

- DECKER, H. C. J. DE & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 153.
- KETELAAR, J. A. A., DIJKHOFF, K., SANTEN, J. H. VAN, 'T HART, W. H. & WIJMEGA, H. G. (1937). Unpublished investigation.
- MACGILLAVRY, C. H., HOOGSCHAGEN, G. & SIXMA, F. L. J. (1948). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **67**, 869.
- MACGILLAVRY, C. H., NIJLAND, L. M. & DE DECKER, H. C. J. (1949). *Nature, Lond.*, **164**, 448.
- PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell: University Press.
- PAULING, L. & SHEERMAN, J. (1937). *Z. Krystallogr.* **96**, 481.
- ROMERS, C. (1948). Thesis, Amsterdam.
- ROMERS, C., MACGILLAVRY, C. H. & KETELAAR, J. A. A. (1949). *Nature, Lond.*, **164**, 960.
- WARSCHAUER, F. (1903). *Z. anorg. Chem.* **36**, 137.
- WELLS, A. F. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 55.
- WEST, J. (1930). *Z. Krystallogr.* **74**, 306.
- WESTRIK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 794.

Acta Cryst. (1951). **4**, 120

Structure Cristalline de l'Acide Nitrique Anhydre

PAR V. LUZZATI

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

(Reçu le 3 janvier 1950; revu le 21 mars 1950)

Anhydrous HNO_3 crystallizes at -41.6°C . Bouttier's method has been used for the preparation and the transport of the crystals, and Weissenberg diagrams of several layer lines have been obtained, using rotation about the three crystallographic axes. The unit cell is given by the three orthogonal translations $a = 16.23$, $b = 8.57$, $c = 6.31\text{Å}$, and contains 16 molecules NHO_3 . The group of symmetry is $P2_1/a-C_{2h}^6$ in the monoclinic system, with $\beta = 90^\circ$. The crystals obtained showed submicroscopic twinning. The atomic parameters were obtained from three projections of the electron density.

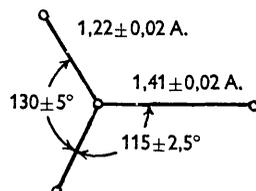
Continuous streaks are observed along some lines in the reciprocal lattice. An interpretation of these in terms of a certain disorder in the structure is suggested.

Introduction

Ce travail forme partie d'une étude entreprise dans ce laboratoire sur la structure cristalline de l'acide nitrique et de quelques composés similaires. Une première structure, celle de N_2O_5 , a été déterminée par Grison, Eriks & de Vries (1950); d'autre part nous même nous occupons des $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Luzzati, 1950).

La structure de la molécule de HNO_3 a fait l'objet de plusieurs études. Par l'interprétation des spectres Raman de HNO_3 anhydre liquide, Chedin (1939) a déterminé que la molécule possède la symétrie mm .

Maxwell & Mosley (1940) ont déterminé la structure de la molécule de HNO_3 gazeux par la diffraction d'électrons, et ont proposé la forme suivante:



Bauer & Magat (1944), considérant des modèles électrostatiques, et par des calculs d'énergie potentielle, ont discuté les associations possibles des molécules HNO_3 dans le cristal, et ils ont conclu que chaque molécule doit être entourée par plusieurs molécules

voisines, trois au minimum, et qu'il n'y a pas formation de dimères, comme Dalmon & Freymann l'avaient suggéré (1940).

L'intérêt de la détermination de la structure cristalline de l'acide nitrique nous a paru certain, spécialement si l'étude pouvait être étendue aux hydrates et à quelques composés similaires.

La collaboration avec M. L. Bouttier nous a permis d'utiliser l'appareil qu'il a fabriqué pour la production de cristaux à basse température (Bouttier, 1949), et avec lui nous avons mis au point une technique pour la manipulation des cristaux.

Partie expérimentale

L'acide nitrique anhydre cristallise à $-41,6^\circ\text{C}$. Nous avons utilisé toujours des cristaux uniques, de préférence avec des formes régulières, dont le volume était $2-3\text{mm}^3$ au maximum. Les cristaux qui adhèrent sur un fil d'aluminium croissent rarement en conservant des faces et des arêtes bien définies, et très souvent il a fallu effectuer le réglage des cristaux au moyen des rayons X. Nous avons réglé les cristaux et nous les avons conservés dans la chambre de Weissenberg sous un jet d'air froid et sec, provenant de l'évaporation d'air liquide.

Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg des trois équateurs et de plusieurs strates. Les conditions expérimentales étaient telles qu'en deux

heures approximativement on obtenait un bon diagramme de Weissenberg, avec un angle de rotation de 180° . La mesure des paramètres a été effectuée en superposant sur les clichés de Weissenberg le diagramme de diffraction d'un fil d'aluminium. Nous avons mesuré l'intensité des taches par la méthode des films superposés par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité. Les calculs des synthèses de Fourier et des facteurs de structure ont été effectués par la méthode des cartes perforées, sur des machines Bull, grâce à la complaisance du Centre Mécanographique de l'Armée.

Aspect des diagrammes de diffraction

Les clichés de Weissenberg de l'acide nitrique sont formés par un système de taches discrètes et par des traînées qui suivent les rangées $k = \text{constante}$. Ces traînées existent seulement pour les rangées $k \neq 3n$. La Fig. 1 représente schématiquement une zone l quelconque du réseau réciproque. Pour l'ensemble des réflexions, taches discrètes et traînées, on a

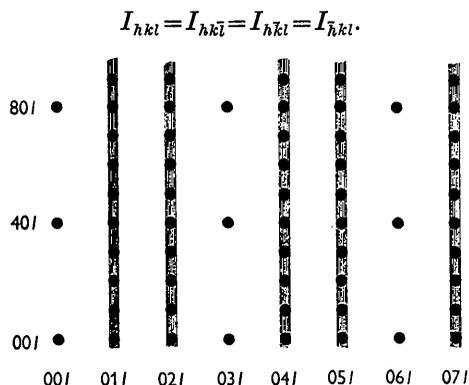


Fig. 1. Aspect schématique d'une zone l quelconque de l'espace réciproque. On remarque la superposition des taches et des traînées, l'absence des traînées sur les rangées $k = 3n$, et l'absence des taches dont $k = 3n$ et $h \neq 4m$.

Les taches discrètes correspondent à un réseau orthogonal du cristal, dont les translations élémentaires sont:

$$a = 16,23 \pm 0,05, \quad b = 8,57 \pm 0,03, \quad c = 6,31 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Nous décrirons d'abord la détermination de la structure cristalline qui produit les taches discrètes, et nous nous occuperons plus loin de l'interprétation des traînées.

Maille élémentaire

D'après une estimation approximative de la densité, nous avons déduit que 16 molécules HNO_3 sont contenues dans la maille aux arêtes a, b, c (densité calculée, $d = 1,895 \text{ g.cm.}^{-3}$; densité du liquide à 20°C , $d = 1,502 \text{ g.cm.}^{-3}$).

Les clichés de Weissenberg des équateurs et des strates indiquent qu'il existe les réflexions suivantes:

$$\left. \begin{array}{l} hkl \text{ tous les ordres,} \\ h0l \text{ seulement pour } h = 2n, \\ 0k0 \text{ seulement pour } k = 2n, \\ 00l \text{ seulement pour } l = 2n. \end{array} \right\} \quad (1)$$

L'ensemble d'extinctions n'est pas cohérent, et on ne peut en déduire sans ambiguïté à quel groupe de symétrie appartient le cristal.

Renseignements préliminaires sur la structure

En plus des réflexions systématiques mentionnées, on observe que, dans les strates $k = 3m$, seulement les taches dont $h = 4n$ ont une intensité appréciable (Fig. 1). En particulier sur l'équateur $k = 0$, on a seulement les taches F_{h0l} dont $h = 4n$, sauf deux ou trois taches à peine visibles (voir Tableau 2), ce qui indique que la projection $x, 0, z$ a une période $\frac{1}{4}a$ (en première approximation): nous avons commencé par étudier la structure de cette projection $\frac{1}{4}a, c$.

Sur l'équateur $k = 0$ on observe:

$$F_{H00} \text{ seulement pour } H = 2n,$$

$$F_{00l} \text{ seulement pour } l = 2n,$$

(où $H = 4h$).

