

form of the 'cone' and the electro-optical constants, the determination of r_{ikm} by means of the observed curves is not excluded.

I wish to thank Prof. Dr V. Petržilka of Charles University, Prague, who has enabled me to work on this problem.

Acta Cryst. (1951). **4**, 239

Structure Cristalline de l'Acide Nitrique à une Molécule d'Eau

PAR V. LUZZATI

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

(Reçu le 21 juillet 1950)

$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ melts at -37.7°C . The experimental technique adopted for the study of the crystal structure was the same as that used for HNO_3 .

The crystals are orthorhombic, symmetry group $C_{2v}^9 - Pna$. The unit cell contains 4 molecules and has the dimensions: $a = 5.44$, $b = 8.69$, $c = 6.31$ Å.

The structure was determined from the projections of the electron density. All the oxygen and all the hydrogen atoms are involved in hydrogen-bond formation. The hydrogen bonds link the molecules to form infinite two-dimensional aggregates. The configuration of the NO_3 groups and of the oxygen atoms of the water molecules possesses a pseudo-trigonal symmetry.

Introduction

Ce travail fait partie d'une étude entreprise dans le Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État sur les phases solides de l'acide nitrique et de quelques composés similaires. N_2O_5 (Grison, Eriks & de Vries, 1950), et HNO_3 (Luzzati, 1951) ont déjà fait l'objet de communications.

Il nous a paru intéressant *a priori* de déterminer la différence entre la structure de l'acide nitrique anhydre et celle de ses hydrates, et d'essayer de comprendre le rôle de l'eau dans les phases solides hydratées.

Pour la partie expérimentale de ce travail, nous avons trouvé une aide précieuse de la part de M. L. Bouttier.

Partie expérimentale

$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise à $-37,7^\circ\text{C}$. Par la méthode de Bouttier (1949) on obtient des aiguilles formées de blocs monocristallins de petit volume (de 0,1 à 2 mm.³): ces blocs ont en commun l'axe cristallographique **c** et sont décalés les uns par rapport aux autres par des rotations égales approximativement à des multiples de $2\pi/3$ autour de cet axe.

Nous avons enregistré des diagrammes de Weissenberg par rotation autour des trois axes cristallographiques, en isolant chaque fois dans le faisceau de rayons X un seul bloc monocristallin, dont le volume est de 1 à 2 mm.³.

La technique expérimentale et les méthodes de calculs sont identiques à celles employées pour la détermination de la structure de l'acide nitrique anhydre (Luzzati, 1951).

References

- CADY, W. G. (1946). *Piezoelectricity*. New York and London: McGraw-Hill.
 MASON, W. P. (1946). *Phys. Rev.* **70**, 705.
 MASON, W. P. (1947). *Bell Syst. Tech. J.* **26**, 80.
 PÖCKELS, F. (1906). *Lehrbuch der Kristallographie*. Leipzig and Berlin: Teubner.

Détermination de la structure

$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique. Les dimensions de la maille élémentaire sont:

$$a = 5,44 \pm 0,02, \quad b = 8,69 \pm 0,02, \quad c = 6,31 \pm 0,01 \text{ Å.}$$

La maille élémentaire contient 4 molécules $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les extinctions systématiques conduisent à deux groupes de symétrie possibles: $Pmnc$ ou Pnc . Les projections de la fonction de Patterson $P(x, y)$ et $P(y, z)$ permettent d'exclure le premier cas. Le groupe de symétrie est donc $Pnc - C_{2v}^9$.

La maille élémentaire n'a pas de centre de symétrie: seule la projection parallèle à **a** possède un centre de symétrie.

Nous avons commencé à étudier la projection $\rho(y, z)$ de la densité électronique, car l'existence d'un centre de symétrie simplifie les calculs. Par l'interprétation de la projection de la fonction de Patterson $P(y, z)$, et par quelques essais, nous avons trouvé les positions approximatives des atomes: par des calculs successifs des signes et des synthèses de Fourier, nous avons amélioré ces positions, jusqu'à obtenir la projection définitive de la densité électronique (Fig. 1). Sur cette projection on ne peut pas déterminer les paramètres y et z des atomes avec précision, car trop d'atomes sont superposés.

