

## Structures Cristallines des Hydrates de la Soude. I. Structure Cristalline de NaOH.4H<sub>2</sub>O

PAR P. W. HEMILY

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 Quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 12 juillet 1956)

NaOH.4H<sub>2</sub>O is monoclinic, space group *C2/m*, with four molecules in a unit cell of dimensions  $a = 15.45$ ,  $b = 4.05$ ,  $c = 9.43$  Å,  $\beta = 116^\circ 50'$ . The structure has been determined by the quantitative interpretation of a three-dimensional, modified Patterson function. Atomic coordinates have been refined in Fourier sections and difference sections. An example is given of the systematic application of the difference  $|F_o| - |F_c|$  to determine the mean error in atomic positions. A detailed study of the three possible space groups is given with reasons why *C2/m* was selected.

The coordination number of the sodium atom is 5. Hydrogen bonds form an unending three-dimensional network where one notes eight such bonds for each molecule of NaOH.4H<sub>2</sub>O. The four water oxygens are at the centres of tetrahedra relative to other oxygen and sodium atoms. There are five hydrogen bonds linked to the OH group, four of which are roughly coplanar. The probable hydrogen positions of the water molecules are given.

### A. Introduction

La détermination de cette structure a été accomplie au Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, en corrélation avec un programme intensif de recherches sur le comportement de la cellulose vis-à-vis de l'acide nitrique et la soude. Les structures cristallines de HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O et HNO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O ont déjà été publiées (Luzzati, 1951*a, b*, 1953*a, b*).

Il existe six hydrates de la soude contenant 1, 2, 3½, 4, 5 et 7 molécules d'eau (Pickering, 1893). On a étudié principalement les hydrates à forte proportion d'eau, la connaissance de l'agencement des molécules d'eau dans le cristal nous permettant d'approfondir leur rôle dans la phase liquide. Les structures de NaOH.4H<sub>2</sub>O et NaOH.7H<sub>2</sub>O (Hemily, 1953*a, b*), ont été déterminées et nous précisons actuellement les paramètres de cette dernière en vue de localiser les atomes d'hydrogène. Les hydrates de NaOH, à 1, 2, 3½ et 5 molécules d'eau sont également à l'étude dans ce laboratoire.

### B. Partie expérimentale

NaOH.4H<sub>2</sub>O fond à +5,4° C. La croissance des cristaux uniques, leur manipulation et leur préservation durant la pose des clichés ont été faites à basse température, par une méthode semblable à celle utilisée pour HNO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (Luzzati, 1953*a*). En contrôlant soigneusement la température, on a obtenu des cristaux uniques, monocliniques, sous forme de minces lamelles qui mesuraient 2-3 mm. environ.

A l'aide d'une chambre de Weissenberg, et en utilisant la radiation Cu K $\alpha$ , nous avons exploré tout l'espace réciproque contenu dans la sphère de rayon  $s = 2 \sin \theta / \lambda \leq 1,17$ . Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 15,45 \pm 0,04, \quad b = 4,05 \pm 0,05, \quad c = 9,43 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ \beta = 116^\circ 50' \pm 15'.$$

La densité des cristaux n'a pas été mesurée. La maille élémentaire contenant 4 molécules de NaOH.4H<sub>2</sub>O, donne une densité calculée de 1,41 g.cm.<sup>-3</sup>, qui est une valeur raisonnable.

Nous avons enregistré les taches sur quatre films superposés, et nous avons mesuré leurs intensités par comparaison avec une échelle de densité. Des 508 réflexions (*hkl*), situées à l'intérieur de la sphère réciproque, 60 étaient trop faibles pour être mesurées. Pour les calculs statistiques et de la fonction de Patterson on a donné à ces réflexions non observées une valeur égale à la moitié de la valeur minimum de l'échelle.

