

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

Mesure expérimentale des F_o

Les facteurs de structure utilisés dans la première partie de ce travail avaient été mesurés par comparaison visuelle des taches de diffraction avec une échelle d'intensités; chaque diagramme de Weissenberg avait été enregistré sur un paquet de quatre films photographiques superposés. Pour l'étude des détails de $\rho(x, y)$ nous avons procédé à de nouvelles mesures des F_o .

Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg de l'équateur $l = 0$ avec un cristal en forme d'aiguille qui traversait le faisceau de rayons X: les taches de diffraction ont ainsi une forme allongée dans la direction de l'axe de rotation du cristal. Les intensités ont été mesurées en explorant au microphotomètre une section transversale des taches. Les mesures ont été effectuées avec plusieurs cristaux de tailles différentes (diamètre de l'aiguille compris entre 0,2 et 1 mm.): avec chaque cristal nous avons enregistré une série de clichés, le temps de pose décroissant régulièrement d'un cliché au suivant. Les erreurs dues à l'absorption sont négligeables, étant données la forme et les dimensions des cristaux, la nature des atomes et les précautions adoptées. Toutes les taches dont $I > 5$ ont été mesurées: $I = 4000$ pour la tache la plus intense.

Ayant remarqué que les $|F_o|$ correspondant aux intensités les plus fortes ont une tendance à être systématiquement plus petits que les $|F_c|$, nous avons attribué cette anomalie aux extinctions. En supposant qu'il s'agit d'extinction secondaire, nous avons essayé de la corriger en multipliant les $|F_o|$ par le facteur $\exp(\beta I)$ (*Tables Internationales*). Nous avons cherché la valeur du paramètre β pour laquelle la courbe $[\exp(\beta I) - 1]$ coïncide le mieux avec les points expérimentaux: $|F_c| - |F_o| \div |F_o|$.

Nous avons choisi $\beta = 3,08 \times 10^{-5}$. Cette correction a été vérifiée avant le dernier calcul de $\rho_o - \rho_c$ en faisant intervenir les atomes d'hydrogène dans les $|F_c|$. Il faut remarquer que la correction affecte seulement une dizaine de facteurs de structure, et qu'elle est d'une faible importance: le facteur $\exp(3,08 \times 10^{-5} \times I)$ atteint 1,13, au maximum.

Facteurs de structure atomiques

Dans la première partie de ce travail nous avons admis que les facteurs de structure des atomes d'oxygène et d'azote ont la même forme $f_o/8 = f_N/7 = \hat{f}$. Nous avons calculé \hat{f} avec la relation

$$\hat{f} = \frac{\langle |F_o| \rangle}{\langle |7t_N + 8t_o| \rangle},$$

où t_N et t_o représentent les parties trigonométriques de la contribution des atomes d'oxygène et d'azote aux facteurs de structure, et le signe $\langle \rangle$ indique une moyenne calculée pour tous les points du réseau réci-

proque compris entre deux valeurs voisines de $\sin \theta$ (notation utilisée par Wilson, 1949).

Pour le calcul des fonctions $\rho_o - \rho_c$ nous avons essayé de déterminer avec une plus grande précision les valeurs des facteurs de structure atomiques, car de petites erreurs des f peuvent introduire des anomalies importantes dans $\rho_o - \rho_c$. Nous avons préféré ne pas faire d'hypothèses *a priori* sur la forme des atomes, et nous avons calculé les facteurs de structure atomiques par une méthode purement algébrique.

Nous avons mis les facteurs de structure des atomes d'oxygène et d'azote respectivement sous la forme $f_o = 8\hat{f}u$ et $f_N = 7\hat{f}v$ où u et v sont des fonctions inconnues à déterminer. Pour chaque point du réseau réciproque, on établit une équation:

$$F_o = 8\hat{f}t_o u + 7\hat{f}t_N v.$$

En groupant toutes les équations correspondant à une région de l'espace réciproque où $\sin \theta$ est presque constant, on obtient un système surabondant d'équations linéaires à deux inconnues, qu'on résout par la méthode des moindres carrés.

Les fonctions $\rho_o - \rho_c$ ont montré que les atomes sont isotropes, au moins en première approximation, et que les atomes d'oxygène du groupement NO_3 et ceux de l'eau ont la même forme. Le calcul des f a été repris plusieurs fois au cours des approximations successives (voir ci-dessous): les dernières valeurs ont été obtenues en faisant intervenir les atomes d'hydrogène.

Nous avons déterminé les facteurs de structure des atomes d'hydrogène en calculant:

$$f_H = \frac{\langle (F_o - F_c)' \rangle}{\langle |t_H| \rangle}$$

où t_H est la partie trigonométrique de la contribution des hydrogènes aux facteurs de structure, $(F_o - F_c)'$ est respectivement égal à $|F_o - F_c|$ ou à $-|F_o - F_c|$ si t_H et $(F_o - F_c)$ ont mêmes signes ou signes contraires.

