de symétrie

Brooker affirme l'existence d'un centre de symétrie, ce qui serait incompatible avec le groupe $P2_12_12_1$, mais conforme au groupe $Pbca$ donné par Lindley & Woodward (1966).

Nous notons tout d'abord que la présence ou l'absence d'un centre de symétrie peut être mise en évidence par des études cristallographiques simples et traditionnelles. Ces méthodes sont irréfutables et ont été utilisées par les cristallographes, avant même la découverte des rayons X. Comme nous l'avons indiqué (Meyer, Rimsky & Chevalier, 1978), l'étude de la morphologie permet de déterminer la classe du cristal et, parallèlement, les figures de corrosion, par leur symétrie, permettent – lorsque le cristal ne présente pas une morphologie suffisamment développée pour déterminer la classe cristalline – de mettre en évidence la présence ou l'absence des éléments de symétrie restés indéterminés par la morphologie.

Scacchi (1855a) a montré (Figs. 1 et 2), par des études de morphologie et de figures de corrosion, que AgNO_3 ne présente pas de centre de symétrie. Ces résultats ont été retrouvés par Groth (1908a, 1921) et de nombreux auteurs auxquels il se réfère. La classe 222 a été confirmée par Zachariasen (1928) et Niggli (1959).

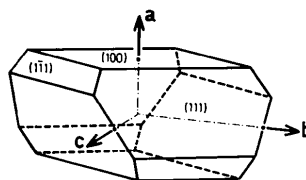


Fig. 1. Morphologie d'un cristal de AgNO_3 mettant en évidence la classe 222 (Scacchi, 1855a).

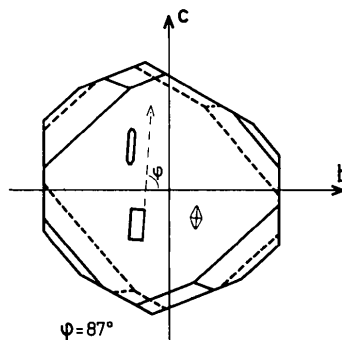


Fig. 2. Figures de corrosion obtenues sur la face (100) de AgNO_3 , confirmant l'absence de miroirs (Scacchi, 1855a).

Donc, contrairement à ce que suppose Brooker, le problème n'est pas de savoir laquelle des deux méthodes (diffraction des rayons X ou spectroscopie infrarouge et Raman) est la plus apte à déterminer la présence ou l'absence d'un centre de symétrie.

Ceci nous donne l'occasion de signaler que les autres composés que Brooker prétend également centrés, ont aussi été déterminés comme non centrés par des études cristallographiques. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ont été décrits comme appartenant à la classe 23, ce qui est en particulier conforme à la structure de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Birnstock, 1967), contestée par Brooker. La morphologie de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a été décrite par Scacchi (1855b) et par Wulff (1880), illustrée par la Fig. 3. Nous citerons en référence aux nombreux travaux relatifs à ce sujet, ceux de Wulff (1880) et une synthèse de nombreuses études reportées et reprises par Groth (1908b) dans son traité de cristalchimie.

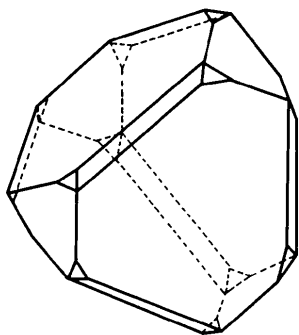


Fig. 3. Morphologie d'un cristal de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ caractérisant de façon indiscutable la classe 23 (Scacchi, 1855*b*; Wulff, 1880).

Pour revenir au nitrate d'argent, il est important de remarquer que les deux atomes indépendants de chaque élément sont dans des positions presque symétriques, et il serait peut-être bon d'examiner de plus près, s'il est possible, par des méthodes spectroscopiques, de mettre en évidence un écart aussi faible entre les positions réelles des deux atomes indépendants et celles de deux atomes qui seraient liés par un centre de symétrie.

Remarquons encore que, dans le cas où subsisterait une ambiguïté, contrairement à l'affirmation de Brooker, les rayons X permettent de résoudre ce problème. Il suffit d'utiliser une longueur d'onde appropriée, permettant de mettre en évidence les effets de dispersion anormale.