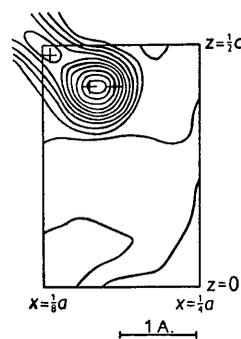


Fig. 2. Projection de la densité électronique $\rho(x, z)$. Les courbes d'égale densité électronique sont espacées de $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$. La première courbe correspond à $0 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$. On a indiqué l'emplacement des atomes correspondant à la pseudo-maille $\frac{1}{4}a, b, c$.

On peut expliquer ces extinctions par l'existence d'éléments de symétrie, définissant les quatre positions correspondantes ($X = \frac{1}{4}x$).

$$\left. \begin{array}{l} X, \quad z; \\ \bar{X}, \quad \bar{z}; \\ \frac{1}{2} - X, \quad \frac{1}{2} + z; \\ \frac{1}{2} + X, \quad \frac{1}{2} - z. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Cette projection $X, 0, z$ possède un centre de symétrie.

Nous avons calculé la projection de Patterson $P(X, z)$, qui montre que tous les atomes se superposent, sur $X, 0, z$, du moins grossièrement.

Avec cette hypothèse, nous avons calculé les signes des F_{H0l} , et une première série de Fourier. En supposant ensuite que les atomes ne se superposent pas exactement (Fig. 2), nous avons cherché la position qui donne le meilleur accord entre les F calculés et observés. Sur la Fig. 2 sont portés les résultats de la synthèse de Fourier et l'emplacement des atomes.

Cette première analyse, complétée par des considérations stéréochimiques, indique que les molécules se groupent autour des axes binaires hélicoïdaux et

que l'on peut distinguer deux familles différentes de molécules (Fig. 3):

- (a) celles groupées autour de l'axe 1 (famille M),
- (b) celles groupées autour de l'axe 2 (famille N).

En considérant maintenant les extinctions qui apparaissent sur les strates $k=3m$ on peut déterminer quelques relations reliant les molécules des familles M et N . Pour les taches $k=3m$ on a:

$$F_{0kl} \text{ seulement pour } k+l=2n+1,$$

$$F_{Hk0} \text{ seulement pour } H+k=2n.$$

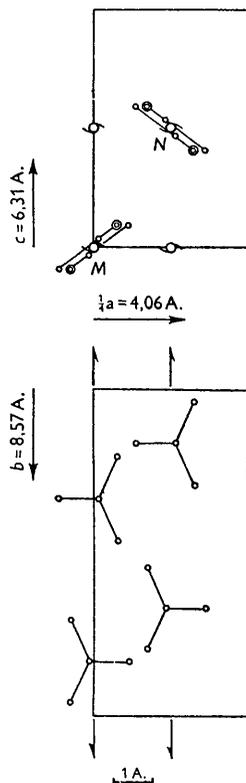


Fig. 3. Représentation de la pseudo maille $\frac{1}{2}a, b, c$, avec une des positions possibles des molécules.

Ces extinctions, avec les axes binaires hélicoïdaux de la Fig. 3 indiquent qu'à chaque atome X, y, z d'une famille, correspond un atome de l'autre famille, situé en $\frac{1}{2} - X, y + \frac{1}{2} + r, z + \frac{1}{2}$. (Puisque on a utilisé seulement les taches dont $k=3m$, ces coordonnées sont déterminées à r près, r étant égal à 0, $+\frac{1}{3}$, ou $+\frac{2}{3}$.) En conséquence le passage des molécules d'une famille à celles de l'autre famille s'effectue par l'opération d'un plan miroir perpendiculaire à a , avec glissement $\frac{1}{2}c$, plus un déplacement arbitraire, qui peut avoir les trois valeurs $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{3}b$, $\frac{2}{3}b$.

On peut discuter maintenant la configuration de la maille entière a, b, c . Ayant décrit jusqu'ici la structure d'un quart de maille $\frac{1}{2}a, b, c$ avec les taches $k=3m$, et puisque sur les strates $k=3m$ on a seulement les taches dont $h=4n$ (en première approximation), pour chaque atome dont on définit les coordonnées x, y, z dans un

quart de maille $\frac{1}{2}a, b, c$ (Fig. 3), il y en a trois autres dans les autres quarts de la maille entière, dont les coordonnées sont:

$$\left. \begin{aligned} x + \frac{1}{2}, y + p, z; \\ x + \frac{1}{2}, y + q, z; \\ x + \frac{3}{2}, y + r, z; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(p, q, r sont trois nombres indépendants, et peuvent être 0, $\frac{1}{3}$ ou $\frac{2}{3}$).

En tenant compte de (3), et de la configuration d'un quart de maille (Fig. 3), on peut déduire, en première approximation, la manière dont le cristal est formé.

En partant d'une molécule quelconque, on obtient la position des molécules de la même famille par les déplacements:

$$\frac{1}{2}n\mathbf{a} + \frac{1}{3}\alpha_n\mathbf{b}. \quad (4)$$

De même, l'on passe d'une des molécules de l'autre famille aux suivantes, par la translation

$$\frac{1}{2}n\mathbf{a} + \frac{1}{3}\beta_n\mathbf{b} \quad (5)$$

(n entier, α_n et $\beta_n = 0, +1$ ou 2).

Cette suite doit être périodique, avec une période $n=4$. En conséquence, ayant choisi la configuration d'une fraction de maille, $\frac{1}{2}a, b, c$, en accord avec ce qu'on a établi ci-dessus, la structure de la grande maille a, b, c , est déterminée par les valeurs de α_n et β_n . Cette structure doit conserver la projection $X, 0, z$ (Fig. 3), avec la période $\frac{1}{2}a$.

Groupe de symétrie

Nous sommes maintenant en mesure de discuter le groupe de symétrie du cristal. Nous allons démontrer qu'il est impossible de trouver un groupe de symétrie orthorhombique, sans entrer en contradiction avec les résultats établis ci-dessus.

Le système orthorhombique est caractérisé par deux groupes possibles d'éléments de symétrie:

- (1) deux (ou trois) plans: Classes C_{2v} ou D_{2h} ;
- (2) trois axes binaires: Classe D_2 .

L'existence de $F(h0l)$ seulement pour $h=2n$ (voir (1)) montre l'existence d'un plan miroir $y=y_0$, avec glissement $\frac{1}{2}a$. Pour avoir un groupe appartenant à la classe C_{2v} , il devrait exister un plan miroir parallèle à b . La projection $x, 0, y$ (Fig. 3) exclut la possibilité d'un miroir vrai. Elle admettrait par contre un plan miroir $x=x_0$, avec glissement $\frac{1}{2}(b+c)$ ou $\frac{1}{2}c$. Dans le premier cas on aurait $F(0kl)$ seulement pour $k+l=2n$, dans le deuxième cas seulement pour $l=2n$: or, les taches $F(0kl)$ ne présentent pas d'extinction systématique. Donc le cristal ne peut pas appartenir à la classe C_{2v} , ni *a fortiori* à la classe D_{2h} .

Pour appartenir à la classe D_2 , la maille cristalline devrait posséder trois familles d'axes binaires, perpendiculaires entre eux. Une famille d'axes parallèle à b , et une autre parallèle à c seraient compatibles avec la projection $x, 0, z$ (Fig. 3), mais cette même projection exclut l'existence d'axes binaires, vrais ou hélicoïdaux, parallèles à a . Donc le cristal ne peut pas appartenir à la classe D_2 .

Il faut alors admettre que le cristal appartient à un groupe ayant une symétrie inférieure. Le plan miroir $y=y_0$, avec glissement $\frac{1}{2}\mathbf{a}$, et les axes hélicoïdaux parallèles à \mathbf{b} , les seuls éléments de symétrie compatibles avec nos résultats, définissent le groupe de symétrie $C_{2h}^5-P2_1/a$, du système monoclinique. Mais l'identité $I_{hkl}=I_{h\bar{k}l}=I_{h\bar{k}l}=I_{\bar{h}kl}$ que nous avons observée est caractéristique du système orthorhombique. Seule l'hypothèse d'une macle entre deux individus de symétrie inférieure permet de rendre compte de cette identité.

