

S'il n'y a pas de superposition d'atomes:

$$\overline{(\rho_M - \rho)^2} = \frac{1}{V_m} \int \{(\chi - 1)^2 \Phi_Q + (\tau - 1)^2 \Phi_T\} dv_s. \quad (89)$$

On a finalement:

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = \frac{1}{V_m} \int_{v_s} \{(F - F')^2 - (\chi - 1)^2 \Phi_Q - (\tau - 1)^2 \Phi_T\} dv_s. \quad (90)$$

Dans les structures centrosymétriques  $F - F' = 0$  partout où les signes de  $F$  et  $F'$  coïncident, et  $F - F' =$

$2F$  où les signes sont contraires: dans ce cas on peut donc calculer la valeur expérimentale de (90).

#### Bibliographie

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 10.  
 DUNITZ, J. D. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 995.  
 HEMILY, P. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2085.  
 LUZZATI, V. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 193.  
 LUZZATI, V. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 367.  
 LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

*Acta Cryst.* (1953). **6**, 152

## Structure Cristalline de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . I. Resolution de la Structure; Utilisation de la Fonction de Patterson

PAR V. LUZZATI\*

*Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 Quai Henri IV, Paris 4<sup>e</sup>, France*

(Reçu le 29 mars 1952)

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is orthorhombic with space group  $P2_12_12_1$ . The structure has been determined by the quantitative interpretation of a three-dimensional modified Patterson function. Atomic coordinates have been refined by repeated Fourier projections and an example is given of the systematic application of the difference  $|F_o| - |F_c|$  to determine the mean error in the atomic positions. An example is also given of a case in which repeated Fourier projection converged to incorrect atomic positions.

### Introduction

Ce travail forme partie d'un ensemble d'études entreprises dans ce laboratoire sur la structure cristalline de l'acide nitrique et de composés similaires.  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Grison, Eriks & de Vries, 1950),  $\text{HNO}_3$  (Luzzati, 1951a),  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Luzzati, 1951b) ont déjà fait l'objet de publications: avec  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nous achevons la description de la structure des phases cristallines du système acide nitrique-eau.

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés aux modifications de la forme du groupe  $\text{NO}_3$  dans les différentes phases solides, et au rôle de l'eau dans les cristaux. Pour préciser ces deux points, nous avons essayé d'étudier les détails de la densité électronique: les circonstances particulièrement favorables, au point de vue cristallographique, nous ont permis de déterminer la position des atomes d'hydrogène.

Nous avons décomposé en deux parties la présentation de ce travail. Dans la première on trouvera la description des méthodes expérimentales et la détermination des coordonnées atomiques. La deuxième partie, qui sera publiée ultérieurement, traitera de la détermination des coordonnées des atomes d'hydrogène, et de la précision des résultats. La description chimique de la structure y sera donnée.

\* Adresse actuelle: Protein Structure Project, Polytechnic Institute of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N. Y., U. S. A.

### Partie expérimentale

#### Manipulations à basse température

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fond à  $-18,5^\circ \text{C}$ . Nous avons préparé les cristaux par une technique quelque peu différente de celles décrites jusqu'ici (Bouttier, 1949; Abrahams, Collin, Lipscomb & Reed, 1950). Le récipient contenant le liquide à cristalliser est introduit dans un vase Dewar non argenté. Un courant d'air froid et sec, obtenu par ébullition d'air liquide, circule entre le vase Dewar et le récipient: on règle la vitesse de cristallisation en ajustant le débit d'air froid. Quand les cristaux ont atteint la taille voulue on extrait le liquide qui reste dans le tube à l'aide d'une pipette, et on refroidit énergiquement.