Dans la région voisine de $\sin \theta = 0$ la précision du calcul des facteurs de structure atomiques est médiocre, puisque le nombre de nœuds du réseau réciproque contenus dans cette région est faible. Pour $\sin \theta = 0$, il faut déterminer les valeurs de f par extrapolation; l'incertitude de cette extrapolation est une source d'erreur dans la détermination du contenu électronique des atomes et de l'échelle absolue. Il faut remarquer que cette erreur n'est pas due à la méthode de calcul des facteurs de structure atomiques: elle est inhérente à l'ignorance de F_{000} . Des considérations de continuité limitent l'arbitraire de l'extrapolation, car toute irrégularité autour de l'origine de l'espace réciproque serait accompagnée d'anomalies à grande distance des centres des atomes, là où la densité électronique doit être nulle. Nous estimons que l'erreur moyenne qui affecte la détermination du contenu électronique des atomes est 0,3 électrons pour l'oxygène et l'azote, 0,1 électron pour l'hydrogène.

Les valeurs des facteurs de structure atomiques sont portées dans le Tableau 1.

Tableau 1

$\sin \theta$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)	f_O	f_N	f_H
0	8,50	5,35	0,80
0,05	8,32	5,23	0,77
0,10	7,90	5,01	0,68
0,15	7,06	4,76	0,57
0,20	6,08	4,46	0,47
0,25	5,30	4,15	0,39
0,30	4,70	3,78	0,31
0,35	4,19	3,43	0,25
0,40	3,74	3,08	0,20
0,45	3,32	2,74	0,17
0,50	2,92	2,38	0,14
0,55	2,56	2,11	0,11
0,60	2,23	1,96	0,10
0,65	1,93	1,87	0,09
0,70	1,70	1,66	0,08
0,75	1,48	1,44	0,07
0,80	1,28	1,25	0,07

Dans la Fig. 1 nous avons comparé les courbes f avec celles qu'on obtient par interpolation des valeurs

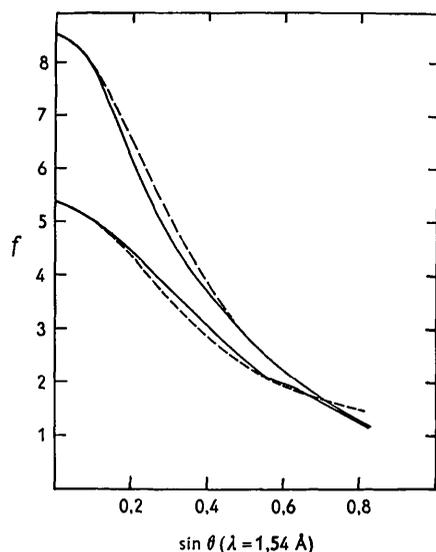


Fig. 1. Facteurs de structure des atomes d'oxygène et d'azote. En trait plein, courbe expérimentale; en pointillé, valeurs des *Tables Internationales* multipliées par $\exp(-\alpha|s|^2)$.

des *Tables Internationales* correspondant à différents états d'ionisation, multipliées par un facteur $\exp(-\alpha|s|^2)$ ($\alpha = 0,15$ pour l'oxygène, $\alpha = 0,46$ pour l'azote). La différence est assez grande surtout pour l'azote, dont la courbe que nous avons déterminée présente une inflexion autour de $|s| = 0,75$, qui n'existe pas dans la courbe des tables; pour l'oxygène la différence est surtout sensible autour de $|s| = 0,33$.

Fonctions $\rho_o - \rho_c$

Avec les coordonnées x et y obtenues par l'interpolation de la projection xOy de la densité électronique

(voir Tableau 1 de la première partie de ce travail) et avec les f déterminés par la méthode exposée ci-dessus, nous avons calculé les F_c et la première fonction $\rho_o - \rho_c$. Le gradient de $\rho_o - \rho_c$ au centre de chaque atome indique l'erreur de la position de l'atome (Cochran, 1951b); puisque la densité électronique de chaque atome est isotrope on a:

$$\Delta \mathbf{r}_j = - \frac{\text{grad} (\rho_o - \rho_c)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j}}{\left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j}}$$

On définit la densité électronique autour d'un atome j :

$$\rho(x, y) = \sum_h \sum_k^{|s| \leq |s|_{\max}} f_j \cos 2\pi [h(x-x_j) + k(y-y_j)] .$$

On peut donc calculer:

$$\left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right|_{\substack{x=x_j \\ y=y_j}} = -4\pi^2 \left\{ \sum_h h^2 \left[\sum_k f_j \right] \right\}_{|s| \leq |s|_{\max}}$$

Avec les équations ci-dessus nous avons déterminé les corrections des positions atomiques ($|\Delta r| = 0,024 \text{ \AA}$). D'autre part, sur le graphique représentant cette première fonction $\rho_o - \rho_c$, nous avons remarqué que sur chaque liaison hydrogène (caractérisée par une distance entre atomes d'oxygène plus petite que $2,90 \text{ \AA}$) il apparaît un pic assez net: nous avons attribué ces pics aux atomes d'hydrogène.