Nous admettrons comme hypothèse de travail: (1) que le cristal appartient au groupe $P2_1/a$; (2) que les échantillons qui nous ont donné les diagrammes observés sont constitués par des éléments de deux espèces maclées. Cette hypothèse devra être vérifiée par l'accord des F calculés et observés.

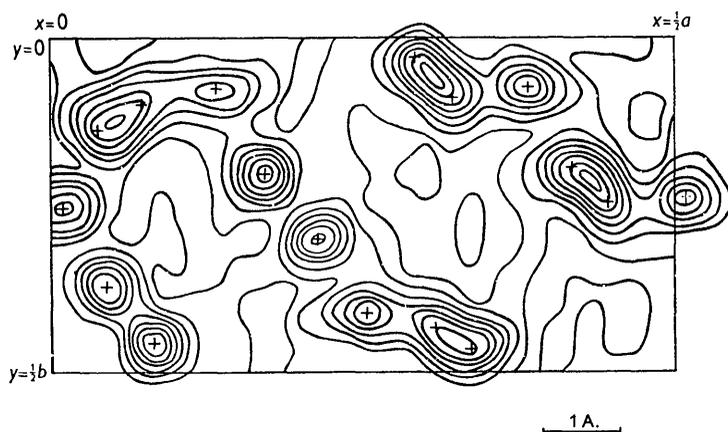


Fig. 4.

Fig. 4. Projection de la densité électronique $\rho(x, y)$. Les courbes d'égalité de densité électronique sont espacées de 2 é.a.^{-2} . La première courbe correspond à la densité 0 é.a.^{-2} .

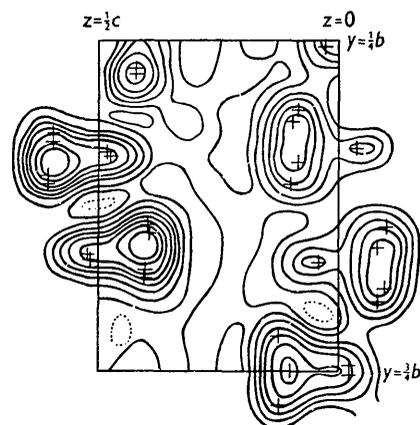


Fig. 5.

Fig. 5. Projection de la densité électronique $\rho(y, z)$. Les courbes d'égalité de densité électronique sont espacées de 4 é.a.^{-2} . La courbe pointillée correspond à la densité -4 é.a.^{-2} .

Détermination de la structure

Dans le groupe $P2_1/a$, les positions équivalentes sont définies par le système:

$$\begin{aligned} x, y, z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z. \end{aligned}$$

On a $I_{hkl}=I_{h\bar{k}l}$, $I_{h\bar{k}l}=I_{h\bar{k}l} \neq I_{hkl}$.

Nous admettrons qu'un plan miroir parallèle à \mathbf{b} est l'opération de symétrie reliant les deux éléments de la macle. Ceci n'a pas d'influence sur les zones $h=0$ et $l=0$, pour lesquelles le groupe $P2_1/a$ impose

$$I_{h\bar{k}0}=I_{h\bar{k}0}, \quad I_{0kl}=I_{0k\bar{l}}.$$

Nous avons déterminé la structure, en utilisant seulement ces deux zones. Les conditions (4) et (5) ci-dessus, et le diagramme de Patterson $P(x, y)$ nous ont amenés à essayer quelques hypothèses, en calculant

les $F(hk0)$ pour chacune d'elles. Une seule a donné un bon accord entre F calculés et observés, accord très satisfaisant étant donné que les conditions (4) et (5) ne sont remplies qu'en première approximation.

A partir de cette hypothèse, par quelques approximations successives, nous avons abouti à la projection de Fourier $\rho(x, y)$ définitive (Fig. 4). Sur cette projection nous avons déterminé les coordonnées x et y des atomes. En connaissance des x et y , et en adoptant les coordonnées z déterminées dans la première hypothèse, nous avons calculé les signes des $F(0kl)$, et obtenu la projection $\rho(y, z)$ (Fig. 5). Celle-ci nous a suggéré quelques légères modifications dans l'emplacement des atomes, qui n'ont pas changé les signes des $F(0kl)$ calculés. Dans ces derniers calculs nous n'avons pas admis les simplifications de notre première approximation, et nous avons fait intervenir dans les calculs

toutes les taches, y compris celles dont $k=3n$, $h \neq 4m$. Naturellement les coordonnées obtenues ne respectent pas rigoureusement les conditions (4) et (5), mais l'écart n'est pas important.

Tableau I. Coordonnées atomiques

	x/a	y/b	z/c
N_1	0,008	0,257	0,027
N_2	0,131	0,077	0,479
N_3	0,252	0,413	-0,032
N_4	0,381	0,073	0,474
O_1	-0,055	0,248	-0,100
O_2	0,036	0,140	0,083
O_3	0,043	0,372	0,095
O_4	0,071	0,102	0,591
O_5	0,164	-0,033	0,400
O_6	0,168	0,205	0,420
O_7	0,308	0,433	0,083
O_8	0,212	0,302	-0,120
O_9	0,208	0,531	-0,100
O_{10}	0,320	0,090	0,591
O_{11}	0,418	-0,042	0,395
O_{12}	0,417	0,197	0,420

Description de la macle

Les mailles (1) et (2) de la Fig. 7 sont les éléments de macle de notre hypothèse. Elles sont symétriques par rapport à un plan xy , et ont en commun la projection sur ce même plan.

Des considérations géométriques et un calcul simple montrent que $I_1(hk0) = I_2(hk0)$, $I_1(0kl) = I_2(0kl)$, $I_1(hkl) = I_2(hk\bar{l})$, $I^*(hkl) = \frac{1}{2}\{I_1(hkl) + I_2(hk\bar{l})\}$. I_1 et I_2 sont les carrés des facteurs de structure des mailles (1), (2). I^* est l'intensité des taches de la macle.

L'ensemble des F calculés confirme que l'acide nitrique cristallise dans le groupe de symétrie $P2_1/a$, et montre que l'hypothèse de la macle rend compte quantitativement de l'intensité observée des taches hkl .

Explication des traînées

Les chlorites (Robinson & Brindley, 1949) et les micas (Hendricks & Jefferson, 1939) sont des exemples bien connus de cristaux dont les diagrammes de diffraction aux rayons X montrent des traînées analogues à celles

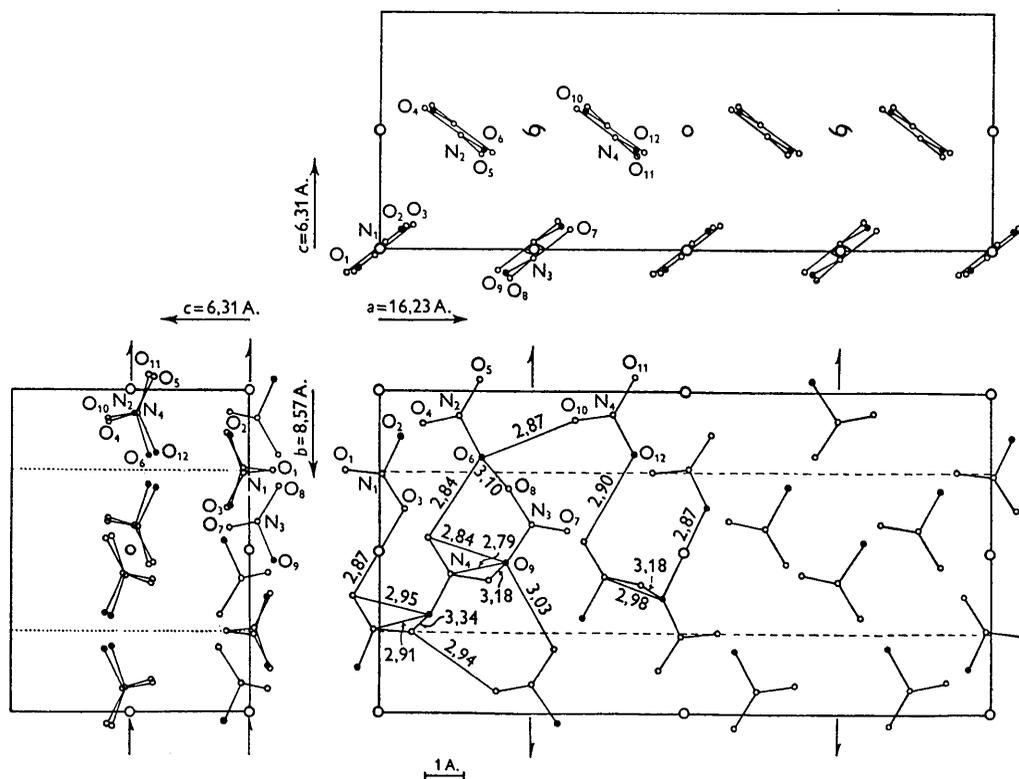


Fig. 6. Projections de la maille élémentaire a , b , c , avec l'emplacement des éléments de symétrie et des molécules. On a indiqué avec un cercle noir les radicaux OH, et avec un cercle blanc les autres atomes. On a indiqué aussi les plus courtes distances intermoléculaires.