On arrive à séparer ainsi une grande quantité de cristaux uniques, qu'on peut conserver indéfiniment en gardant le récipient dans la neige carbonique. À l'aide d'une pince refroidie, on choisit un cristal, on l'extrait du tube, on l'examine en le déposant sur une platine métallique refroidie, on le coupe éventuellement et on le fixe finalement à l'extrémité d'un fil métallique à l'aide d'une graisse au silicone. Le fil et le cristal sont ensuite transportés et montés sur la chambre de Weissenberg, où le cristal est maintenu dans un jet d'air froid et sec pendant le temps de pose.

Le liquide ayant la composition  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est très visqueux à basse température et cristallise difficilement. Nous avons employé un liquide ayant une

composition pondérale de 40%  $\text{HNO}_3$ , 60%  $\text{H}_2\text{O}$  environ: en refroidissant ce mélange il se dépose d'abord des cristaux de  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles allongées suivant  $c$ .

#### Maille élémentaire

Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg des équateurs et des strates, le cristal tournant autour des axes  $c$  et  $a$ . Tout l'espace réciproque contenu dans la sphère  $|s| = 2 \sin \theta / \lambda \leq 1,17$  a été exploré, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

Les dimensions de la maille élémentaire ont été mesurées en superposant aux clichés de Weissenberg des équateurs  $h = 0$  et  $l = 0$  le diagramme de diffraction d'un fil d'aluminium.

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système orthorhombique. Les dimensions de la maille élémentaire sont:

$$a = 9,50 \pm 0,02, \quad b = 14,66 \pm 0,02, \quad c = 3,38 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Les seules extinctions systématiques qu'on observe sont celles des taches  $h00, 0k0, 00l$  pour  $h, k,$  et  $l$  impaires: ces extinctions caractérisent sans ambiguïté le groupe de symétrie  $P2_12_12_1-D_2^2$ . La maille élémentaire contient 4 ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); densité calculée  $d = 1,65 \text{ g.cm.}^{-3}$ , densité de  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à  $20^\circ \text{C}$ .  $d = 1,33 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

#### Calculs

Les taches de diffraction ont été enregistrées sur quatre films superposés: leurs intensités ont été estimées par comparaison visuelle avec une échelle photographique.

Les calculs des séries de Fourier et des facteurs de structure ont été effectués par des méthodes mécanographiques (Luzzati, 1950), avec des machines Bull, grâce à la complaisance du Centre Mécanographique du Ministère de la Guerre.

### Fonction de Patterson

#### Calculs préliminaires

Résoudre une structure cristalline consiste en général à disposer à l'intérieur d'un certain volume un petit nombre de molécules, dont la forme est à peu près connue: les opérations de symétrie du groupe, et de simples considérations d'encombrement fournissent alors des renseignements importants. Au contraire, dans le cas de  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , il faut trouver la position de 12 atomes O et de 4 groupements  $\text{NO}_3$ , qui échangent entre eux des liaisons hydrogène; *a priori*, on connaît donc seulement la forme des groupements  $\text{NO}_3$ , et la distance minimum entre atomes voisins. Nous nous sommes proposé d'essayer de résoudre la structure sans hypothèses préalables en utilisant surtout la fonction de Patterson.

Puisque le paramètre  $c$  est très court, dans une première tentative nous avons essayé d'interpréter la projection  $xOy$  de la fonction de Patterson: nous avons

abouti à une solution fautive (voir Appendice). Nous avons entrepris alors l'interprétation quantitative de la fonction de Patterson, calculée dans l'espace à trois dimensions.

Rappelons que la fonction de Patterson d'un cristal est elle-même périodique avec les translations élémentaires du cristal. Si la maille élémentaire du cristal contient  $N$  atomes, la maille élémentaire du pseudo-cristal de Patterson contient  $N^2$  pseudo-atomes, situés aux points  $r_i - r_j$ ,  $r_i$  et  $r_j$  étant les positions de deux atomes du cristal. La forme de chaque pseudo-atome est la transformée de Fourier du produit  $f_i f_j$ , si  $f_i$  et  $f_j$  sont les facteurs de structure des atomes.