La deuxième fonction $\rho_o - \rho_c$, calculée avec de nouvelles valeurs des f et des coordonnées atomiques, a encore indiqué de petites modifications des positions des atomes ($|\Delta r| = 0,007 \text{ \AA}$). Les pics attribués aux atomes d'hydrogène se trouvent à peu près aux mêmes endroits; on constate une diminution des fluctuations de $\rho_o - \rho_c$ en dehors de ces pics.

Ayant localisé les atomes d'hydrogène, nous avons déterminé leur facteur de structure atomique (voir ci-dessus) et nous avons calculé leur contribution aux facteurs de structure F_o ; ensuite nous avons calculé les facteurs de structure atomiques d'azote et d'oxygène en tenant compte des contributions des atomes d'hydrogène (Tableau 1). Un dernier calcul des F_c avec ces nouveaux facteurs atomiques, mais sans faire intervenir la contribution des atomes d'hydrogène, nous a permis de déterminer la fonction $\rho_o - \rho_c$ représentée dans la Fig. 2.

Pour vérifier les facteurs de structure atomiques choisis, et pour déterminer si la position des pics de $\rho_o - \rho_c$ attribués aux atomes d'hydrogène dépend du choix des f , nous avons calculé une fonction $\rho_o - \rho_c$ en attribuant aux atomes d'oxygène et d'azote les facteurs de structure des *Tables Internationales*, multipliés par $\exp(-\alpha|s|^2)$ (Fig. 1). Il apparaît dans $\rho_o - \rho_c$ un pic assez élevé ($0,6 \text{ é. \AA}^{-2}$) à la position de l'atome d'azote et un ensemble de petites dépressions ($0,15 \text{ é. \AA}^{-2}$ en moyenne) aux positions des atomes d'oxygène, accompagnés par une augmentation des

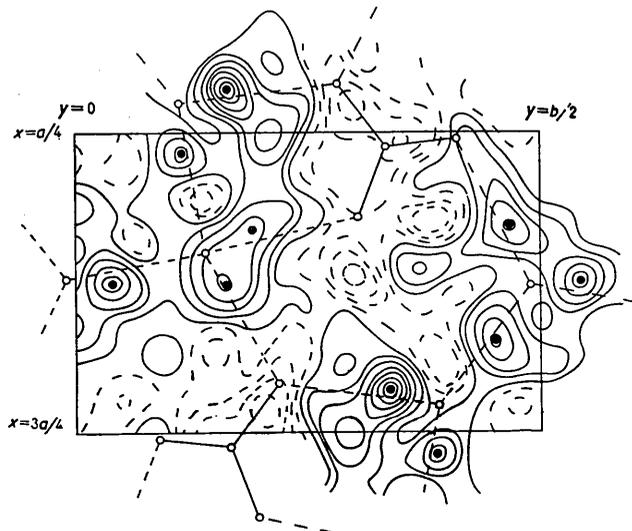


Fig. 2. Fonction $\rho_o - \rho_c$. Equidistance des courbes $0,1 \text{ \AA}^{-2}$. En pointillé, $0; -0,1; -0,2 \text{ \AA}^{-2}$. Les positions des atomes d'hydrogène sont indiquées par un point noir. Les lignes interrompues représentent les liaisons hydrogène.

fluctuations dans toute la maille. Néanmoins les pics attribués aux atomes d'hydrogène apparaissent encore aux mêmes endroits, quoique leur forme devienne moins régulière.

Toutes les séries de Fourier qui définissent les fonctions $\rho_o - \rho_c$ ont été calculées en limitant l'espace réciproque à $\sin \theta \leq 0,8$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Precision des resultats

On peut montrer (Cruickshank, 1949) que l'erreur moyenne des positions atomiques, due à toutes les sources d'erreur, est:

$$|\overline{\Delta r}| = \frac{|\text{grad}(\rho_o - \rho_c)|}{\left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j}}$$

Nous avons calculé une fonction $\rho_o - \rho_c$ en faisant intervenir dans les F_c tous les atomes, hydrogènes compris, et nous avons mesuré la valeur de $\text{grad}(\rho_o - \rho_c)$ dans tous les points $x = na/30$, $y = mb/30$ (a, b , paramètres de la maille; m, n , nombres entiers). Nous avons obtenu $|\overline{\Delta r}| = 0,004 \text{ \AA}$ pour les atomes d'oxygène et d'azote, $|\overline{\Delta r}| = 0,07 \text{ \AA}$ pour les atomes d'hydrogène.