Nous avons étudié ensuite la projection $\rho(x, y)$. En partant des coordonnées atomiques y , obtenues sur $\rho(y, z)$, et en tenant compte des indications de la projection $P(x, y)$, nous avons obtenu les positions approximatives des atomes. Quelques calculs des angles des

phases et des synthèses de Fourier, nous ont amenés à la projection de la densité électronique $\rho(x, y)$ (Fig. 2). La plupart des atomes apparaissent bien résolus sur $\rho(x, y)$, et l'étude de la projection $\rho(x, z)$ a permis de préciser certaines coordonnées atomiques (Fig. 3).

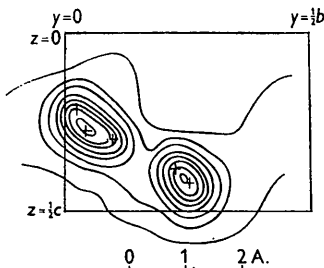


Fig. 1. Projection de la densité électronique $\rho(y, z)$. Les courbes d'égale densité électronique sont espacées de 3 é.Å.⁻². La première courbe correspond à 0 é.Å.⁻².

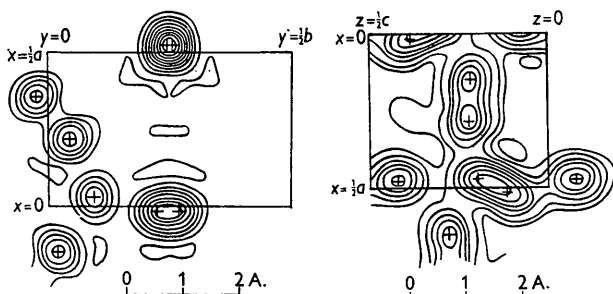


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. Projection de la densité électronique $\rho(x, y)$. Espace-ment des courbes 3 é.Å.⁻². La première courbe correspond à 0 é.Å.⁻².

Fig. 3. Projection de la densité électronique $\rho(x, z)$. Espace-ment des courbes 2 é.Å.⁻². La première courbe correspond à 0 é.Å.⁻².

Discussion de l'erreur

Deux des trois projections de la densité électronique ne possèdent pas de centre de symétrie, et le calcul des synthèses de Fourier doit se faire avec les angles des phases α . L'incertitude sur la valeur de ces angles, qui varient d'une manière continue avec les coordonnées atomiques, est une source d'erreur importante: elle a été discutée par Cruickshank (1950) et par nous mêmes (Luzzati, à paraître).

On a démontré que les erreurs dans les coordonnées obtenues dans le cas d'une structure non-centrosymétrique sont deux fois plus grandes que celles d'une structure centrosymétrique, toutes choses égales par ailleurs.

Pour corriger les effets de l'interruption abrupte des séries de Fourier, et pour déterminer la position correcte des atomes dont les pics ne sont pas bien séparés sur les projections, il est utile de connaître la forme de l'atmosphère électronique des atomes, telle qu'elle est donnée par les synthèses de Fourier utilisées.

Nous l'avons calculée par une méthode quelque peu différente de celles proposées jusqu'ici (Cruickshank, 1949).

Soit une structure constituée par i atomes, situés aux points \mathbf{r}_i : leurs nombres atomiques sont N_i . La densité électronique calculée dans un cas réel a la forme:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{|S|=0}^{|S|_{\max.}} |F_o| \cos [2\pi(\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_c].$$

On peut écrire:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{|S|=0}^{|S|_{\max.}} |\hat{F}_c| \left| \frac{F_o}{\hat{F}_c} \right| \cos [2\pi(\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_c]$$

$|\hat{F}_c|$ sont les facteurs de structure calculés en attribuant à chaque atome un facteur f_0 égal au nombre atomique, indépendant de l'angle de diffraction.

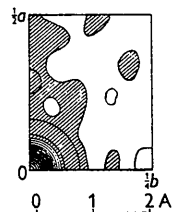


Fig. 4. $\phi(x, y)$. La région négative est hachurée. Equidistance des courbes 0,1 Å.⁻². Hauteur du pic à l'origine 1,86 Å.⁻².