Le cristal de  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  appartient au groupe de symétrie  $P2_12_12_1$ , sa maille élémentaire contient 28 atomes sans compter les atomes d'hydrogène. La maille élémentaire de sa fonction de Patterson contient donc  $28^2 = 784$  pseudo-atomes, dont 28 sont situés à l'origine (facteur de structure  $f_i^2$ ) et  $3 \times 28 = 84$  se trouvent dans les plans de Harker  $x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$  (facteurs de structure  $f_j^2$ ). Les autres, au nombre de  $28^2 - 4 \times 28 = 672$  sont situés en n'importe quel point de la maille (facteurs de structure  $f_i f_j$ ). Si l'on exclut les 28 pseudo-atomes de l'origine, 756 pseudo-atomes sont contenus dans un volume de  $471 \text{ \AA}^3$ : la densité est donc de 1,605 pseudo-atomes par Ångström cube. Cette densité est très élevée, si on la compare à celle des atomes dans ce même cristal (0,059 atomes  $\text{\AA}^{-3}$ ): d'autre part un pseudo-atome, dont le facteur de structure est  $f^2$ , a une forme plus étalée que celle d'un atome dont le facteur de structure est  $f$ . A cause de ces deux effets, la plupart des pseudo-atomes se trouvent confondus dans des amas, et la résolution de la fonction de Patterson est faible.

La résolution peut être améliorée en modifiant la forme des pseudo-atomes. Il faut tenir compte, pour le faire, de ce que cette forme est la transformée de Fourier d'une fonction connue seulement jusqu'à  $|s| \leq 2 \sin \theta_{\text{max}} / \lambda$ : on ne peut pas concentrer la densité d'un pseudo-atome dans une petite région autour de son centre sans faire apparaître des ondulations positives et négatives (anneaux de diffraction) à partir d'une certaine distance du centre. Il nous faut donc chercher une forme du facteur de structure du pseudo-atome telle que sa transformée de Fourier soit un pic peu étalé, et dont les anneaux de diffraction ne soient pas gênants.

Nous avons utilisé le procédé suivant:

(a) Par la méthode statistique de Wilson (1942) nous avons calculé  $\sum_{j=1}^N f_j^2$  (la somme est étendue à tous les atomes de la maille élémentaire) et l'échelle absolue.

(b) Nous supposons que le facteur de structure  $f_N$  et  $f_O$  de l'azote et de l'oxygène sont de même forme et égaux respectivement à  $n\hat{f}$  ( $n =$  numéro atomique,  $\hat{f} =$  facteur atomique 'unitaire').

Nous choisissons *a priori* de donner aux pseudo-atomes une forme telle que leur facteur de structure

soit:  $n_i n_j \exp(-\alpha|s|^2)$ . Nous calculons le paramètre  $\alpha$  de telle sorte que le pseudo-atome (qui sera la transformée de Fourier d'une fonction égale à  $n_i n_j \exp(-\alpha|s|^2)$  entre  $|s| = 0$  et  $|s| = 1,17$  et égale à 0 pour  $|s| > 1,17$ ) présente des anneaux de diffraction dont le premier minimum soit de l'ordre de 1% de la densité au centre du pseudo-atome. Nous trouvons  $\alpha = 1,86$ .

Pour imposer aux pseudo-atomes la forme voulue, nous allons donc multiplier chaque  $F_{hkl}^2$  par la fonction:

$$\beta(|s|) = \exp(-1,86|s|^2) \hat{f}^2.$$

(c) Nous avons supprimé les pseudo-atomes situés à l'origine en soustrayant leur facteur de structure de chaque terme  $F_{hkl}^2 \cdot \beta(|s|)$ . On évite ainsi les anneaux de diffraction du pic origine qui atteignent un tiers de la hauteur d'un pseudo-atome N-O.

La fonction de Patterson a été donc calculée avec les amplitudes suivantes:

$$\exp(-1,86|s|^2) \left\{ \frac{F_{hkl}^2}{\hat{f}^2} - \sum_{j=1}^N n_j^2 \right\}.$$

Le calcul a été effectué en divisant  $a$  et  $b$  en 60 parties,  $c$  en 12. La fonction de Patterson a été mise à l'échelle absolue.