Les coordonnées z sont affectées d'une erreur plus grande, car elles ont été déterminées sur les projections $\rho(x, z)$ et $\rho(y, z)$, où les différents atomes ne sont pas toujours résolus. Pour calculer l'erreur de z nous avons essayé d'utiliser systématiquement le désaccord entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$. Nous avons supposé que $|\overline{\Delta x}|$ et $|\overline{\Delta y}|$ sont très petits par rapport à $|\overline{\Delta z}|$: on peut alors traiter l'erreur comme dans un cas à une seule dimension (Luzzati, 1952). Pour chaque strate l nous avons

calculé une valeur R_l , en utilisant seulement les points des équateurs $h = 0$ et $k = 0$:

$$R_l = \frac{\sum_k |\Delta F_{okl}| + \sum_h |\Delta F_{hol}|}{\sum_k |F_{okl}| + \sum_h |F_{hol}|}$$

Les trois points R_l sont portés sur la Fig. 3, où on a

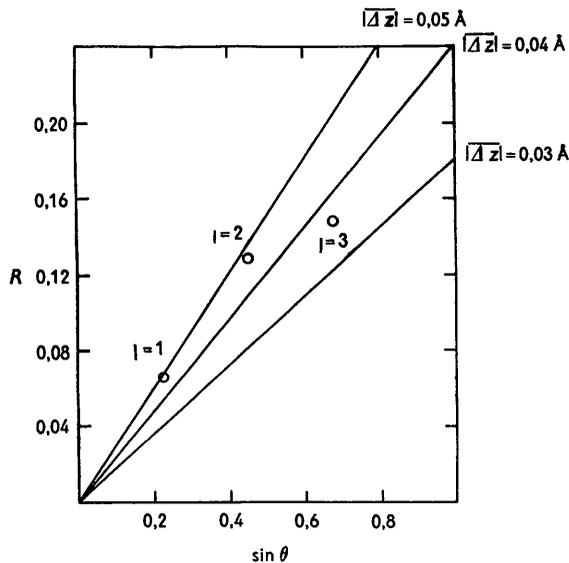


Fig. 3. Courbes R utilisées pour la détermination de l'erreur $|\overline{\Delta z}|$.

tracé la famille de courbes R théoriques: l'erreur moyenne $|\overline{\Delta z}|$ n'est pas plus grande que $0,04 \text{ \AA}$.

En connaissant l'erreur moyenne des trois coordonnées on peut déterminer l'erreur des angles et des distances interatomiques; l'erreur dépend de l'orientation par rapport aux axes cristallographiques car $|\overline{\Delta z}|$ n'est pas égal à $|\overline{\Delta x}|$ et $|\overline{\Delta y}|$. Néanmoins les différences entre les erreurs ne sont pas très grandes; les erreurs moyennes de toutes les distances et de tous les angles sont: $|\overline{\Delta d}| = 0,018 \text{ \AA}$ et $|\overline{\Delta \alpha}| = 45'$. Si on admet que le groupement NO_3 est rigoureusement plan, les erreurs qui affectent ses dimensions sont plus petites: $|\overline{\Delta d}| = 0,009 \text{ \AA}$, $|\overline{\Delta \alpha}| = 22'$.

Dans la Fig. 4 nous avons indiqué par un rond simple les points $R = \langle |F_o| - |F_c| \rangle / \langle |F_o| \rangle$ expérimentaux, les F_c étant calculés avec l'intervention de tous les atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène. Nous nous sommes proposé de calculer la courbe R théorique due à une erreur moyenne $|\overline{\Delta r}| = 0,004 \text{ \AA}$ des positions des atomes d'oxygène et d'azote, et $|\overline{\Delta r}| = 0,07 \text{ \AA}$ des positions des atomes d'hydrogène. Si on appelle ΔF_a les erreurs dues aux atomes d'oxygène et d'azote, ΔF_b les erreurs dues aux atomes d'hydrogène, la fonction R est définie par:

$$R \langle |F_o| \rangle = \langle ||F_o| - |F_o + \Delta F_a + \Delta F_b|| \rangle$$

Pour des petites erreurs des positions atomiques F_o et $(F_o + \Delta F_a + \Delta F_b)$ ont le même signe; on peut donc écrire:

$$R\langle |F_o| \rangle = \langle |\Delta F_a + \Delta F_b| \rangle.$$

Puisque ΔF_a et ΔF_b sont indépendants et puisque leur distribution statistique suit une loi normale (Luzzati, 1952), on a finalement:

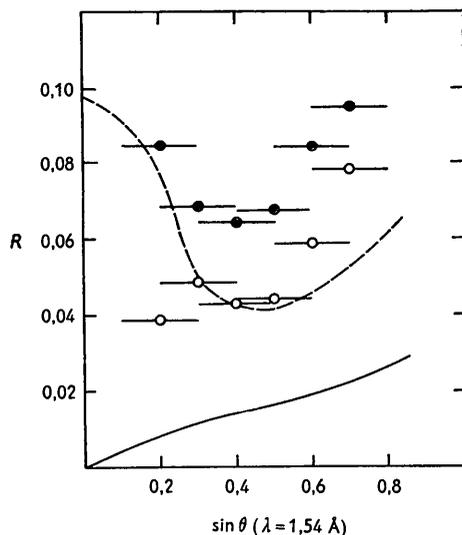


Fig. 4. Points R expérimentaux calculés sans la contribution des atomes d'hydrogène (double rond) et avec la contribution des atomes d'hydrogène (rond simple). En trait plein la courbe R , en pointillé la courbe R_d . Chaque trait horizontal couvre une région de $\sin \theta$ pour laquelle on a calculé une valeur de R .

$$R\langle |F_o| \rangle = [\langle |\Delta F_a|^2 \rangle + \langle |\Delta F_b|^2 \rangle]^{\frac{1}{2}} \\ = [(R_a\langle |F_a| \rangle)^2 + (R_b\langle |F_b| \rangle)^2]^{\frac{1}{2}},$$

où R_a et R_b sont les courbes R théoriques correspondant aux erreurs $|\Delta r| = 0,004 \text{ \AA}$ et $|\Delta r| = 0,07 \text{ \AA}$, F_a la contribution des atomes d'oxygène et d'azote au facteur de structure, F_b la contribution des atomes d'hydrogène. La courbe R est tracée en trait plein dans la Fig. 4. R est petit par rapport aux valeurs R expérimentales; d'autres erreurs sont donc la cause prépondérante de l'écart entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$, parmi lesquelles les erreurs de mesure des F_o sont probablement les plus importantes. Nous avons représenté avec un rond double (Fig. 4) les points R calculés sans la participation des atomes d'hydrogène, et nous avons tracé la courbe R_d théorique qui résulterait de l'absence des atomes d'hydrogène dans le calcul des F_c (toutes autres causes d'erreur étant supprimées).

$$R_d = \langle |F_H| \rangle \div \langle |F_a| \rangle \text{ (courbe pointillée Fig. 4).}$$

Nous avons obtenu l'erreur moyenne de $\rho_o - \rho_c$ en mesurant directement $|\rho_o - \rho_c|$ dans la fonction calculée avec la participation de tous les atomes, hydrogène compris: $|\Delta(\rho_o - \rho_c)| = 0,09 \text{ é. \AA}^{-2}$.

Description de la structure

Les trois projections de la maille élémentaire, avec les positions des atomes d'oxygène et d'azote, sont représentées dans la Fig. 5. Les distances interatomiques se séparent en trois groupes distincts: distances internes du groupement NO_3 , distances comprises entre $2,49 \text{ \AA}$

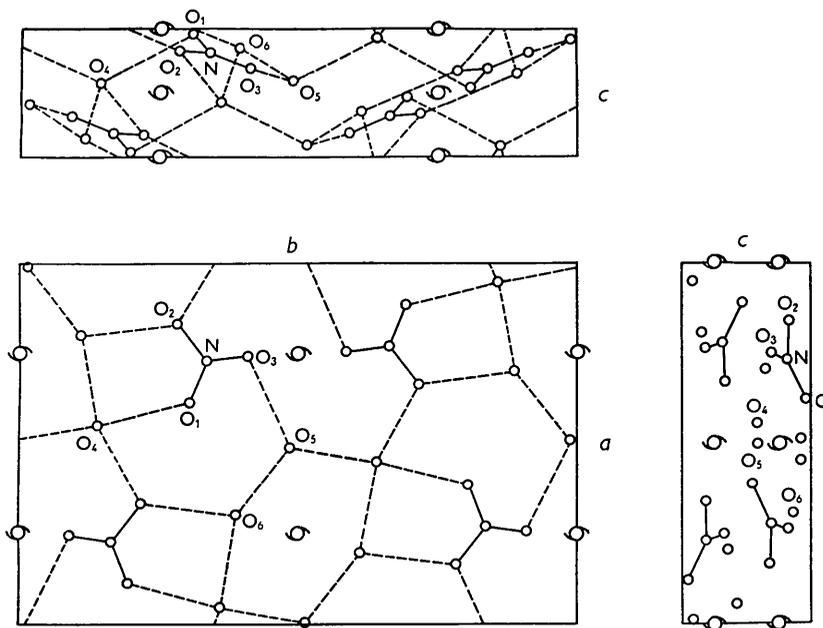


Fig. 5. Projections de la maille élémentaire, avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie. Les lignes en trait interrompu représentent les liaisons hydrogène.