### C. Groupe spatial

Les extinctions systématiques des réflexions *hkl* ( $h+k = 2n+1$ ) conduisent à trois groupes spatiaux possibles (monocliniques bases centrées): *Cm*, *C2* et *C2/m*, dont seul le dernier est centrosymétrique. Une méthode statistique (Howells, Phillips & Rogers, 1950), basée sur une comparaison entre la répartition des intensités théoriques et expérimentales pour les structures centro- et non-centrosymétriques, démontre nettement que la structure est centrosymétrique (*C2/m*).

L'axe *b* du cristal étant très court, un plan miroir *m* ne peut exister que si les atomes, sans compter les hydrogènes, sont tous situés dans ce plan *m*, occupant ainsi les 4 positions spéciales:  $x, 0, z$ ;  $\bar{x}, 0, \bar{z}$ , rapportées aux deux origines  $(0, 0, 0$  et  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . La comparaison entre les modules  $F_{hkl}$  des différentes strates *k* tend à vérifier cette hypothèse,  $F_{h0l}$ ,  $F_{h2l}$ ,  $F_{h4l}$ , et  $F_{h1l}$ ,  $F_{h3l}$  étant pratiquement identiques entre eux,

en tenant compte des facteurs de diffusion atomiques. D'ailleurs le calcul de la fonction de Patterson à trois dimensions montre nettement qu'à peu de choses près, les atomes sont situés dans les plans miroirs.

Par conséquent, même si notre hypothèse se révélait inexacte, et que la structure ne possédât pas réellement de centre de symétrie, elle serait en tout cas très proche d'une structure centrosymétrique. A la fin du 'raffinement' de la structure, on a calculé l'erreur sur les positions atomiques qui aurait résulté de l'imposition sur les groupes  $C2$  ou  $Cm$ , au cours des calculs, d'un centre de symétrie qui n'existerait pas. La discussion sur la précision des résultats (§ F) nous permettra de conclure que la structure possède bien, en réalité, un centre de symétrie en ce qui concerne les atomes d'oxygène et de sodium.

## D. Détermination de la structure

### 1. Fonction de Patterson à trois dimensions

Dans le groupe spatial  $C2/m$ , il suffit de préciser les paramètres des six atomes cristallographiquement indépendants (une molécule de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , compte non tenu des atomes d'hydrogène) situés dans le plan miroir  $y = 0$ . Une première interprétation de la projection  $x, z$  de Patterson par une méthode vectorielle qualitative, nous a conduit à plusieurs structures fausses (Hemily, 1957). La structure correcte a été déterminée sans ambiguïté par l'interprétation de la fonction de Patterson à trois dimensions par une méthode quantitative essentiellement analogue à celle décrite par Luzzati (1953a). Pour rendre possible la résolution quantitative de la fonction de Patterson, nous avons utilisé les considérations suivantes:

(a) Détermination de l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1942). Nous avons trouvé que le facteur d'agitation thermique était pratiquement unité.

(b) Modification de pseudo-atomes en forme plus aiguë. Chaque  $F_s^2$  a été multiplié par la fonction  $\exp[-\alpha|s|^2/\hat{f}^2]$ , où  $\alpha$  a été choisie de telle sorte que le premier anneau de diffraction d'un pseudo-atome était de l'ordre de 1% de la densité maximum. Nous avons supposé que les facteurs de diffusion atomique du sodium et de l'oxygène ont la même forme et sont égaux à  $Z_j\hat{f}$ , où  $Z_j$  est le nombre atomique de l'atome  $j$ , et  $\hat{f}$  est le facteur de diffusion atomique unitaire.

(c) Elimination du pic à l'origine en soustrayant le facteur de structure à ces pseudo-atomes, égal à  $\sum Z_j^2 \exp[-\alpha|s|^2]$ , de chaque  $F_s^2$  modifié. Ainsi, la fonction de Patterson à trois dimensions a été calculée avec les amplitudes suivantes:

$$F_s^2 = \sum Z_j^2 (F_s^2 / \overline{F_s^2} - 1) \exp[-\alpha|s|^2].$$

(d) Détermination de la forme et densité d'un pseudo-atome  $ij$  en calculant la transformée de Fourier de la fonction égale à  $Z_i Z_j \exp[-\alpha|s|^2]$  entre  $|s| = 0$

et  $|s| = 1,17$  et nulle pour  $|s| > 1,17$ . La différence considérable entre pseudo-atomes ayant des numéros atomiques voisins est montrée dans la Fig. 1.