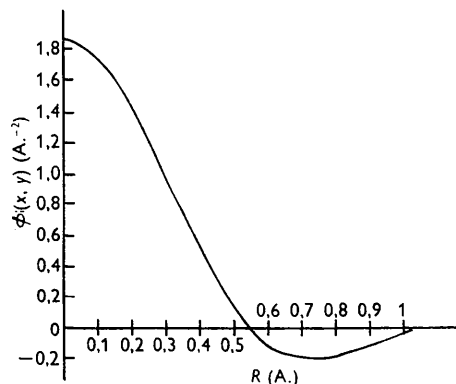


Fig. 5. Section radiale de $\phi(x, y)$.

Puisque $\rho(\mathbf{r})$ est la transformée de Fourier du produit des fonctions $|\hat{F}_c| \exp[-2\pi i \alpha_c]$ et $|F_o|/|\hat{F}_c|$, elle est égale au produit de composition de leurs transformées de Fourier (Folding).

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{|S|=0}^{|S|_{\max.}} \left| \frac{F_c}{\hat{F}_c} \right| \cos 2\pi(\mathbf{r} \times \mathbf{s}),$$

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{|S|=0}^{\infty} |\hat{F}_c| \cos [2\pi(\mathbf{r} \times \mathbf{s}) - \alpha_c],$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\text{maille élém.}} \rho_c(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{R} - \mathbf{r}) dV_R.$$

La fonction $\rho_c(\mathbf{r})$ représente les i atomes, chacun avec toute sa masse concentrée dans le point \mathbf{r}_i . En conséquence on a: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i N_i \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$.

Si les atomes sont isotropes, et si leurs formes sont homothétiques et proportionnelles aux nombres atomiques, $\phi(\mathbf{r})$ est une fonction à symétrie sphérique, formée

par un pic à l'origine, accompagné par les anneaux de diffraction. Ce pic a la forme des atomes, compte tenu de l'interruption de la série.

Plusieurs causes peuvent déformer $\phi(\mathbf{r})$: une différence entre la forme des atmosphères électroniques des atomes, une anisotropie des atomes, ou bien encore des erreurs dans les positions atomiques qui ont servi pour le calcul des $|\hat{F}_c|$.

Les expressions mathématiques ci-dessus établissent

En partant de la section radiale de $\phi(x, y)$ (Fig. 5) nous avons déterminé la forme de la densité électronique sur la droite qui joint deux atomes, pour différentes distances entre les atomes: en comparant ensuite les sections de la densité électronique $\rho(x, y)$ avec les courbes ainsi tracées, nous avons déterminé les positions respectives d'atomes voisins et corrigé les erreurs de position des pics dues à la superposition des atmosphères électroniques et à l'interruption de la série de Fourier.