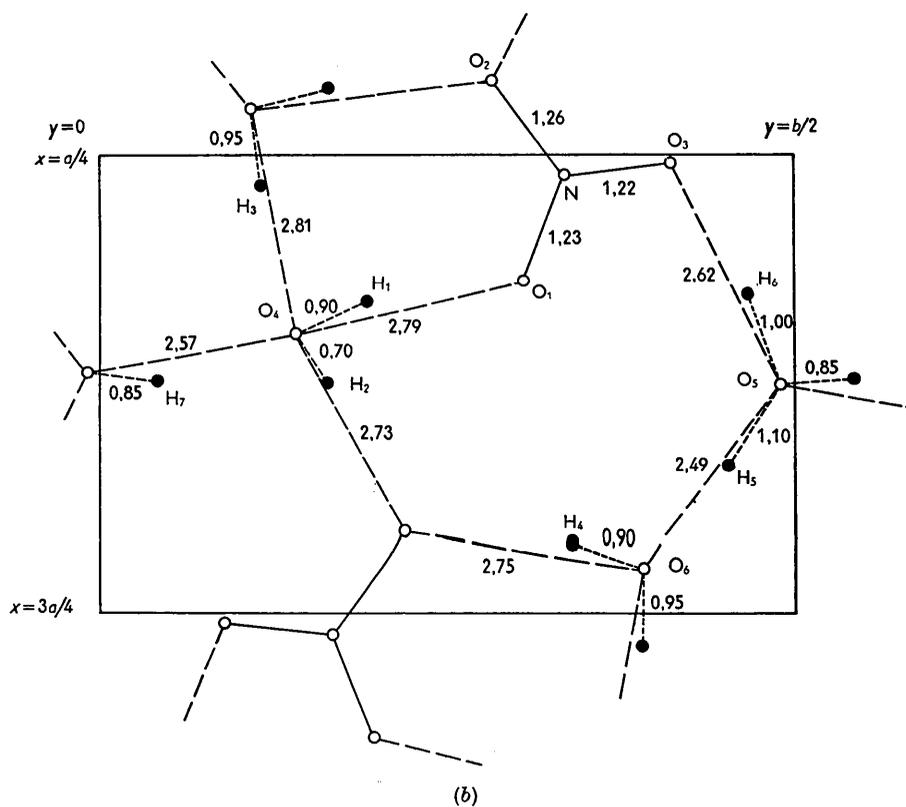
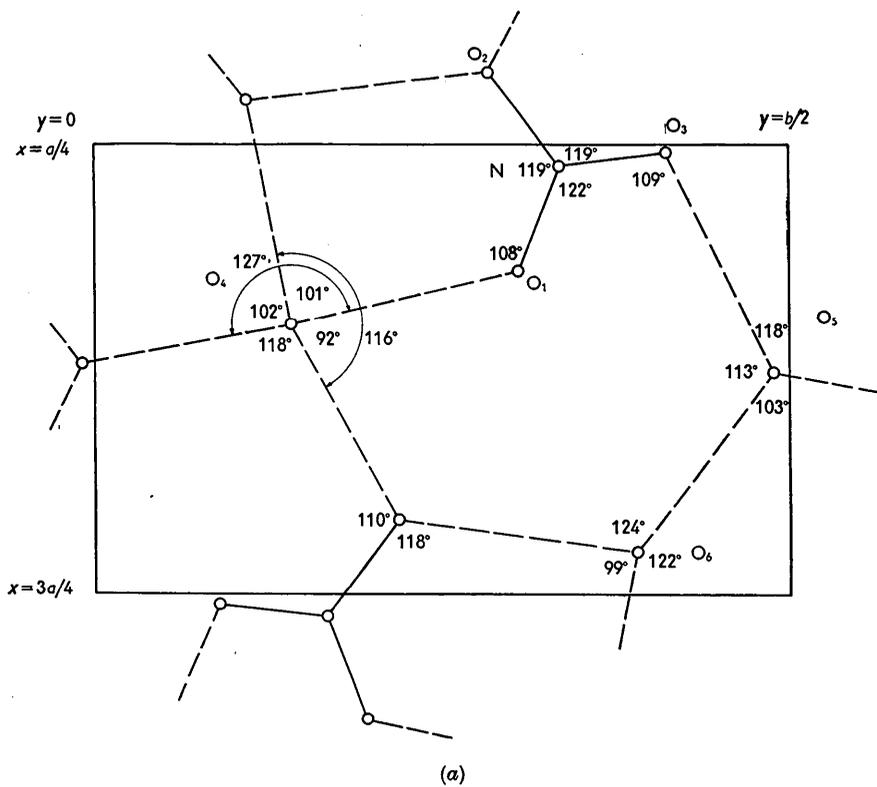


Fig. 6. Distances interatomiques et angles des liaisons.