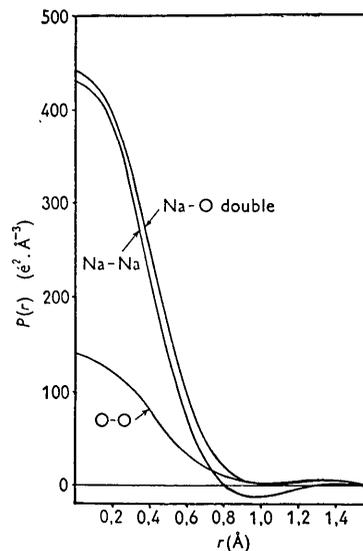


Fig. 1. Formes théoriques des pseudo-atomes de la fonction de Patterson à trois dimensions obtenues après modulation des facteurs de structure par une fonction gauss.

### 2. Interprétation

En considérant deux molécules  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (12 atomes sans compter les hydrogènes) dans la moitié de la maille élémentaire base centrée, on doit avoir 12 pseudo-atomes simples provenant des vecteurs  $2\mathbf{r}_i$  et 60 pseudo-atomes doubles, tous dans le plan  $y = 0$  de l'espace de Patterson. Comme la fonction de Patterson est par suite de sa définition centro-symétrique, le problème se trouve donc ramené à l'interprétation de 36 pseudo-atomes (6 simples et 30 doubles) de l'unité asymétrique obtenue dans la section  $(\frac{1}{2}a, 0, c)$ .

La détermination de l'image vectorielle donnée par les six pseudo-atomes de Harker étant peu réalisable, nous avons employé une technique qui ne nécessite que l'utilisation des pseudo-atomes Na-Na et Na-O. On sait que le milieu du segment joignant l'origine de Patterson au pseudo-atome Na-Na est un centre de symétrie pour les 10 pseudo-atomes Na-O. Même en admettant une légère erreur dans la détermination du contour zéro, on voit que seuls les pseudo-atomes, Na-Na, Na-O doubles ou la superposition des autres pseudo-atomes (Fig. 1) peuvent se trouver dans la surface limitée par le contour à  $300 \text{ e}^2 \cdot \text{Å}^{-3}$  (Fig. 2). Ceci permet de trouver sans difficulté la position du pseudo-atome Na-Na. Ensuite, nous avons déterminé immédiatement la structure atomique.

Les paramètres atomiques ont été améliorés par la comparaison de la section vectorielle de Patterson construite à partir de ces positions, et la section de Patterson calculée. La distance moyenne entre ces positions déterminées dans l'espace de Patterson et les

positions définitives est 0,10 Å. Les 36 pseudo-atomes déterminés vectoriellement sont indiqués sur la section  $x, 0, z$  de Patterson (Fig. 2).

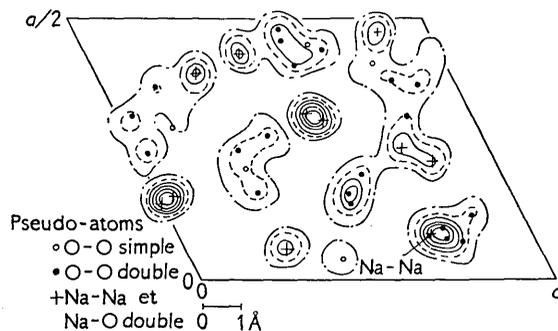


Fig. 2. Section  $(x, 0, z)$  de la fonction de Patterson avec l'emplacement des 36 pseudo-atomes. Intervalles des contours à  $100 \text{ é.}^2\text{Å}^{-3}$ : trait-point  $100 \text{ é.}^2\text{Å}^{-3}$ , tirets  $200 \text{ é.}^2\text{Å}^{-3}$ , traits pleins à partir de  $300 \text{ é.}^2\text{Å}^{-3}$ .