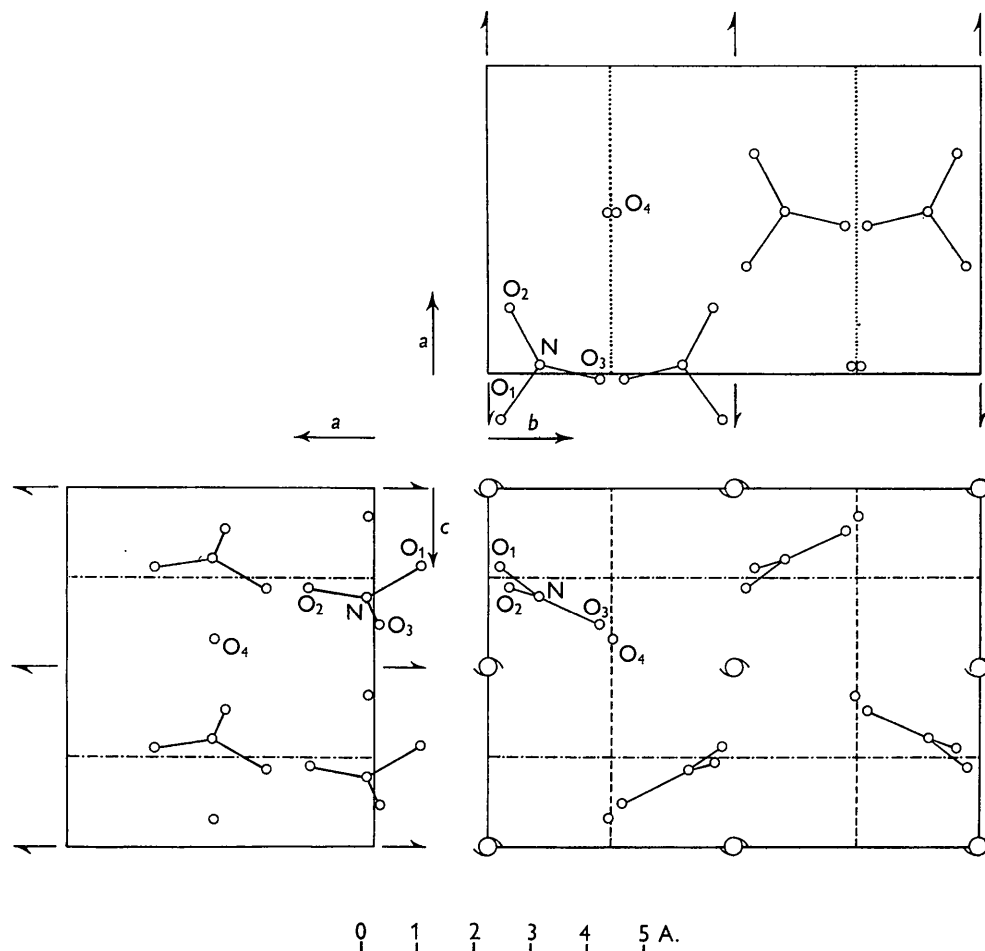


Fig. 6. Projections de la maille élémentaire, avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie.

une relation entre $\phi(\mathbf{r})$ et la densité électronique, et l'étude de $\phi(\mathbf{r})$ peut permettre de déceler certaines causes d'anomalie et de discuter les erreurs; par exemple, une anisotropie de l'agitation thermique, orientée de même façon pour tous les atomes, se manifeste par l'allongement du pic à l'origine de $\zeta(\mathbf{r})$.

Nous avons calculé $\phi(x, y)$ pour la projection $\rho(x, y)$ (Fig. 4). Dans ce calcul, lorsque $|\hat{F}_c|$ est très petit, nous avons remplacé $|F_o|/|\hat{F}_c|$ par sa valeur moyenne pour l'angle de diffraction correspondant.

Jusqu'à une distance de 1 Å. de l'origine, $\phi(x, y)$ possède une symétrie circulaire, mais même aux distances plus grandes les irrégularités ne dépassent pas 8 % de $\phi(0, 0)$.

Après avoir effectué ces corrections, et en tenant compte de l'incertitude des angles des phases, nous estimons l'erreur probable $\pm 0,06$ Å., par analogie avec des structures similaires.

Description de la structure

Les coordonnées atomiques sont portées sur le Tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x/a	y/b	z/c
O ₁	-0,152	0,023	0,217
O ₂	0,225	0,040	0,278
O ₃	-0,017	0,225	0,383
O ₄	0,520	0,253	0,423
N	0,027	0,098	0,302

La molécule HNO_3 est plane, aux erreurs expérimentales près. Les longueurs des liaisons interatomiques et des angles de valence sont:

Liaison	Longueur de la liaison	Angle opposé à la liaison
$\text{N}-\text{O}_1$	$\pm 0,06 \text{ \AA}$.	$\pm 5^\circ$
$\text{N}-\text{O}_2$	1,29 \AA .	127°
$\text{N}-\text{O}_3$	1,20 \AA .	119°
$\text{N}-\text{O}_3$	1,24 \AA .	114°

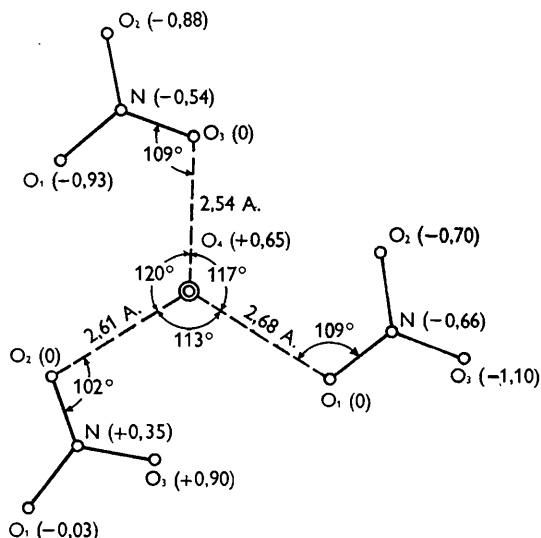


Fig. 7. Représentation d'un oxygène de l'eau, avec les trois molécules HNO_3 auxquelles l'attachent les liaisons hydrogène. Les chiffres entre parenthèse indiquent la cote des atomes sur le plan défini par les trois atomes d'oxygène qui échantent des liaisons hydrogène avec l'eau.