Si le volume des deux éléments de macle est égal dans le cristal, des conditions ci-dessus on déduit que $I^*(hkl) = I^*(hk\bar{l})$.

Avec les coordonnées atomiques déterminées précédemment nous avons calculé

$$F^*(hkl) = \sqrt{\left\{\frac{1}{2}[F(hkl)]^2 + \frac{1}{2}[F(hk\bar{l})]^2\right\}}$$

pour les zones hkl , $hk2$ et $h0l$. Les résultats sont portés sur le Tableau 2 et l'on constate que l'accord entre les F observés et calculés est très satisfaisant.

Il s'agit vraisemblablement d'une macle polysynthétique, puisque la forme des cristaux ne permet pas de différencier les deux éléments de macle. Il est probable que la formation de macle est associée à la façon dont se forment les cristaux, mais nous n'avons pas entrepris d'expériences systématiques en vue de changer le faciès des cristaux, étant donnée les difficultés expérimentales.

de l'acide nitrique. Hendricks (1940) explique la superposition des traînées et des taches discrètes par la coexistence, dans le même individu cristallin, de domaines ordonnés, et de domaines affectés par un désordre d'un type particulier. L'étalement de la traînée dans une direction a^* du réseau réciproque indique qu'il existe dans le cristal des feuilletts ordonnés perpendiculaires à la direction a^* , et la disparition de la traînée pour les rangées $k = 3n$ montre qu'entre deux feuilletts successifs il peut y avoir un décalage 0 , $+\frac{1}{3}b$, ou $-\frac{1}{3}b$.

Bien que le phénomène observé dans le cas de l'acide nitrique soit identique, il est difficile de lui donner la même explication, car il ne possède pas comme les micas et les chlorites un feuillet d'épaisseur a , chimiquement défini et séparé.

Nous avons été amenés à proposer l'explication suivante. Si on coupe le maille élémentaire $a b c$ (Figs.

6 et 8) en deux moitiés *A* et *B* (indéfinies dans les directions *b* et *c*), chacune de ces moitiés est formée par les quatre molécules HNO₃ qui forment l'unité asymétrique, et par les quatre autres déduites par l'axe binaire hélicoïdal. La suite des deux moitiés dans l'ordre

également probable. Ce cas a été discuté par Guinier & Griffoul (1948): le diagramme de diffraction des rayons *X* de la partie désordonnée est formé par des traînées parallèles à *a*, et par des taches discrètes, d'indice $h = 2n$.

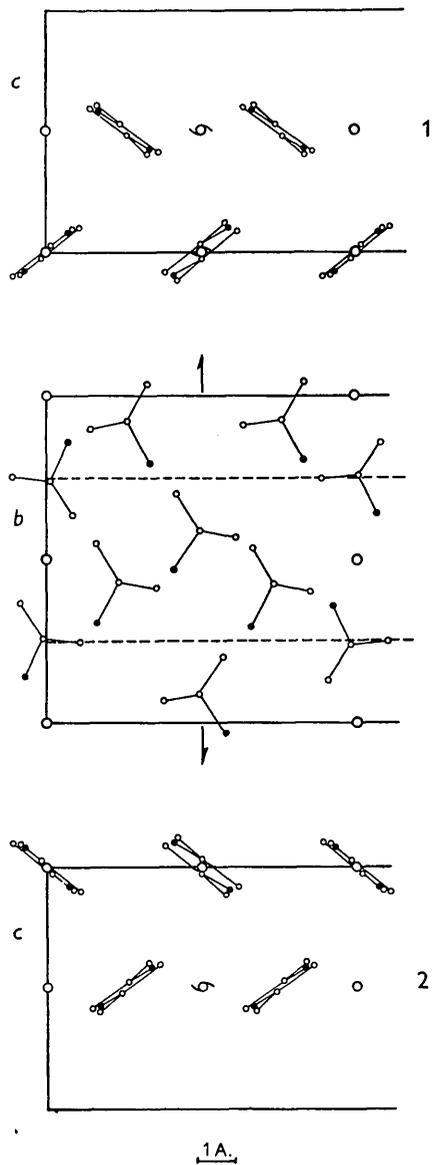


Fig. 7.

Fig. 7. Représentation des deux éléments de maile; ils ont en commun la projection *ab* et ils sont symétriques par rapport à un plan parallèle à *b*.

Fig. 8. Dans la partie supérieure on retrouve la projection *ab* de la maille élémentaire (Fig. 6), et dans la partie inférieure on a la projection d'une maille $\frac{1}{2}a, b$. La suite désordonnée d'éléments *A* et *B* serait la cause de l'existence des traînées.

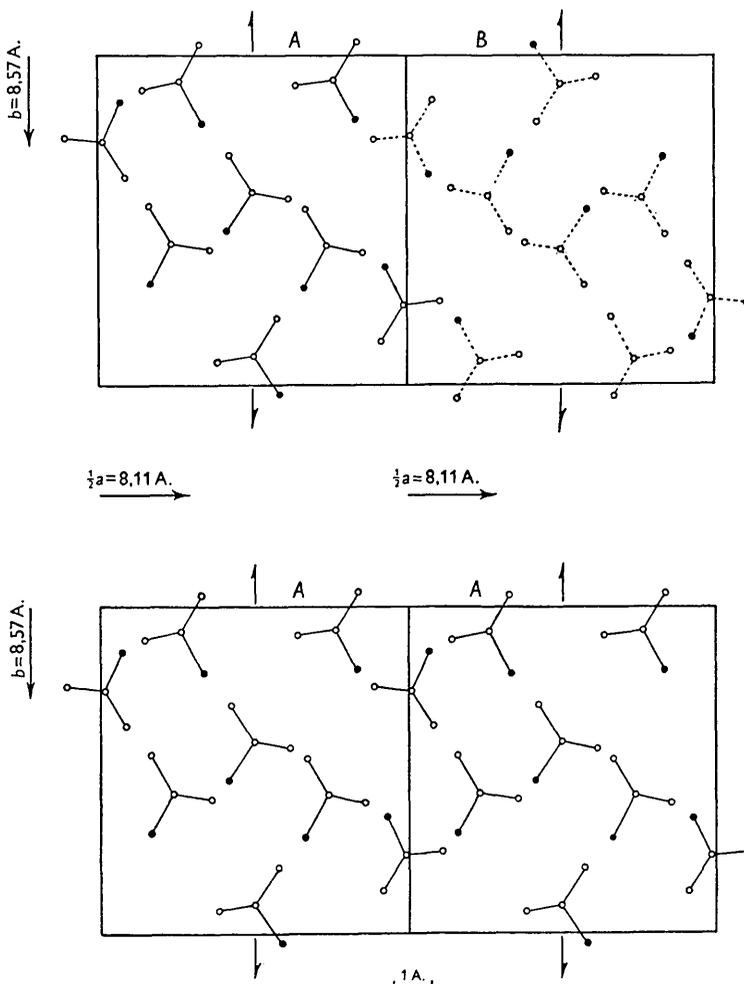


Fig. 8.

alterné *A-B-A-B-A-...* forme le cristal que nous avons décrit. Nous supposons que l'on trouve dans l'acide nitrique cristallin des domaines où les deux moitiés se succèdent d'une manière désordonnée