### E. Amélioration des paramètres atomiques

#### 1. Projection $\rho(x, z)$

Deux projections de densité électronique ont été calculées; les petits déplacements des atomes indiqués dans cette deuxième n'ont changé aucun signe des facteurs de structure. La distance moyenne (sur  $x, z$ ) entre ces positions et les positions définitives est 0,035 Å.

#### 2. Section $\rho(x, 0, z)$

Une section de densité électronique (Fig. 3) a été calculée, dont les petits déplacements indiqués n'ont

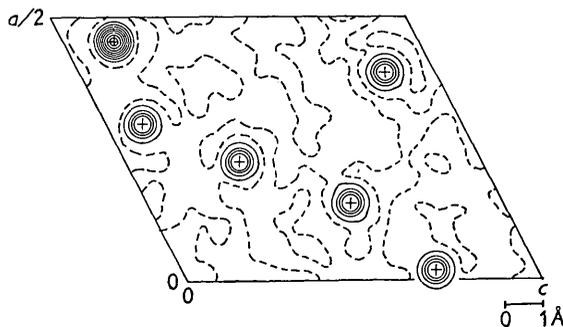


Fig. 3. Section  $(x, 0, z)$  de la densité électronique. Equidistance des courbes  $4 \text{ é.}^2\text{Å}^{-3}$ ; les courbes pointillées correspondent à zéro  $\text{é.}^2\text{Å}^{-3}$ .

changé aucun signe des facteurs de structure. La distance moyenne dans le plan  $x, z$  entre ces positions et les positions définitives est 0,019 Å.

#### 3. Section $\rho_o - \rho_c$

En vue d'éliminer les effets de l'interruption de la série de Fourier due à la limitation de l'espace réciproque exploré, nous avons calculé la fonction  $\rho_o - \rho_c$  pour la section  $x, 0, z$ . Les erreurs de positions ato-

miques ont été corrigées au moyen de la méthode de Cochran (1951).

La fonction  $\rho_c$  est sujette, de son côté, aux erreurs introduites par l'incertitude sur les facteurs de diffusion atomique. Nous avons essayé d'éliminer celles-ci en calculant  $f_{Na}$  et  $f_O$  par une méthode (Luzzati, 1953b) purement algébrique qui ne nécessite aucune hypothèse préalable. Ces facteurs de diffusion atomique ont été déterminés par la résolution aux moindres carrés du système d'équations linéaires à deux inconnues:

$$F_o = f_{Na} t_{Na} + f_O t_O,$$

où  $t_{Na}$  et  $t_O$  sont respectivement les valeurs trigonométriques des contributions des atomes de sodium et d'oxygène. On a trouvé que le facteur de forme atomique de l'atome d'oxygène est en bon accord avec les valeurs théoriques des *Tables Internationales*. Cependant la forme atomique du sodium en diffère notablement dans la région de  $\sin \theta/\lambda = 0,4$  (Fig. 4).

Nous avons ensuite calculé la section-différence; les

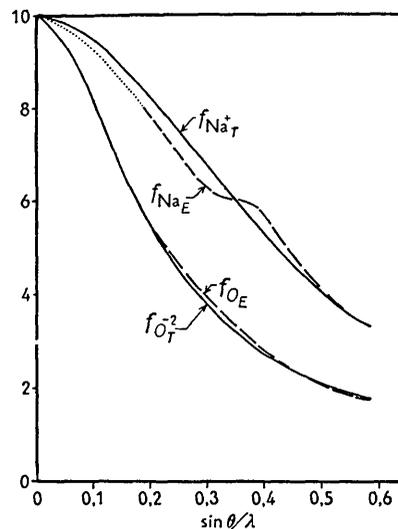


Fig. 4. Facteurs de diffusion atomique du sodium et de l'oxygène.  $f_T$  indique les valeurs des *Tables Internationales*,  $f_E$  les valeurs expérimentales.