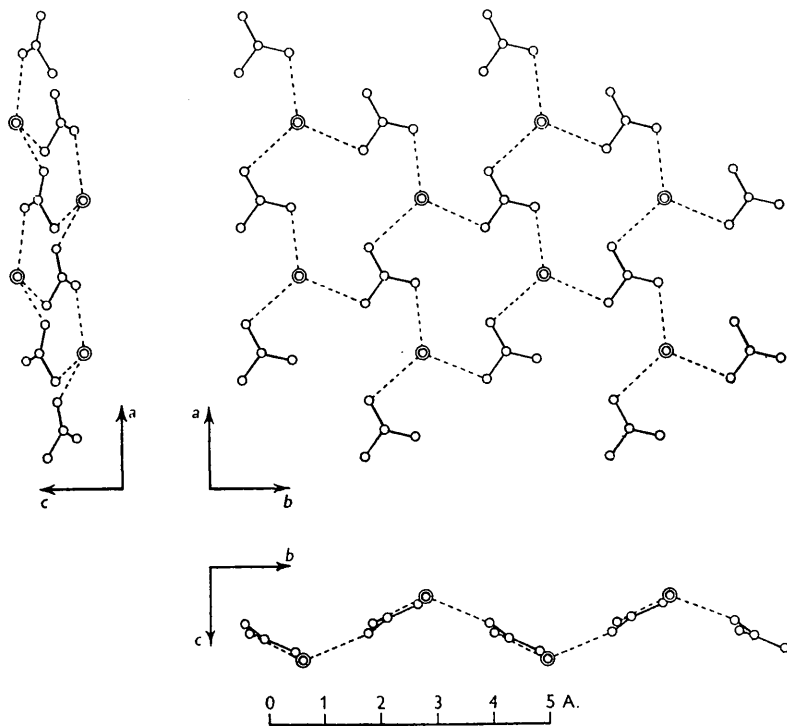


Fig. 8. Projections d'un feuillet formé par les molécules attachées par des liaisons hydrogène.

Il est probable que l'atome d'hydrogène est lié à l'atome O_1 , car la liaison $\text{N}-\text{O}_1$ est plus longue que les autres, et l'angle opposé à $\text{N}-\text{O}_1$ est le plus grand: en réalité ces différences sont à peine supérieures aux erreurs.

En admettant que la molécule possède un plan de symétrie (l'écart est inférieur aux erreurs expérimentales), et en adoptant les valeurs moyennes des angles et des liaisons symétriques on aurait la molécule:

$\text{N}-\text{OH}$	1,29 \AA .	127°
$\text{N}-\text{O}$	1,22 \AA .	$116,5^\circ$

Cette molécule moyenne est presque identique à celle de l'acide anhydre, si ce n'est une petite différence que nous discutons ci-dessous.

Trois distances intermoléculaires (2,54, 2,61, 2,68 \AA .) sont plus courtes que toutes les autres (toutes supérieures à 2,95 \AA .). Ces trois distances sont caractéristiques de la liaison hydrogène.

La configuration d'un oxygène de H_2O avec les trois HNO_3 qui l'entourent, est représentée dans la Fig. 7. Les trois liaisons hydrogène ont presque la même longueur, et les angles qu'elles forment deux à deux sont presque égaux (120° , 117° , 113°); les angles entre les liaisons NO et les liaisons hydrogène sont pratiquement identiques (102° , 109° , 109°); l'oxygène de H_2O est très voisin des plans des trois molécules HNO_3 , les distances atteignant au maximum quelques dixièmes d'Ångström.