... B-A-A-A-B-B-A-A-B-A-...,

la suite de deux éléments identiques ou différents étant

Si I_t est l'intensité de la traînée, I_B l'intensité des taches discrètes dues à la partie désordonnée, et N le nombre de mailles élémentaires *A* et *B*, on a:

$$I_t \sim N |F_A - F_B|^2,$$

$$I_B \sim N^2 |F_A + F_B|^2.$$

Tableau 2. $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$.

hkl	$F_{\text{calc.1}} = F_{\text{calc.}}(hkl)$		$F_{\text{calc.2}} = F_{\text{calc.}}(hkl)$		$F_{\text{calc.}}^* = \sqrt{\frac{1}{2}(F_{\text{calc.1}})^2 + \frac{1}{2}(F_{\text{calc.2}})^2}$		hkl	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	hkl	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	hkl			
001	< 3	- 2	110	10	- 9	6	8	+ 11	
2	128	+ 205	2	18	- 17	7	17	- 6	
3	< 8	- 14	3	< 4	- 3	8	7	+ 5	
4	73	- 97	4	< 5	+ 5	9	< 6	- 6	
5	< 10	- 2	5	23	- 20	10	< 5	- 2	
6	53	- 85	6	< 7	+ 6	800	56	- 75	
7	< 10	- 7	7	11	+ 10	1	24	- 34	
011	6	- 2	8	17	+ 14	2	< 6	+ 2	
2	9	+ 9	9	< 7	+ 2	3	< 6	+ 2	
3	20	- 23	10	< 6	+ 4	4	< 6	- 5	
4	< 9	- 2	200	< 3	+ 3	5	21	+ 25	
5	25	- 30	1	11	- 7	6	8	- 8	
6	< 11	- 1	2	53	- 73	7	17	+ 5	
7	14	- 10	3	< 4	+ 1	8	< 6	- 3	
020	25	+ 26	4	< 5	- 11	9	< 6	- 1	
1	39	- 58	5	40	+ 39	10	< 5	- 3	
2	14	+ 12	6	< 6	- 1	910	29	- 38	
3	< 8	+ 1	7	12	+ 8	2	12	+ 6	
4	< 8	- 2	8	44	+ 42	3	6	0	
5	< 10	+ 4	9	< 6	+ 2	4	12	- 12	
6	< 11	- 2	10	13	- 19	5	27	- 35	
7	14	- 13	310	4	- 4	6	< 6	- 11	
031	< 7	+ 1	2	63	- 74	7	18	+ 15	
2	100	- 121	3	5	- 12	8	11	- 14	
3	< 9	+ 7	4	12	+ 9	9	< 5	- 1	
4	58	- 48	5	17	- 15	10	< 5	+ 7	
5	< 11	+ 7	6	7	0	1000	14	- 3	
6	41	+ 40	7	8	+ 12	1	27	- 32	
7	< 9	+ 1	8	40	+ 37	2	11	+ 8	
040	< 8	+ 3	9	< 6	+ 2	3	7	+ 5	
1	19	+ 12	10	19	+ 22	4	27	+ 28	
2	< 9	- 10	400	< 3	0	5	12	+ 7	
3	< 10	+ 5	1	5	0	6	< 6	+ 3	
4	< 11	- 6	2	44	- 46	7	10	+ 5	
5	25	+ 17	3	121	- 155	8	19	- 21	
6	< 10	+ 2	4	8	- 5	9	< 5	0	
7	15	+ 7	5	20	- 16	1110	11	- 10	
051	23	+ 22	6	< 6	+ 5	2	< 6	- 4	
2	22	- 17	7	< 6	+ 2	3	16	+ 2	
3	32	+ 24	8	27	+ 28	4	36	- 46	
4	< 12	+ 1	9	23	- 23	5	8	+ 5	
5	< 11	- 8	10	< 5	- 7	6	< 6	- 4	
6	10	+ 9	510	9	+ 11	7	< 6	+ 6	
060	81	- 63	2	40	+ 36	8	22	- 24	
1	< 11	+ 4	3	9	+ 8	9	6	+ 1	
2	53	- 45	4	15	+ 14	1200	< 6	+ 4	
3	< 12	- 1	5	18	+ 12	1	9	+ 2	
4	< 12	- 10	6	8	+ 7	2	< 6	- 5	
5	< 9	- 2	7	8	- 8	3	36	+ 41	
6	9	- 7	8	24	- 26	4	27	+ 21	
071	< 11	- 7	9	< 6	- 18	5	< 6	+ 3	
2	< 11	- 2	10	13	- 11	6	< 6	- 5	
3	14	- 13	600	12	+ 5	7	< 6	0	
4	< 10	+ 4	1	28	- 31	8	9	- 7	
5	11	- 7	2	18	- 4	9	< 5	- 18	
6	< 8	+ 5	3	6	+ 4	1310	9	+ 8	
080	27	- 16	4	20	+ 18	2	< 6	+ 3	
1	37	+ 32	5	47	+ 55	3	8	+ 3	
2	18	- 12	6	< 6	0	4	32	+ 47	
3	17	+ 10	7	8	+ 3	5	12	- 15	
4	< 8	- 1	8	8	+ 4	6	< 6	+ 3	
091	< 11	- 1	9	< 5	0	7	< 6	+ 2	
2	25	- 29	10	9	- 6	8	12	+ 11	
3	< 10	- 1	710	36	+ 49	1400	< 6	- 2	
4	24	- 20	2	10	- 4	1	17	- 13	
			3	< 6	+ 3	2	< 6	- 9	
			4	12	+ 12	3	8	+ 6	
			5	49	+ 51				

Tableau 2 (cont.)

<i>h k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	<i>h k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	<i>h k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
4	20	+ 29	2	< 6	+ 8	2	17	- 18
5	28	- 27	3	< 6	- 9	3	< 6	+ 5
6	< 6	+ 4	4	< 6	- 7	4	7	+ 17
7	< 5	+ 5	5	17	- 21	5	18	- 14
8	< 5	- 3	6	14	- 38			
			7	< 5	+ 9	19 1 0	< 5	+ 6
15 1 0	19	- 3				2	15	- 17
2	< 6	- 1	17 1 0	8	+ 8	3	< 5	- 4
3	< 6	0	2	< 6	- 7	4	15	- 12
4	< 6	+ 5	3	< 6	+ 1			
5	28	- 33	4	< 6	- 1	20 0 0	< 5	+ 8
6	13	+ 8	5	22	+ 23	1	< 5	+ 2
7	10	- 5	6	< 5	+ 5	2	< 5	- 3
						3	17	- 19
16 0 0	< 6	+ 11	18 0 0	< 6	- 4			
1	< 6	- 4	1	9	+ 8			