coordonnées atomiques définitives sont portées sur le Tableau 1. Un calcul final des facteurs de structure

Tableau 1. Paramètres atomiques

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Na	0,4547	0	0,1417
OH	0,2240	0	0,3171
O <sub>I</sub>	0,2921	0	0,0975
O <sub>II</sub>	0,6064	0	0,1396
O <sub>III</sub>	0,9780	0	0,2836
O <sub>IV</sub>	0,8546	0	0,4302

a été fait en utilisant ces coordonnées et les facteurs de structure atomique déterminés par la méthode algébrique.

## F. Précision des résultats

### 1. Fonction $\rho_o - \rho_c$

La fonction  $\rho_o - \rho_c$  calculée à trois dimensions nous a permis de déterminer l'erreur moyenne ( $|\overline{\Delta r}|$ ) sur les positions atomiques résultant de toutes les causes d'erreur. Après Cruickshank (1949):

$$|\overline{\Delta r}| = \frac{|\text{grad}(\rho_o - \rho_c)|}{\partial^2 \rho / \partial x^2 |_{r=r_j}}$$

Nous avons déterminé la valeur moyenne de  $|\text{grad}(\rho_o - \rho_c)|$  pour 100 points fixés aux nœuds d'un réseau tracé d'une manière arbitraire dans la section  $x, 0, z$ . Les valeurs au voisinage des positions atomiques ont été exclues. La courbure aux positions atomiques d'oxygène et de sodium a été déterminée à partir de la formule:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} \Big|_{r=0} = -\frac{2^3 \pi^3}{3 \lambda^5} \int_0^{\max} f_j \sin^4 \theta d \sin \theta.$$

On peut constater que l'erreur moyenne sur les distances interatomiques ne dépasse pas 0,015 Å en projection.

### 2. Courbes $R$

Nous avons effectué une détermination statistique des erreurs dans chacune des étapes de la résolution de la structure, en utilisant la méthode développée par Luzzati (1952). On a:

$$R = \langle ||F_o| - |F_c|| \rangle \div \langle |F_o| \rangle.$$

D'une courbe expérimentale  $R$  (fonction de  $|s| =$

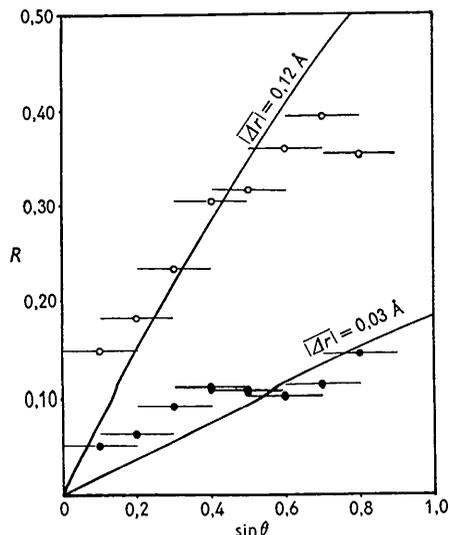


Fig. 5. Fonction  $R = \langle ||F_o| - |F_c|| \rangle \div \langle |F_o| \rangle$  correspondant aux coordonnées  $x$  et  $z$ ; la courbe supérieure est relative aux coordonnées obtenues par l'interprétation de la fonction de Patterson; la courbe inférieure aux coordonnées définitives. Les traits horizontaux couvrent les régions de  $\sin \theta$  dans lesquelles on calcule les moyennes. Les courbes représentent les fonctions  $R$  théoriques. ( $\lambda = 1,54$  Å.)