II. Problème du 'cristal parfait'

Brooker affirme que le cristal parfait n'existe pas. Ceci est 'philosophiquement' valable, car, en effet, comme le dit Brooker, on ne peut affirmer que la symétrie bilatérale du corps humain soit réelle. Cependant, la notion de cristal parfait n'est pas une notion de symétrie mais de perfection dans la périodicité du cristal, qui a été mise en évidence par une étude de topographie aux rayons X. Ceci implique à la propagation des rayons X des conditions particulières qui justifient l'utilisation de la théorie dynamique.

D'autres questions de détail peuvent être évoquées. Par exemple, la rotation des plans des groupements NO_3 (Gibbons & Trotter, 1971) invoquée par Brooker. Nous

pensons que de telles affirmations, basées sur le seul critère des résultats d'affinement des paramètres thermiques de N et O sont, pour le moins, audacieuses. De plus, une correction d'extinction appropriée à l'état du cristal est nécessaire pour être assuré d'une bonne estimation des paramètres thermiques des atomes légers, qui nécessite une valeur très précise des harmoniques de basse fréquence, c'est-à-dire des facteurs de structure correspondant aux faibles valeurs de $\sin \theta/\lambda$.

Par ailleurs, nous tenons à signaler que les méthodes d'affinement par moindres carrés peuvent, dans certains cas, permettre d'affiner aisément des hypothèses non conformes à la réalité. Ces méthodes d'affinement ne sont applicables que lorsqu'on est assuré que le modèle est cohérent avec les informations provenant d'autres méthodes (morphologie, topographies, etc.), ce qui a été effectué dans notre travail.

Nous estimons que chaque méthode a ses possibilités et ses limites. Les études spectroscopiques semblent, dans ce cas, ne pas être assez fines pour déterminer la présence d'un centre de symétrie et totalement inadaptées à mettre en évidence l'état parfait du cristal.

Références

- BIRSTOCK, R. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 310–334.
 BROOKER, M. H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1538–1539.
 GIBBONS, C. S. & TROTTER, J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2058–2062.
 GROTH, P. (1908*a*). *Chemische Kristallographie*, Tome II, pp. 73–74. Leipzig: Engelmann.
 GROTH, P. (1908*b*). *Chemische Kristallographie*, Tome II, pp. 104–108. Leipzig: Engelmann.
 GROTH, P. (1921). *Elemente der Physikalischen und Chemischen Kristallographie*. Munich: Oldenbourg.
 LINDLEY, P. F. & WOODWARD, P. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 123–126.
 MEYER, P., RIMSKY, A. & CHEVALIER, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1457–1462.
 NIGGLI, A. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 269–282.
 SCACCHI, A. (1855*a*). *Nuovo Cimento*, **1**, 169.
 SCACCHI, A. (1855*b*). *Nuovo Cimento*, **1**, 170.
 WULFF, L. (1880). *Z. Kristallogr.* **4**, 126–139.
 ZACHARIASEN, W. (1928). *Untersuchung über der Kristallstrukturen von Sesquioxides und Verbindungen ABO_3* , partie 4. Oslo: Skrifter.

Book Review

Works intended for notice in this column should be sent direct to the Book-Review Editor (J. H. Robertson, School of Chemistry, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England). As far as practicable books will be reviewed in a country different from that of publication.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1985–1986

Atlas of the three-dimensional structure of drugs. By J. P. TOLLENAERE, H. MOEREELS and L. A. RAYMAEKERS. Pp. xii + 321. Amsterdam: Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1979. Price: US \$62.25, Dfl 145.00.

The stated objective of this atlas is to present crystallographic information on biologically important molecules in a

way which is readily digested by medicinal chemists and which will allow the ready comparison of molecules belonging to the same pharmacological class. It attempts to do this by representing a single molecule of each compound by a three-dimensional drawing, using lines for bonds and small circles to represent atoms, the coordinates of which are taken from crystallographic data. The particular orientation of representation is chosen to illustrate the key features of each molecule; compounds in a similar pharmacological class are depicted with similar spatial orientations. Heteroatoms are emphasized by a colouring code with, for example,