<i>h k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{calc.1}$	$F_{calc.2}$	$F_{calc.}^*$	<i>h k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{calc.1}$	$F_{calc.2}$	$F_{calc.}^*$
2 0 1	12	+ 6	0	4	18 0 1	< 11	- 5	- 2	4
2	< 8	+ 10	+ 6	8	2	< 11	+ 9	0	6
3	17	+ 12	+ 20	17	3	< 10	- 4	- 8	6
4	< 13	+ 1	+ 12	8	4	< 9	- 1	- 5	3
5	< 15	- 6	+ 8	7					
6	< 14	- 9	- 3	7	20 0 1	34	+ 47	+ 45	46
7	< 12	- 8	+ 9	8	2	< 8	+ 16	- 23	20
4 0 1	178	+ 183	+ 188	185	1 1 1	13	- 31	+ 28	29
2	222	- 218	+ 207	213	2	72	+ 94	+ 88	91
3	46	+ 55	+ 38	47	3	< 8	+ 1	+ 3	2
4	178	- 162	+ 146	154	4	< 10	+ 3	+ 7	5
5	30	- 20	- 50	38	5	33	- 36	+ 50	43
6	30	+ 42	- 40	41	6	< 14	- 3	+ 12	8
7	< 11	- 4	- 9	7	7	< 15	+ 3	- 7	5
					8	39	- 54	- 47	50
6 0 1	12	+ 11	- 2	8	9	< 12	- 13	- 15	14
2	13	+ 5	+ 10	8					
3	< 12	- 3	+ 13	10	2 1 1	15	- 20	+ 19	19
4	15	- 9	+ 22	17	2	48	- 45	- 75	61
5	< 14	- 19	+ 20	20	3	< 9	- 1	+ 1	1
6	< 13	- 12	+ 5	9	4	< 10	+ 5	+ 2	3
7	< 11	- 5	+ 2	4	5	39	+ 59	0	42
					6	< 14	+ 1	- 6	4
8 0 1	112	- 113	+ 128	119	7	< 15	- 2	- 8	6
2	< 11	+ 6	+ 7	6	8	33	+ 22	+ 49	38
3	221	- 162	+ 174	170	9	< 12	+ 7	- 2	5
4	106	+ 140	+ 114	128					
5	43	- 28	+ 16	23	3 1 1	19	+ 2	+ 11	8
6	67	+ 91	+ 72	85	2	32	+ 39	- 13	29
7	28	+ 30	- 45	37	3	9	- 9	+ 7	8
					4	< 11	- 17	+ 6	12
10 0 1	< 12	- 5	- 6	6	5	33	+ 44	+ 57	51
2	18	- 10	- 7	9	6	< 14	- 4	- 3	3
3	20	- 19	+ 5	14	7	< 14	+ 13	+ 2	9
4	< 14	- 20	+ 18	19	8	21	- 31	+ 13	23
5	< 13	- 13	+ 16	15					
6	< 11	- 19	+ 32	28	4 1 1	26	- 8	- 19	15
					2	30	+ 34	- 8	25
12 0 1	79	- 94	- 88	91	3	47	- 21	+ 26	25
2	< 15	+ 31	- 19	25	4	11	- 5	+ 2	4
3	58	+ 70	+ 76	73	5	22	+ 23	+ 27	25
4	< 14	+ 21	- 20	20	6	48	- 38	- 31	34
5	81	+ 107	+ 104	105	7	< 14	- 16	- 14	15
6	< 10	- 18	+ 2	13	8	21	- 15	0	10
14 0 1	< 14	- 9	- 5	7	5 1 1	28	- 14	- 20	17
2	18	- 13	- 9	11	2	36	- 30	+ 28	29
3	< 13	- 16	- 4	11	3	< 10	+ 5	- 2	4
4	< 12	- 13	- 5	10	4	12	+ 17	- 29	23
5	< 11	- 4	+ 10	7	5	46	- 72	- 65	68
6	< 10	+ 2	+ 11	8	6	< 15	- 1	- 13	9
					7	14	+ 10	+ 4	7
16 0 1	45	+ 52	- 57	55	8	21	+ 19	- 23	22
2	24	+ 21	+ 34	28					
3	51	+ 76	- 71	73	6 1 1	22	- 37	+ 2	26
4	37	+ 20	+ 33	27	2	25	+ 8	- 30	22

Tableau 2 (cont.)

<i>h k l</i>	<i>F</i> _{obs.}	<i>F</i> _{calc.1}	<i>F</i> _{calc.2}	<i>F</i> _{calc.} *	<i>h k l</i>	<i>F</i> _{obs.}	<i>F</i> _{calc.1}	<i>F</i> _{calc.2}	<i>F</i> _{calc.} *
3	<11	+ 1	+ 3	3	16 1 1	<13	+ 3	- 12	9
4	14	+ 19	- 13	16	2	<13	- 7	- 11	9
5	37	+ 35	+ 54	46	3	48	+ 46	+ 41	44
6	<15	+ 8	- 3	6	4	13	+ 25	+ 19	22
7	14	+ 13	+ 1	9	17 1 1	<12	+ 10	- 4	8
8	20	- 15	+ 19	17	2	13	+ 20	+ 18	19
7 1 1	14	+ 5	- 27	20	3	<11	+ 7	+ 22	17
2	18	- 11	- 2	8	4	12	+ 23	+ 22	22
3	12	- 7	- 7	7	1 1 2	< 8	+ 10	- 6	8
4	22	- 10	- 18	15	2	19	- 30	- 1	22
5	20	- 35	+ 10	25	3	11	+ 12	- 15	14
6	<15	+ 11	- 12	11	4	10	+ 18	- 5	14
7	<14	+ 7	+ 26	19	5	15	+ 4	- 23	16
8	<13	- 3	- 14	10	6	<15	- 3	- 10	7
8 1 1	<11	- 9	+ 16	13	7	<14	- 2	+ 12	9
2	25	- 18	- 13	17	8	13	+ 9	+ 3	7
3	90	- 60	- 58	59	9	<12	- 10	+ 9	10
4	19	- 6	+ 5	6	2 1 2	25	- 36	+ 34	35
5	14	- 17	+ 6	13	2	33	- 17	- 70	52
6	17	- 4	+ 3	3	3	<10	- 2	+ 5	4
7	<14	+ 12	- 8	10	4	10	+ 24	- 8	18
8	<12	+ 9	+ 1	7	5	43	+ 57	- 30	46
9 1 1	<11	+ 22	+ 13	18	6	<14	+ 7	+ 1	5
2	<12	- 10	- 4	8	7	13	+ 15	- 2	11
3	<13	+ 1	- 1	1	8	22	+ 2	+ 36	25
4	37	+ 36	+ 31	34	9	<12	+ 1	- 3	2
5	18	+ 23	- 31	28	3 1 2	23	+ 42	- 52	47
6	<14	+ 3	+ 2	3	2	41	- 55	- 40	48
7	<13	+ 2	- 2	2	3	< 9	+ 3	0	2
8	<12	+ 6	+ 2	4	4	11	- 13	- 25	20
10 1 1	28	- 33	- 32	32	5	31	+ 21	- 41	33
2	18	+ 4	+ 14	10	6	<14	+ 9	- 13	11
3	<13	+ 2	+ 3	3	7	<13	- 2	+ 25	18
4	27	+ 45	+ 13	33	8	25	+ 24	+ 9	18
5	24	- 21	+ 24	23	4 1 2	< 9	- 25	+ 17	22
6	<14	+ 4	+ 4	4	2	35	- 34	- 16	26
7	<13	+ 8	+ 8	8	3	49	- 43	- 52	47
8	17	- 13	- 6	11	4	<12	- 12	+ 10	7
11 1 1	29	+ 34	+ 34	34	5	16	+ 10	- 17	14
2	<14	- 19	- 1	14	6	35	+ 18	- 16	17
3	<15	+ 9	- 6	7	7	<14	+ 9	- 1	6
4	15	- 2	+ 34	25	8	22	+ 26	+ 15	21
5	<14	- 6	- 14	10	5 1 2	17	- 4	+ 41	30
6	<13	+ 14	+ 13	14	2	34	+ 35	+ 18	28
7	14	- 17	- 8	14	3	<11	- 2	- 6	5
8	<12	+ 8	+ 6	7	4	17	+ 16	+ 26	22
12 1 1	<15	- 27	+ 22	24	5	<14	+ 1	+ 16	11
2	<15	+ 5	+ 6	5	6	<15	- 5	+ 16	12
3	56	+ 37	- 50	47	7	<14	+ 2	- 15	10
4	<14	+ 5	- 12	9	8	19	- 29	- 3	21
5	<14	0	- 19	14	6 1 2	29	- 30	+ 13	23
6	<13	- 27	- 23	25	2	24	+ 15	- 42	32
13 1 1	15	- 19	- 16	17	3	<12	+ 1	+ 3	2
2	<15	+ 8	- 12	10	4	30	+ 40	- 6	29
3	<14	+ 3	0	2	5	13	+ 41	+ 31	23
4	<14	- 4	- 7	6	6	<12	+ 2	- 5	4
5	14	+ 15	+ 13	14	7	<12	+ 6	+ 1	4
14 1 1	17	+ 1	+ 26	18	8	29	- 26	+ 36	31
2	17	- 22	- 2	16	7 1 2	37	+ 8	+ 14	11
3	<14	+ 6	+ 5	5	2	31	+ 15	- 19	17
4	16	+ 30	+ 32	31	3	<12	+ 4	- 4	4
5	24	- 26	- 10	20	4	27	- 28	+ 49	40
15 1 1	<14	- 24	+ 12	19	5	18	+ 19	+ 8	14
2	15	- 18	- 25	22	6	<13	+ 6	+ 10	8
3	<13	+ 6	+ 4	5	7	13	- 3	+ 1	2
4	25	- 44	- 36	40	8	29	- 28	+ 33	30
5	13	+ 5	+ 16	12	8 1 2	21	- 23	- 32	28

Tableau 2 (cont.)