$2 \sin \theta / \lambda$ ), on peut déterminer la valeur supérieure de l'erreur sur les positions atomiques. Nous avons porté les courbes  $R$  sur la Fig. 5, la courbe supérieure correspond au premier calcul des facteurs de structure, après l'amélioration des paramètres déterminés sur la fonction de Patterson, et la courbe inférieure aux coordonnées définitives. L'erreur tombe de 0,12 Å environ après l'amélioration de la fonction de Patterson, à 0,03 Å environ avec les paramètres définitifs. La différence, 0,09 Å environ, entre ces deux valeurs correspond bien à l'écart dans les positions atomiques indiqué ci-dessus (§ D.2).

### 3. Discussion des groupes spatiaux: erreurs possibles

Les extinctions systématiques nous ont conduit à trois groupes spatiaux possibles:  $C2/m$ ,  $C2$ , ou  $Cm$ . Les raisons pour lesquelles nous avons choisi  $C2/m$  sont données ci-dessus (§ C). Les atomes ont été nettement localisés dans les projections et les sections de la densité électronique et l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est très bon. Cependant, il reste possible que la structure n'admette pas réellement de centre de symétrie, et que celui-ci n'existe qu'en première approximation. Il est donc intéressant de discuter l'erreur qui résulterait d'un changement du groupe de symétrie.

(a) *Passage de  $C2/m$  à  $C2$ .* — Un changement du groupe de symétrie de  $C2/m$  en  $C2$  entraîne la disparition du centre de symétrie; les positions spéciales dans le plan  $m$  ne sont plus obligatoires, les coordonnées atomiques  $x$  et  $z$  restant les mêmes. Il faut alors définir l'erreur moyenne  $|\overline{\Delta y}|$  sur les positions atomiques consécutive au changement du groupe de symétrie  $C2/m$  (où  $y = 0$ ) en  $C2$ . Avec ce dernier groupe  $y$  ne peut prendre que de petites valeurs, puisque l'écart entre les facteurs de structure est déjà très faible; cependant dans les calculs ultérieurs, nous ne considérerons pas  $y$  comme un infiniment petit. Pour définir l'erreur moyenne  $|\overline{\Delta y}|$ , nous avons utilisé la fonction  $R_4$  proposée par Luzzati (1953c):

$$R_4 = \langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle \div \langle F_c^4 \rangle.$$

Si l'on suppose que les erreurs sur les positions atomiques sont les causes prépondérantes de l'écart entre  $F_o$  et  $F_c$ , on peut comparer les valeurs expérimentales de  $R_4$  avec les valeurs données par la théorie, et en déduire une estimation des erreurs sur les positions atomiques (voir Luzzati, 1953c, utilisation pratique).

Les courbes  $R_4$  correspondant aux différentes strates  $k$  nous permettent de définir séparément la projection de l'erreur sur le plan  $y = 0$  d'une part, et la projection de l'erreur sur l'axe  $Oy$  d'autre part. Nous avons donc calculé une série de courbes  $R_4$  empiriques\*, une

\* Huit facteurs de structure n'ont pas été utilisés dans ces calculs parce qu'on a supposé que l'écart important constaté pour ces facteurs était essentiellement dû aux erreurs expérimentales.