En calculant la transformée de Fourier de la fonction égale à  $n_i n_j \exp(-1,86|s|^2)$  entre  $|s| = 0$  et  $|s| = 1,17$  et à 0 pour  $|s| > 1,17$ , nous avons obtenu la forme théorique des pseudo-atomes isolés.

### Interpretation

Dans la fonction de Patterson ainsi calculée presque tous les pseudo-atomes sont confondus dans des amas, sauf quelquesuns, situés dans la région qui entoure l'origine; ces derniers correspondent aux distances internes du groupement  $\text{NO}_3$ , car ces distances sont plus courtes que toutes les autres dans la structure. Nous avons interprété la fonction de Patterson en utilisant d'abord ces pics. Nous avons procédé dans l'ordre suivant:

(a) détermination de la forme et de l'orientation des groupements  $\text{NO}_3$ , par l'utilisation des pseudo-atomes voisins de l'origine; (b) recherche de la position des  $\text{NO}_3$  dans la maille; (c) détermination de la position des autres atomes.

(a) On reconnaît, autour de l'origine, quelques pics isolés: à partir d'une distance de 2,5 Å, les pseudo-atomes se confondent dans des gros amas. Ces pics sont formés par un petit nombre de pseudo-atomes (4 au maximum), dont les positions ont été déterminées par des essais: en supposant les positions connues, nous avons calculé la forme du pic résultant de la superposition de pseudo-atomes ayant la forme théorique, et nous l'avons comparée à la forme expérimentale. Les positions de cet ensemble de pseudo-atomes ont indiqué la forme et l'orientation du groupement  $\text{NO}_3$ .

(b) Dans la maille élémentaire de  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  les quatre groupements  $\text{NO}_3$  sont reliés deux à deux par

les trois systèmes d'axes binaires hélicoïdaux. Deux  $\text{NO}_3$ , se déduisant l'un de l'autre par un axe binaire hélicoïdal, donnent un ensemble de 16 distances interatomiques (sans compter les distances internes de chaque  $\text{NO}_3$ ), dont quatre sont contenues dans le plan de Harker. Puisque la forme et l'orientation des  $\text{NO}_3$  sont connues, on peut déterminer la position relative de ces 16 pseudo-atomes; leur position absolue dépend seulement de la position des  $\text{NO}_3$  par rapport à l'axe binaire hélicoïdal, c'est-à-dire de deux paramètres.

Avec la position de ces pseudo-atomes, en leur attribuant la forme théorique, on peut calculer une fonction continue, qu'on appellera 'Patterson partielle'. En faisant varier les deux degrés de liberté de  $\text{NO}_3$  on chercherait alors une position de cette fonction, dans l'espace de Patterson, pour laquelle elle serait partout égale ou inférieure à la fonction de Patterson expérimentale; cette position fixerait les deux coordonnées recherchées.

Cette méthode est quelque peu laborieuse, car elle exige le calcul de la fonction de 'Patterson partielle' dans l'espace à trois dimensions; nous avons employé un procédé plus sommaire, qui a été efficace dans notre cas. Nous savons que, au centre de chaque pseudo-atome, la fonction de 'Patterson partielle' est au moins égale au maximum théorique d'un pseudo-atome isolé: nous avons utilisé seulement cette condition. La considération simultanée des 16 conditions pour chaque système d'axes binaires hélicoïdaux nous a permis de déterminer sans ambiguïté la position des  $\text{NO}_3$  dans la maille élémentaire.