$h k l$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.1}}$	$F_{\text{calc.2}}$	$F_{\text{calc.}}^*$	$h k l$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.1}}$	$F_{\text{calc.2}}$	$F_{\text{calc.}}^*$
2	22	+ 24	- 12	19	11 1 2	< 13	- 24	+ 9	18
3	125	+ 194	- 190	192	2	13	- 10	- 13	11
4	17	+ 16	- 17	16	3	< 14	+ 4	+ 6	5
5	< 14	+ 14	- 7	11	4	31	- 25	- 21	23
6	27	- 25	- 13	20	5	30	- 40	+ 43	41
7	13	- 1	0	0	6	< 13	+ 3	- 3	3
8	12	- 19	+ 12	16	12 1 0	< 14	+ 6	- 6	6
9 1 2	18	- 15	- 14	14	2	< 14	- 11	- 22	18
2	15	+ 8	+ 12	10	3	24	+ 21	+ 26	24
3	< 13	+ 1	0	1	4	19	+ 10	+ 16	13
4	13	+ 17	- 40	30	5	19	- 21	+ 27	24
5	12	- 20	0	14	13 1 2	< 13	+ 19	- 10	15
6	< 12	- 3	- 2	2	2	< 13	+ 4	+ 16	12
7	13	+ 11	+ 3	8	3	< 13	+ 4	+ 3	4
8	16	+ 11	- 24	19	4	23	+ 27	+ 19	23
10 1 2	13	- 13	- 12	12	5	22	+ 24	- 39	32
2	< 13	- 10	+ 2	7	14 1 2	< 13	+ 7	- 21	16
3	< 13	+ 1	+ 1	1	2	18	- 20	+ 5	15
4	25	+ 32	+ 2	23	3	< 12	+ 3	+ 6	5
5	31	- 35	+ 36	36	4	< 12	+ 17	+ 11	15
6	< 11	+ 1	- 3	2	5	21	+ 26	+ 4	18
7	< 11	+ 8	- 1	6					
8	14	- 8	+ 1	6					

Comme ni la moitié A , ni la moitié B de la maille ne possèdent de centre de symétrie, les deux facteurs de structure F_A et F_B des formules ci-dessus sont des vecteurs.

Les deux éléments A et B se déduisent l'un de l'autre par l'opération d'un centre de symétrie (Fig. 6). Donc, posant $F = |F| e^{i\phi}$,

$$|F_A| = |F_B| \\ \phi_A = -\phi_B + h\pi \quad (\text{Fig. 9}).$$

Appelant F le facteur de structure de la grande maille $a b c$ (partie ordonnée), on a

$$F = 2 |F_A| \cos \phi_A.$$

D'autre part, pour $h = 2n + 1$

$$|F_A| - |F_B| = 2F_A \cos \phi_A, \\ |F_A| + |F_B| = 2F_A \sin \phi_A;$$

et pour $h = 2n$

$$|F_A| - |F_B| = 2 |F_A| \sin \phi_A, \\ |F_A| + |F_B| = 2 |F_A| \cos \phi_A \quad (\text{Fig. 9}).$$

Pour $h = 2n + 1$, l'intensité des taches discrètes F (partie ordonnée) et celle des traînées autour des taches sont donc proportionnelles.

Pour $h = 2n$ nous avons calculé quelques F_A et F_B , là où l'intensité de la traînée est importante, et nous avons constaté que $|F_A + F_B|$ n'est pas très différent de $|F_A - F_B|$. Donc pour $h = 2n$ l'intensité des traînées et celle des taches F sont encore approximativement proportionnelles.

En réalité les taches $h = 2n$ sont formées par deux parties (Fig. 10); une F^2 correspond à la portion ordonnée, et l'autre I_B est due à la portion désordonnée. Pour connaître la valeur de I_B nous avons essayé de calculer le rapport entre le nombre des mailles élémentaires A et B qui interviennent dans la portion dés-

ordonnée, et celui des mailles ordonnées. Calculons pour cela la quantité:

$$E = \int_{h+\frac{1}{2}}^{h+\frac{3}{2}} I(h) dh$$

dont la valeur est proportionnelle au nombre de mailles élémentaires qui interviennent dans la diffraction. La

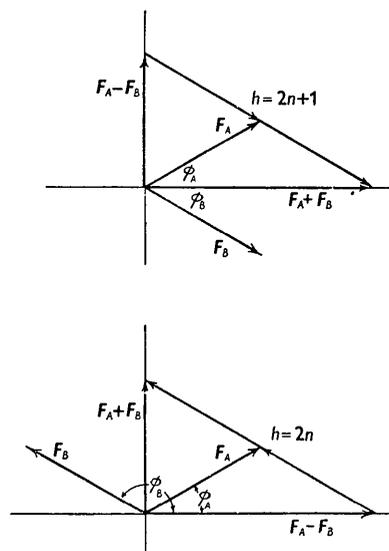


Fig. 9. Construction géométrique des vecteurs facteur de structure.

Fig. 10 représente une droite du réseau réciproque, autour d'un nœud $2n + 1$. Dans le nœud, la tache F a une intensité pratiquement constante, puisque le cristal donne des taches assez grandes (dimensions du cristal et du collimateur). La partie E_F de E due à la tache F est:

$$E_F = I_F \cdot \Delta H.$$

L'intensité de la traînée étant pratiquement constante entre les limites de l'intégrale \bar{E} , on a

$$E_t = I_t \cdot H,$$

$$\frac{E_F}{E_t} = \frac{I_F \Delta H}{I_t H} = \frac{N_1}{N_2},$$

où N_1 = nombre de mailles ordonnées, N_2 = nombre de mailles désordonnées.

La valeur de $\int I_B(h) dh$ (dans les taches discrètes, partie désordonnée) est égale à $(N_2/N_1) \int I_F(h) dh$. Par la méthode indiquée ci-dessus, nous avons déterminé que le rapport N_2/N_1 est de l'ordre de grandeur de 1/10: la contribution de la partie désordonnée à l'intensité des taches $h=2n$ est alors à la limite de l'erreur expérimentale.

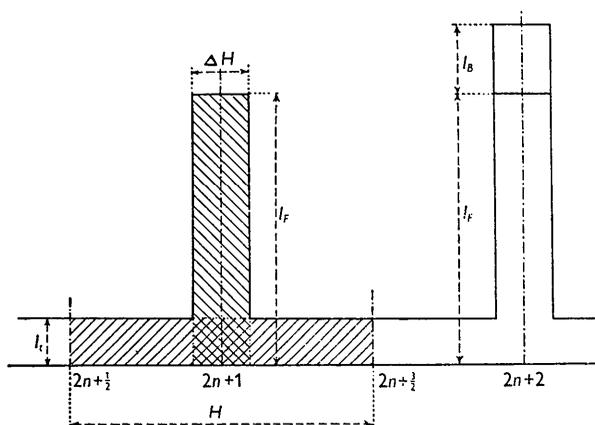


Fig. 10. Représentation schématique de la variation de l'intensité sur une droite $k = \text{constante} \neq 3n$, $l = \text{constante}$, du réseau réciproque.

Pour $k = 3n$, $F_A = F_B$ en première approximation (voir discussion de la pseudo maille $\frac{1}{4}a, b, c$) et la traînée disparaît.

Ceci est en accord avec l'expérience: *l'intensité des traînées, sur tous les clichés est approximativement proportionnelle à l'intensité des taches voisines, et pour $k = 3n$, les traînées disparaissent.*

Nous avons utilisé sept ou huit cristaux différents d'acide nitrique au cours des expériences, et le rapport entre l'intensité des traînées et des taches était sensiblement constant pour tous les échantillons. Malheureusement l'intensité des traînées est trop faible pour permettre une mesure quantitative, qui seule pourrait permettre une vérification rigoureuse de l'explication proposée.

En résumant les points en faveur de l'hypothèse proposée:

(1) La 'molécule cristallographique' est conservée, c'est-à-dire que l'ensemble des quatre molécules HNO_3 qui constituent l'unité asymétrique (Fig. 6) existe aussi dans les éléments désordonnés.