Tableau 2

	N	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
x/a	0,0230	0,1366	0,9176	0,0087	0,2010	0,2564	0,4525
y/b	0,3331	0,3057	0,2814	0,4104	0,1412	0,4854	0,3896
z/c	0,180	0,047	0,169	0,314	0,420	0,408	0,148
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
x/a	0,162	0,253	0,037	0,429	0,345	0,153	0,252
y/b	0,190	0,163	0,112	0,337	0,451	0,466	0,040

et 2,82 Å, caractéristiques des liaisons hydrogène, et distances supérieures à 3,15 Å; les premières sont indiquées par un trait plein, les deuxièmes par un trait interrompu dans la Fig. 5. Les positions des atomes d'hydrogène et les valeurs des distances interatomiques et des angles des liaisons sont indiquées dans la Fig. 6. Dans le Tableau 2 on trouve les coordonnées atomiques.

Le groupement NO₃ est plan. Les trois angles O-N-O, et les trois liaisons N-O, sont presque identiques: toutefois l'écart avec une symétrie ternaire parfaite est plus grand que l'erreur expérimentale. La fonction $\rho_o - \rho_c$ (Fig. 2) semble indiquer que le groupe NO₃ effectue des oscillations de faible amplitude autour d'un axe passant par l'atome d'azote: il s'agit probablement de l'effet de l'agitation thermique.

Dans la limite de l'erreur expérimentale (voir discussion ci-dessus) tous les atomes d'oxygène, et tous les atomes d'hydrogène contiennent le même nombre d'électrons (respectivement 8,50 et 0,80 électrons) et l'atome d'azote est ionisé ($z = 5,35$ électrons). On ne remarque aucune concentration de densité électronique sur les liaisons N-O (Fig. 2).

Dans la structure on trouve sept liaisons hydrogène cristallographiquement indépendantes, et un atome d'hydrogène pour chaque liaison; les centres des atomes d'hydrogène sont légèrement écartés de la ligne droite qui joint les deux atomes d'oxygène (écart moyen 0,12 Å, en projection). Chaque hydrogène est situé plus près d'un oxygène que de l'autre: les distances indiquées dans la Fig. 6(b) ont été déterminées en supposant que l'écart entre l'hydrogène et la liaison O-H...O est faible, non seulement en projection, mais dans l'espace. Ces distances sont assez différentes entre elles, mais l'erreur qui les affecte (0,09 Å, en moyenne) est trop grande pour qu'une discussion des différences soit justifiée. Il faut remarquer, d'autre part, que les rayons X n'indiquent pas directement la position des protons: on suppose que ceux-ci sont situés au centre des charges négatives, mais ils pourraient en être légèrement écartés par l'effet des atomes voisins.

Les atomes réunis par les liaisons hydrogène forment un édifice indéfini, à trois dimensions, que nous avons essayé de mettre en évidence dans la vue en perspective de la Fig. 7.

La disposition des liaisons hydrogène est différente autour de chaque oxygène de l'eau. O₄ (Fig. 5) se trouve au centre d'un tétraèdre défini par les quatre

atomes d'oxygène avec lesquels il échange des liaisons hydrogène: deux atomes d'hydrogène lui sont attachés. Cette disposition est celle des atomes d'oxygène dans la glace. Les liaisons hydrogène qui entourent O₅ et O₆ définissent des pyramides très aplaties à base triangulaire, dont O₅ et O₆ occupent les sommets, disposition analogue à celle qu'on trouve dans HNO₃·H₂O

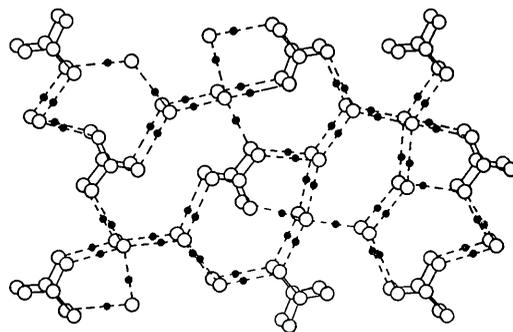


Fig. 7. Représentation en perspective du cristal, avec la disposition des liaisons hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont représentés par un point noir, les autres atomes par un cercle blanc.

(Luzzati, 1951b). La configuration de O₆, avec les trois atomes d'hydrogène qui lui sont attachés, semble indiquer qu'il s'agit d'un ion H₃O⁺; plusieurs auteurs ont supposé que cet ion existe dans certains cristaux (Dunitz & Robertson, 1947; Richards & Smith, 1951), mais on le 'voit' ici pour la première fois, grâce à la localisation des atomes d'hydrogène. On remarque d'autre part, que les trois liaisons hydrogène qui entourent O₆ sont les plus courtes de la structure (2,49, 2,57 et 2,63 Å).

Le groupement NO₃ échange quatre liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène voisins, mais aucun atome d'hydrogène ne lui est directement attaché. Les quatre angles N-O...H-O ne diffèrent pas beaucoup entre eux, ni de ceux qu'on trouve dans les acides anhydre et monohydraté (Luzzati, 1951a, b). Trois des quatre liaisons hydrogène sont contenues approximativement dans le plan de NO₃, tandis que la quatrième (O₁...H-O₄) forme un angle de 60° environ avec ce plan.