(c) Chaque oxygène de l'eau définit un système de 16 distances interatomiques avec les quatre groupements  $\text{NO}_3$ . Les positions relatives de ces pseudo-atomes sont déterminées quand on connaît l'emplacement des  $\text{NO}_3$ : la position absolue dépend seulement des coordonnées de l'oxygène de l'eau. On peut déterminer cette position par une méthode analogue à celle employée pour les groupements  $\text{NO}_3$ . Le problème est ici plus complexe, car il faut fixer les trois coordonnées de l'oxygène à la fois: dans le cas précédent on déterminait les inconnues deux par deux. Néanmoins, en s'aidant de considérations d'encombrement (le volume disponible pour l'eau est réduit quand on a déjà situé quatre  $\text{NO}_3$  dans la maille) on a pu trouver par cette méthode la position des atomes d'oxygène de l'eau.

Les coordonnées atomiques ainsi obtenues sont portées dans le Tableau I(I). La distance moyenne entre ces positions et les positions définitives atteint 0,177 Å.

Il faut remarquer que la méthode d'interprétation de la fonction de Patterson que nous avons employée est essentiellement analogue à celle proposée par Buerger (1951).

### Amélioration des coordonnées atomiques

Nous avons amélioré les coordonnées atomiques par l'étude des trois projections de la densité électronique,

Tableau 1

	I	II	III	IV	
N	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,025 0,334 0,192	0,020 0,335 —	0,018 0,336 —	0,0230 0,3331 0,180
O <sub>1</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,143 0,300 0,050	0,147 0,303 —	0,139 0,306 —	0,1366 0,3057 0,047
O <sub>2</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,918 0,288 0,145	0,916 0,280 —	0,918 0,283 —	0,9176 0,2814 0,169
O <sub>3</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,038 0,413 0,352	0,020 0,415 —	0,011 0,412 —	0,0087 0,4104 0,314
O <sub>4</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,191 0,131 0,417	0,201 0,139 —	0,201 0,141 —	0,2010 0,1412 0,420
O <sub>5</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,254 0,493 0,417	0,254 0,488 —	0,257 0,488 —	0,2564 0,4854 0,408
O <sub>6</sub>	$\begin{cases} x/a \\ y/b \\ z/c \end{cases}$	0,465 0,389 0,252	0,459 0,390 —	0,452 0,390 —	0,4525 0,3896 0,148
$\overline{ \Delta r_3 }$ (Å)	0,177	—	—	—	
$\overline{ \Delta r_2 }$ (Å)	0,128	0,062	0,027	—	

I: Coordonnées obtenues par l'interprétation de la fonction de Patterson

II: Coordonnées indiquées par la première fonction  $\varrho(x, y)$ .

III: Coordonnées indiquées par la deuxième fonction  $\varrho(x, y)$ .

IV: Coordonnées définitives.

$\overline{|\Delta r_3|}$ : Erreur moyenne des positions des atomes, dans l'espace à trois dimensions.

$\overline{|\Delta r_2|}$ : Erreur moyenne des positions des atomes, dans la projection  $xOy$ .

parallèles aux axes cristallographiques: ces trois projections sont centro-symétriques. L'axe  $c$  étant très court (3,38 Å) nous avons utilisé d'abord la projection  $xOy$

Avec les coordonnées  $x$  et  $y$  obtenues par l'interprétation de la fonction de Patterson (Tableau 1(I)),

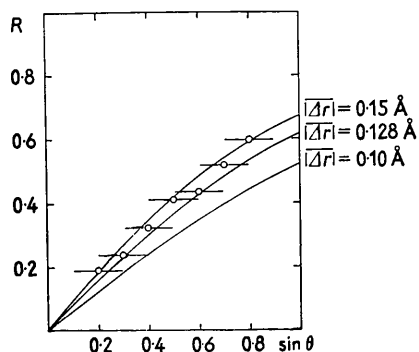


Fig. 1. Fonction  $R$ , correspondant aux coordonnées  $x$  et  $y$  obtenues par l'interprétation de la fonction de Patterson. Les traits horizontaux couvrent les régions de  $\sin \theta$  dans lesquelles on calcule les moyennes. Les courbes représentent les fonctions  $R$  théoriques. ( $\lambda = 1,54$  Å.)