L'ensemble des molécules reliées par les liaisons hydrogène forme des feuillet indéfinis, perpendiculaires à l'axe cristallographique c . Le cristal est

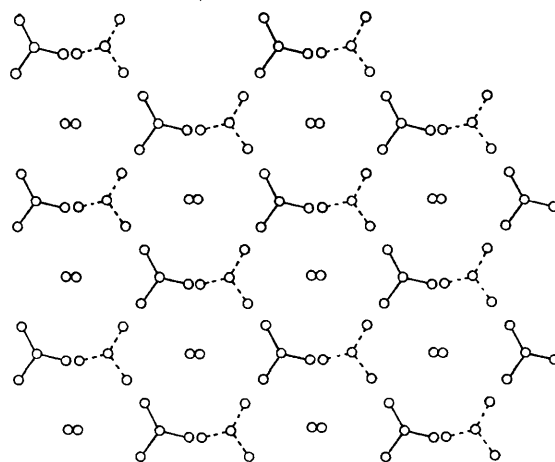


Fig. 9. Projection du cristal perpendiculairement à c . La pseudo-symétrie hexagonale est mise en évidence.

formé par la suite de deux espèces de feuillets, se déduisant l'un de l'autre par l'opération d'un plan miroir avec glissement $\frac{1}{2}c$, et en contact de van der Waals entre eux. Il n'y a pas de liaisons hydrogène entre les atomes de deux feuillets différents.

La disposition des liaisons hydrogène étant très symétrique, chaque feuillet possède une pseudo-symétrie ternaire, et l'ensemble du cristal une pseudo-symétrie hexagonale (Figs. 8 et 9).

La grande cohésion du cristal dans les directions perpendiculaires à c , c'est-à-dire dans les plans des liaisons hydrogène, et la pseudo-symétrie ternaire de chaque feuillet expliquent la formation des macles, dont les éléments monocristallins ont l'axe c en commun et sont décalés l'un par rapport aux autres par des rotations de $\pm 2\pi/3$.

L'absence de symétrie ternaire rigoureuse indique qu'il n'existe pas d'ions NO_3^- , mais d'autre part la

Tableau 2. $|F_o|$ et $|F_c|$

hkl	$ F_o $	$ F_c $	α (°)	hkl	$ F_o $	$ F_c $	α (°)
020	< 4	1	180	011	9	8	180
040	36	32	0	012	80	50	0
060	27	26	180	013	10	10	0
080	13	12	0	014	9	8	0
0.10.0	< 6	8	180	015	9	5	180
				016	4	1	180
110	10	18	90	017	4	2	0
130	26	32	121				
150	8	6	114	021	54	44	180
170	7	6	118	022	87	57	180
190	10	7	311	023	16	15	0
				024	32	35	0
200	29	35	354	025	< 4	2	180
220	52	54	191	026	< 4	4	180
240	19	15	301				
260	31	30	204	031	5	9	0
280	20	18	352	032	24	21	180
2.10.0	8	6	337	033	11	10	180
				034	30	25	180
310	15	13	11	035	< 4	5	0
330	7	6	194	036	10	11	0
350	25	27	319				
370	18	17	300	041	33	28	180
390	19	21	302	042	< 4	1	180
				043	18	25	0
400	36	27	13	044	< 4	4	180
420	22	22	182	045	12	9	180
440	9	6	354	046	10	12	180
460	23	22	190				
480	6	10	62	051	< 4	1	180
				052	28	22	0
510	8	8	55	053	5	7	180
530	25	26	159	054	6	8	0
550	7	5	117	055	14	16	0
570	10	12	159	056	3	1	180
600	24	27	48	061	25	22	180
620	19	13	120	062	9	8	180
640	9	11	21	063	10	6	0
				064	6	10	0
002	48	45	180	065	< 4	3	180
004	9	5	0	066	< 4	3	0
006	12	13	180				
				071	< 4	8	0
102	12	16	319	072	15	16	180
104	23	26	141	073	14	10	180
106	12	16	22	074	5	2	180
				075	5	1	0
202	21	23	22				
204	16	24	186	081	< 4	3	180
206	< 3	2	168	082	6	3	0
				083	7	11	0
302	17	11	238	084	< 4	4	180
304	17	21	80	085	7	8	180
306	< 3	2	299				
				091	< 4	4	180
402	5	3	274	092	< 4	3	0
404	8	8	158	093	5	3	0
406	3	5	181	094	7	8	0
502	9	8	226	0.10.1	9	10	180
504	13	10	122	0.10.2	5	3	180
602	8	8	267				

configuration pseudo-symétrique et les longueurs anormalement courtes des liaisons hydrogène suggèrent une distribution des charges sur les atomes de NO_3 intermédiaire entre celle de l'ion NO_3^- , et celle de la molécule HNO_3 à l'état gazeux et dans les cristaux d'acide anhydre.