Les dimensions du groupement NO₃, et la disposition des atomes d'hydrogène autour de O₆, sont approximativement celles qu'on s'attendrait à trouver s'il s'agissait d'une structure ionique hydratée (NO₃)⁻·(H₃O)⁺·2H₂O. Faisons, néanmoins, quelques

Tableau 3

		N-O ₁ (Å)	O ₂ -N-O ₃ (°)	N-O ₂ (Å)	O ₁ -N-O ₃ (°)	N-O ₃ (Å)	O ₁ -N-O ₂ (°)
HNO ₃ gazeux	(1)	1,22	115	1,22	115	1,41	130
HNO ₃	(2)	1,28	113	1,21	117	1,19	130
		1,21	109	1,22	113	1,33	138
		1,20	101	1,25	119	1,31	140
		1,26	110	1,25	116	1,25	134
HNO ₃ ·H ₂ O	(3)	1,24	114	1,20	119	1,29	127
HNO ₃ ·3H ₂ O		1,23	119	1,22	119	1,26	122
N ₂ O ₅	(4)	1,24	120	1,24	120	1,24	120

(1) Maxwell & Mosley (1940).

(2) Luzzati (1951a).

(3) Luzzati (1951b).

(4) Grison, Eriks & de Vries (1950).

remarques. Comparons dans le Tableau 3, les dimensions du groupement NO₃ de l'acide nitrique à l'état gazeux (Maxwell & Mosley, 1940) des cristaux HNO₃ (Luzzati, 1951 a), HNO₃·H₂O (Luzzati, 1951 b), HNO₃·3H₂O, et d'un nitrate typique NO₃⁻·NO₂⁺ (Grison *et al.*, 1950).

Tandis que dans HNO₃·3H₂O le groupement NO₃ s'écarte à peine de la symétrie ternaire, dans HNO₃ gazeux, au contraire, deux liaisons NO sont nettement plus courtes que la troisième, et l'angle O-N-O qu'elles forment est plus grand que les deux autres angles. Dans les acides cristallisés, à mesure que l'hydratation croît, la forme de NO₃ tend progressivement de celle de la molécule HNO₃ vers celle de l'ion NO₃⁻, tandis qu'augmente le nombre des liaisons hydrogène qui attachent un groupement NO₃ aux atomes qui l'entourent: deux dans l'acide anhydre, trois dans le monohydrate, quatre dans le trihydrate.

Pour expliquer cette modification progressive des dimensions du groupement NO₃ il faut supposer que les liaisons hydrogène qui relient les NO₃ et les atomes d'oxygène de l'eau sont accompagnées d'interactions plus profondes qu'une simple attraction électrostatique. Certains auteurs (Bauer, 1948) supposent que des liaisons hydrogène aussi courtes que celles qu'on trouve dans les acides nitriques hydratés peuvent avoir un caractère partiellement covalent. Si on admet cette hypothèse, la différence théorique entre les structures ioniques et les structures moléculaires perd toute sa précision; tous les cas intermédiaires deviennent possibles, quand un système de liaisons hydrogène réunit les différents atomes ou groupes d'atomes. Cette explication rendrait donc compte des dimensions des groupements NO₃.

Une autre structure, similaire aux acides nitriques,

offre un exemple qui pourrait être expliqué de la même manière: le trinitrate d'ammonium (Duke & Llewellyn, 1950). Il n'y a aucune raison de contester le caractère ionique de cette structure, car le cation n'échange pas de liaisons hydrogène. Néanmoins, dans l'anion, formé par trois groupements NO₃, réunis par deux liaisons hydrogène courtes (2,63 Å), il est impossible de reconnaître ni un ion NO₃⁻ ni une molécule HNO₃, car les groupements NO₃ ont des formes intermédiaires entre ceux deux cas extrêmes. Il semble donc que les NO₃ perdent leur caractère purement ionique ou moléculaire.

Bibliographie

- BAUER, E. (1948). *Colloque international sur la liaison chimique*, p. 140. Paris: Centre National des Recherches Scientifiques.
- COCHRAN, W. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 81.
- COCHRAN, W. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 408.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.
- DUKE, J. R. C. & LLEWELLYN, F. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 305.
- DUNITZ, J. D. & ROBERTSON, J. M. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 142.
- GRISON, E., ERIKS, K. & VRIES, J. L. DE (1950). *Acta Cryst.* **3**, 290.
- LUZZATI, V. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 120.
- LUZZATI, V. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 239.
- LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.
- LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 152.
- MAXWELL, L. R. & MOSLEY, V. M. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 735.
- RICHARDS, R. E. & SMITH, J. A. S. (1951). *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1261.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.