et avec les facteurs de structure atomiques obtenus par la méthode de Wilson (1942), nous avons calculé les  $F_c$  et la fonction  $R = \langle ||F_o| - |F_c|| \rangle \div \langle |F_o| \rangle$  chaque moyenne étant étendue à une petite région de  $\sin \theta$ . Cette fonction  $R$  peut être mise en rapport avec l'erreur moyenne de position des atomes  $\overline{|\Delta r|}$  (Luzzati, 1952); dans la Fig. 1 on compare la fonction  $R$  avec la courbe théorique correspondant à l'erreur moyenne  $\overline{|\Delta r|} = 0,128$  Å (Tableau 1(I)).

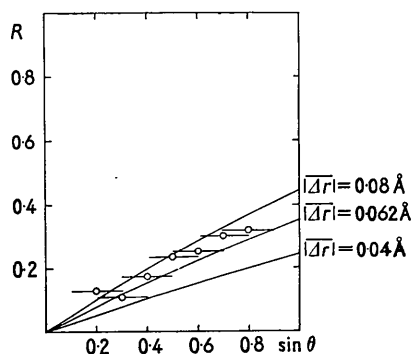


Fig. 2. Fonction  $R$  correspondant aux coordonnées  $x$  et  $y$  obtenues par le premier calcul de  $\varrho(x, y)$ .

Avec les signes des  $F_c$  et les  $|F_o|$  nous avons calculé une première projection de la densité électronique. Quelques atomes  $y$  sont apparus légèrement déplacés, par rapport aux positions précédentes: avec ces nouvelles coordonnées nous avons calculé un deuxième ensemble de  $F_c$ . La fonction  $R$  et la courbe théorique correspondant à  $|\Delta r| = 0,062 \text{ \AA}$  (Tableau 1(II)) sont comparées dans la Fig. 2.

Quelques signes des  $F_c$  ayant changé, nous avons calculé une nouvelle projection de la densité électronique: cette projection est définitive, car les petits déplacements des atomes n'entraînent aucun changement des signes des  $F_c$ . La courbe  $R$  correspondant à ces dernières positions est portée dans la Fig. 3. A ce

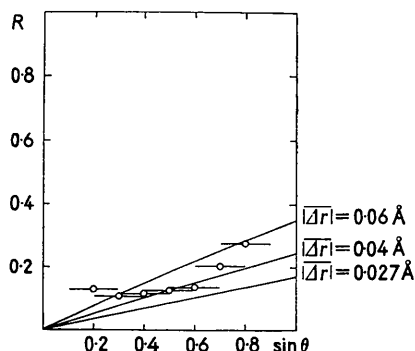


Fig. 3. Fonction  $R$  correspondant aux coordonnées  $x$  et  $y$  définitives (sans correction de l'effet d'interruption de la série).

stade de la détermination de la structure l'écart entre les  $|F_o|$  et les  $|F_c|$  est dû plutôt aux erreurs de mesure des  $|F_o|$  et à l'utilisation de facteurs de structure atomiques incorrects qu'aux erreurs de position des atomes (Luzzati, 1952). On discutera dans la deuxième partie de ce travail l'importance de ces deux facteurs.

En partant des coordonnées  $x$  et  $y$  ainsi déterminées, et des coordonnées  $z$  obtenues par l'interprétation de la fonction de Patterson, et en appliquant le processus d'itération habituel, nous avons calculé les projections  $\rho(x, z)$  et  $\rho(y, z)$  de la densité électronique.

Les coordonnées atomiques obtenues aux différents stades de la détermination de la structure sont portées dans le Tableau 1. Les coordonnées  $x$  et  $y$  définitives ont été corrigées de l'effet de convergence: ceci sera discuté dans la deuxième partie de ce travail.