(2) Le passage entre les éléments A et A (ou entre B et B) se fait avec une disposition des molécules dans l'espace très similaire à celle qu'on a entre A et B (ou entre B et A) (Fig. 8).

(3) L'intensité des traînées, calculée comme ci-dessus, est en accord avec l'intensité observée (et explique l'absence des traînées pour $k = 3n$).

Cette hypothèse ne donne aucune explication de la macle, qui doit apparaître dans le cristal par un mécanisme indépendant du désordre proposé. Nous l'avons retenue, ayant la certitude qu'elle est la plus simple, parmi celles compatibles avec les observations expérimentales et raisonnables au point de vue chimique et cristallographique.

Description de la structure

Les paramètres atomiques ont été déterminés sur les trois projections de la densité électronique, et tous n'ont pu l'être avec la même précision. Sur le tableau suivant sont portées les longueurs des liaisons interatomiques et des angles de valence, avec l'erreur probable qui les affecte.

Liaison	Longueur de la liaison (Å.)	Angle opposé à la liaison (°)	
1	$\{ \text{N}_1-\text{O}_1$	$1,28 \pm 0,07$	113 ± 4
	$\{ \text{N}_1-\text{O}_2$	$1,19 \pm 0,07$	130 ± 4
	$\{ \text{N}_1-\text{O}_3$	$1,21 \pm 0,04$	117 ± 6
2	$\{ \text{N}_2-\text{O}_4$	$1,21 \pm 0,07$	109 ± 4
	$\{ \text{N}_2-\text{O}_5$	$1,22 \pm 0,07$	113 ± 4
	$\{ \text{N}_2-\text{O}_6$	$1,33 \pm 0,04$	138 ± 6
3	$\{ \text{N}_3-\text{O}_7$	$1,20 \pm 0,07$	101 ± 4
	$\{ \text{N}_3-\text{O}_8$	$1,25 \pm 0,04$	119 ± 6
	$\{ \text{N}_3-\text{O}_9$	$1,31 \pm 0,07$	140 ± 4
4	$\{ \text{N}_4-\text{O}_{10}$	$1,26 \pm 0,07$	110 ± 4
	$\{ \text{N}_4-\text{O}_{11}$	$1,25 \pm 0,04$	116 ± 6
	$\{ \text{N}_4-\text{O}_{12}$	$1,25 \pm 0,07$	134 ± 4

Dans les quatre molécules HNO_3 qui forment l'unité asymétrique on trouve un grand angle de valence et deux petits, sensiblement égaux; la liaison N-O qui s'oppose au grand angle est plus grande que les autres. L'atome d'hydrogène appartient vraisemblablement à ce dernier oxygène. En utilisant les résultats ci-dessus, et en calculant les valeurs moyennes des angles et des liaisons, avec des poids correspondant aux erreurs, on obtient les grandeurs moyennes suivantes:

N-OH	$1,30 \pm 0,045 \text{ Å.}$	$134 \pm 3,5^\circ$
N-O	$1,24 \pm 0,025 \text{ Å.}$	$113 \pm 5^\circ$

Ces dimensions sont identiques à celles déterminées par Maxwell & Mosley (1940) sauf la grande liaison qui est plus courte dans notre résultat. Les dimensions des quatre molécules sont assez voisines, quoique quelques différences soient supérieures aux erreurs expérimentales. L'erreur qui affecte les coordonnées atomiques est trop importante pour justifier une discussion détaillée de ces différences.

Les molécules HNO_3 s'associent quatre à quatre pour former l'unité asymétrique du cristal: pour la définition des paramètres atomiques nous avons adopté arbitrairement le groupe de quatre molécules HNO_3

indiqué sur la Fig. 6. En réalité cet ensemble ne forme pas une unité chimique, caractérisée par des liaisons intermoléculaires; le choix d'une unité asymétrique chimiquement définie est lié à la connaissance de la disposition des atomes d'hydrogène, discutées ci-dessous. De même, pour justifier la formation de macles, et le désordre, on peut admettre que l'édifice cristallin puisse adopter plusieurs configurations, peu différentes entr'elles, en rapport avec l'emplacement des atomes d'hydrogène.

Nous avons essayé de déterminer les positions des hydrogènes par la considération des plus courtes distances intermoléculaires, indiquées sur la Fig. 6. On voit qu'il est impossible de localiser des liaisons hydrogène, caractérisées par des distances particulièrement courtes, puisque toutes les distances sont au moins égales au contact de van der Waals. D'autre part l'observation détaillée de la structure suggère plusieurs dispositions possibles des atomes d'hydrogène. Avant d'essayer d'élucider cette question, nous préférons attendre les résultats des études actuellement en cours sur la structure cristalline de $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ainsi que l'interprétation des spectres Raman des acides nitriques cristallins.

La disposition des molécules, telle qu'on peut voir sur la Fig. 6, tend à opposer les radicaux NO_2 aux radicaux OH . En particulier, la disposition des molécules autour de l'axe hélicoïdal est caractéristique d'un enchaînement de dipôles, telle que l'on trouve très

souvent dans les cristaux organiques. Toutes les molécules adoptent cet enchaînement de dipôles, sauf celles immédiatement voisines des centres de symétrie (Fig. 6). En effet, quand on trouve une suite de deux éléments différents A et B , les molécules situées à la frontière de ces éléments opposent leurs radicaux OH , contrairement à toutes les autres molécules du cristal, tandis qu'à la frontière de deux éléments $A-A$ (ou $B-B$) ces mêmes molécules opposent les radicaux OH aux NO_2 (Fig. 8). Cette remarque pourrait suggérer une justification à l'apparition du désordre.

Références

- BAUER, E. & MAGAT, M. (1944). *Mémor. Serv. Chim. État*, **31**, 171.
 BOUTTIER, L. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1419.
 CHEDIN, J. (1939). *J. Phys. Radium*, **10**, 445.
 DALMON, R. & FREYMAN, R. (1940). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **211**, 472.
 GRISON, E., ERIKS, K. & VRIES, J. L. DE (1950). *Acta Cryst.* **3**, 290.
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 188.
 HENDRICKS, S. B. (1940). *Phys. Rev.* **57**, 443.
 HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. E. (1939). *Amer. Min.* **24**, 729.
 LUZZATI, V. (1950). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 101.
 MAXWELL, L. R. & MOSLEY, V. M. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 735.
 ROBINSON, K. & BRINDLEY, G. W. (1949). *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.* **5**, 102.

Acta Cryst. (1951). **4**, 131

The Crystal Structure of Hydrate Racemic Acid

BY G. S. PARRY*

Birkbeck College Research Laboratory (University of London), 21 Torrington Square, London W.C. 1, England

(Received 14 June 1950)

The crystals are triclinic with $a = 8.06$, $b = 9.60$, $c = 4.85$ Å.; $\alpha = 70.4^\circ$, $\beta = 97.2^\circ$, $\gamma = 112.5^\circ$. The cell has a centre of symmetry and contains one *d*- and one *l*-tartaric acid molecule and also two water molecules. Atomic parameters have been obtained and refined by two-dimensional electron-density summations. Some phase relations obtained from Harker-Kasper inequalities helped to determine the z parameters. The configuration of the tartaric acid molecule agrees with that found in Rochelle salt and in tartaric acid. The structure is held together by an extensive arrangement of hydrogen bonds, all of which form closed systems. Columns are formed parallel to the c axis by square hydrogen-bond systems involving the hydroxyl groups. Hydrogen bonds between carboxyl groups hold these columns together in sheets parallel to $(1\bar{1}0)$, and these sheets are held together by the water molecules. Difficulties arise in the precise location of the hydrogen bonds to the water molecules owing to the close approach of many oxygen atoms. A plane arrangement is favoured although other possibilities exist.

Introduction

Racemic acid is one of the optically inactive forms of tartaric acid and was shown by Pasteur (1848) to consist in equal quantities of two acids, one of which was

* Now at Department of Chemistry, The University, Leeds 2, England.

identical with the naturally occurring tartaric acid. The other had the same chemical properties as natural tartaric acid but had opposite sign for the specific rotation of a beam of plane polarized light. Hence both crystals and solutions of the acid are optically inactive. Racemic acid is a compound and not merely a mixture of the