On remarque sur le tableau suivant que les molécules HNO_3 de l'acide anhydre sont plus éloignées de la symétrie ternaire que celles de l'acide à une molécule d'eau, bien que les différences soient à la limite de l'erreur de mesure.

	N-OH	N-O
HNO_3	1,30 Å.; 134°	1,24 Å.; 113°
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,29 Å.; 127°	1,22 Å.; 116,5°

Bibliographie

- BOUTTIER, L. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1419.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 10.
 GRISON, E., ERIKS, K. & VRIES, J. L. DE (1950). *Acta Cryst.* **3**, 290.
 LUZZATI, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 120.

Acta Cryst. (1951). **4**, 244

The Crystal Structures of Molybdenum Trifluoride, MoF_3 , and Tantalum Trifluoride, TaF_3

BY V. GUTMANN* AND K. H. JACK

Chemistry Department, King's College, Newcastle-upon-Tyne, England

(Received 14 September 1950)

Molybdenum trifluoride and tantalum trifluoride are isostructural with rhenium trioxide, ReO_3 . The cubic unit cell, with space group $Pm\bar{3}m$, contains one metal atom at 0, 0, 0 and three fluorine atoms at $\frac{1}{2}, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, 0$; and $0, 0, \frac{1}{2}$. The structure consists of regular octahedra of fluorine atoms, each with a metal atom at its centre, joined by sharing corners only. The structure is alternatively described as a cubic close-packing of fluorine atoms in which one-quarter of the octahedral interstices are occupied by metal atoms and in which one-quarter of the fluorine atom sites remain vacant. For MoF_3 , $a = 3.8985 \pm 0.0005$, Mo-F = 1.949 and F-F = 2.757 Å. For TaF_3 , $a = 3.9012 \pm 0.0002$, Ta-F = 1.951 and F-F = 2.759 Å.

Introduction

The anhydrous trifluorides of molybdenum and tantalum, MoF_3 and TaF_3 , have recently been prepared by Emeléus & Gutmann (1949, 1950). Of the trifluorides of the transition elements, the only structures which have previously been investigated are those of scandium, iron, cobalt, palladium and rhodium trifluorides. Scandium trifluoride has a rhombohedrally distorted rhenium trioxide (ReO_3) structure (Nowacki, 1939). Some workers (Wooster, 1933; Nowacki, 1939) consider FeF_3 , CoF_3 , PdF_3 and RhF_3 also to have this distorted ReO_3 structure with an approximately cubic close-packing of fluorine atoms. Others (Ebert, 1931; Ketelaar, 1931, 1933) consider these fluorides to be similar to aluminium trifluoride, AlF_3 , in which the fluorine atoms are in considerably distorted hexagonal close-packing. Wyckoff (1948, section 1, chap. 5, text p. 13) states that the results of the relevant published analyses are confusing and he emphasizes the need for further study of these crystals.

In the present and subsequent papers quantitative X-ray investigations of several fluorides of transitional elements are described. The results offer new structural data and resolve some previous difficulties.

* Now at Institut für allgemeine Chemie, Technische Hochschule, Vienna VI, Austria.

Experimental

Powder photographs of molybdenum and tantalum trifluorides, prepared by Emeléus & Gutmann (1949, 1950), were taken at $18 \pm 2^\circ \text{C}$. in a 9 cm. cylindrical camera using $\text{Fe K}\alpha$ monochromatic radiation (α_1 , 1.93597; α_2 , 1.93991 Å.) from synthetic lithium fluoride (200) planes. The films, which showed a low background intensity, were microphotometered with a Dobson-type instrument (1923) and values of integrated intensities in arbitrary units were obtained by measuring areas under the photometer curves with a planimeter.

For any line in a powder photograph the intensity is given by

$$I = \text{constant} \cdot F_{hkl}^2 \cdot \frac{1 + \cos 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot p \cdot A \\ \times \exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2],$$

where α is the angle of reflexion in the monochromator, and other symbols have their usual meanings. In calculating intensities, the absorption-edge effect was found from Hönl's formula (see James, 1948, vol. 2, pp. 160, 608) and absorption and arbitrary temperature factors were obtained in the normal way (Bradley, 1935; Bradley & Lu, 1937). Unit-cell dimensions were calculated by the extrapolation method of Nelson & Riley (1945).