## APPENDICE

### Essai d'interprétation de la projection $xOy$ de la fonction de Patterson; solution fautive de la structure

La projection  $xOy$  de la fonction de Patterson contient 784 pseudo-atomes, dont 364 sont doubles (la projection  $xOy$  de la maille élémentaire est centrosymétrique) dans une surface de  $139 \text{ \AA}^2$ ; la densité est donc très élevée, il est impossible de reconnaître des pseudo-

atomes isolés. Néanmoins, au cours d'une première tentative, nous avons essayé d'interpréter cette projection, en tenant compte en même temps des conditions d'encombrement et des éléments de symétrie: nous avons obtenu ainsi un ensemble de coordonnées atomiques.

L'accord entre les  $|F_o|$  et les  $|F_c|$  calculés avec ces coordonnées était satisfaisant: par l'application du procédé habituel d'itération (calculs successifs des signes et des séries de Fourier) nous avons abouti à la projection de la densité électronique représentée dans la Fig. 5. Cette projection n'est pas aussi nette que celles qu'on a l'habitude d'obtenir lorsque tous les signes des  $F_c$  sont corrects (Fig. 6); en effet, en plus des pics correspondant aux atomes, on trouve quelques anomalies de la densité électronique, qui atteignent un tiers de la densité au centre des atomes. De même la différence entre  $|F_o|$  et  $|F_c|$ , mise sous la forme d'une courbe  $R$  (Fig. 4), semble indiquer une erreur moyenne  $|\Delta r| = 0,17 \text{ \AA}$ , valeur inadmissible pour une structure achevée. Tout essai pour améliorer cette projection par des petits déplacements des atomes a été inutile: c'est après de longs et infructueux tâtonnements que nous avons décidé de reprendre la structure dès le

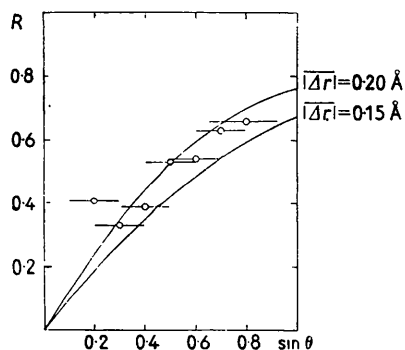


Fig. 4. Fonction  $R$  correspondant aux coordonnées  $x$  et  $y$  obtenues par l'interprétation incorrecte de la projection  $xOy$  de la fonction de Patterson.

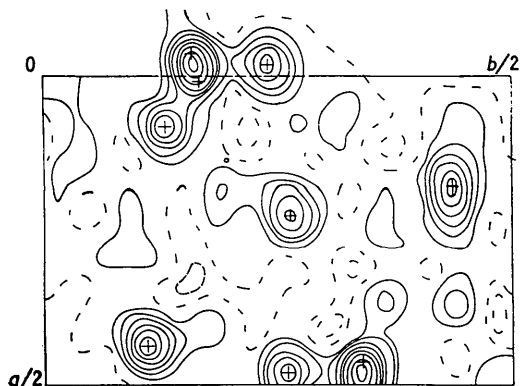


Fig. 5. Projection  $\rho(x, y)$  incorrecte. Les positions atomiques qui ont servi au calcul des signes sont indiquées par une croix. Equidistance des courbes  $2 \text{ \AA}^{-2}$ ; les courbes pointillées correspondent à  $0$  et  $-2 \text{ \AA}^{-2}$ .

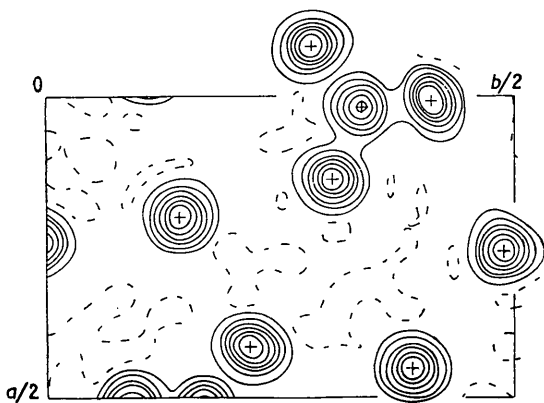


Fig. 6. Projection  $\rho(x, y)$  correcte de la densité électronique. Equidistance des courbes  $2 \text{ \AA}^{-2}$ ; courbe pointillée  $0 \text{ \AA}^{-2}$ .

début, par l'interprétation de la fonction de Patterson calculée dans l'espace à trois dimensions. Nous nous sommes alors aperçus que cette solution est entièrement fausse.

Cet exemple suggère quelques remarques à propos de l'unicité de la solution du problème des structures cristallines. Les deux solutions que nous avons trouvées pourraient être appelées 'pseudo-homométriques' puisqu'elles sont caractérisées par deux fonctions de Patterson presque identiques (deux structures homométriques ont une seule fonction de Patterson en commun). L'existence de solutions homométriques est très peu probable, pour des structures contenant un

nombre élevé d'atomes (Patterson, 1944; Garrido, 1951). Au contraire il nous semble que les cas de structures pseudo-homométriques sont plus fréquents qu'on ne le soupçonne (M. Hemily, dans ce laboratoire, a trouvé sept solutions pseudo-homométriques pour une projection de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); la probabilité d'être induits en erreur est grande lorsque les conditions chimiques et géométriques ne permettent pas d'écarter facilement les solutions fausses. Naturellement l'utilisation d'un plus grand nombre de données expérimentales peut faire disparaître les solutions incorrectes: ceci s'est produit dans  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , par l'utilisation de toutes les intensités  $F_{hkl}^2$  dans la fonction de Patterson tridimensionnelle.

### Bibliographie

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L., LIPSCOMB, W. N. & REED, T. B. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 396.  
 BOUTTIER, L. (1949). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **228**, 1419.  
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.  
 GARRIDO, J. (1951). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **74**, 397.  
 GRISON, E., ERIKS, K. & VRIES, J. L. DE (1950). *Acta Cryst.* **3**, 290.  
 LUZZATI, V. (1950). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **73**, 601.  
 LUZZATI, V. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 120.  
 LUZZATI, V. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 239.  
 LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.  
 PATTERSON, A. L. (1944). *Phys. Rev.* **63**, 195.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

*Acta Cryst.* (1953). **6**, 157

## Structure Cristalline de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . II. Localisation des Atomes d'Hydrogène; Discussion des Erreurs; Description de la Structure

PAR V. LUZZATI\*

*Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 Quai Henri IV, Paris 4<sup>e</sup>, France*

(Reçu le 4 juillet 1952)

The projection  $\rho(x, y)$  has been studied in detail, using the functions  $\rho_o - \rho_c$ , and the hydrogen positions have been determined. Each hydrogen atom is situated between two oxygen atoms, being nearer to one than to the other. The arrangement of hydrogen atoms round the oxygen atom of one of the three water molecules is analogous to that found in ice. The oxygen atom of the second of the water molecules exchanges three hydrogen bonds and two hydrogen atoms are attached to it. The oxygen atom of the third water molecule has three hydrogen atoms, a configuration corresponding to the ion  $\text{OH}_3^+$ . The role of the hydrogen bonds in the structures of anhydrous and hydrated nitric acids is discussed.

### Introduction

Ayant déterminé les coordonnées des atomes d'oxygène et d'azote par l'interprétation des trois projections de la densité électronique (voir première partie

\* Adresse actuelle: Protein Structure Project, Polytechnic Institute of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N. Y., U. S. A.

de ce travail (Luzzati, 1953)), nous avons entrepris l'étude des détails de la projection  $xOy$  en vue d'améliorer les coordonnées  $x$  et  $y$  des atomes d'oxygène et d'azote, et de localiser, si possible, les atomes d'hydrogène. Nous nous sommes servi des fonctions  $\rho_o - \rho_c$ , dont Cochran (1951a) a prouvé l'efficacité dans un cas similaire.