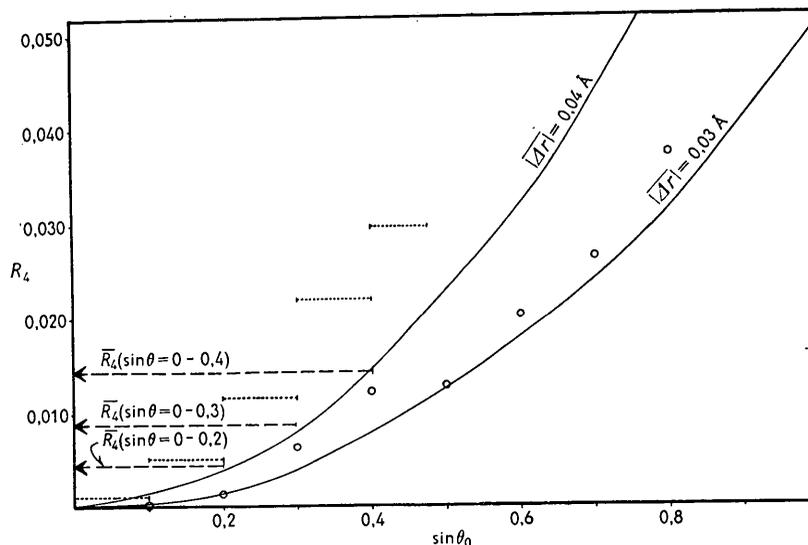


Fig. 6. Fonction  $R_4 = \langle (F_o^2 - F_c^2) \rangle \div \langle F_c^4 \rangle$  pour  $k=0$  et  $k=4$ . Les valeurs expérimentales de  $R_4|_{k=0}$  (représentées par les points) correspondent à une erreur moyenne  $(|\Delta r|)$  de 0,03 Å environ dans le plan  $y=0$ . Les valeurs de  $R_4|_{k=4}$  sont représentées par les traits horizontaux pointillés. Les tirets horizontaux représentent la valeur moyenne de  $R_4|_{k=4}$  dans les intervalles décroissants de  $\sin \theta_0$ : (0-0,4), (0-0,3), (0-0,2). Ces valeurs de  $R_4$  indiquent l'extrapolation vers  $\sin \theta_0 = 0$ . ( $\lambda = 1,54$  Å.)

pour chaque strate  $k$ , à partir des données  $F_o$  et  $F_c$ , et en fonction de  $\sin \theta_0$ , angle de diffraction de la tache correspondante ( $h0l$ ) de l'équateur.

La Fig. 6 représente les courbes empiriques  $R_4|_{k=0}$  et  $R_4|_{k=4}$  (les courbes  $k=1, 2$  et  $3$  sont similaires). La courbe  $R_4|_{k=0}$  nous permet de déterminer la valeur moyenne de la projection de  $\Delta r$  sur le plan  $y=0$ . Cette erreur est 0,03 Å environ. C'est la valeur déjà obtenue par le calcul de la 'courbe  $R$ ' (§ F. 2 et Fig. 5).

D'autre part, en extrapolant la courbe  $R_4|_{k=4}$  vers  $\sin \theta_0 = 0$  (nœud  $(0k0)$ ), on obtient une valeur de  $R_4$  qui ne dépend que de la projection  $|\Delta r|$  sur l'axe  $Oy$ , c'est-à-dire, de l'erreur  $|\Delta y|$ . Pour faire cette extrapolation, nous avons pris successivement la valeur moyenne de  $R_4$  dans des intervalles décroissants de  $\sin \theta_0$ : (0-0,400), (0-0,300), (0-0,200). Ces valeurs moyennes doivent converger vers la valeur de  $R_4$  pour  $\sin \theta_0 = 0$ . Le même processus a été employé pour les strates 1, 2 et 3, et les résultats en sont résumés sur la Fig. 7.

Les valeurs théoriques de  $R_4$  pour la rangée  $(0k0)$ , correspondant à différentes valeurs de  $|\Delta y|$  (0,03; 0,04 et 0,05 Å) ont été reportées sur la même figure. On peut constater que nos extrapolations convergent vers une valeur  $|\Delta y|$  voisine de 0,035 Å, qui représente donc une limite supérieure de l'erreur qui aurait été commise en supposant que le groupe spatial est  $C2/m$  au lieu de  $C2$ . Comme cette limite supérieure est du même ordre de grandeur que l'erreur trouvée par ailleurs sur  $x$  et  $z$ , il n'y a aucune raison d'admettre que la structure appartiendrait au groupe  $C2$ .

(b) Passage de  $C2/m$  à  $Cm$ . — Un changement du groupe  $C2/m$  en  $Cm$  amène la disparition du centre

de symétrie et de l'axe binaire. Comme on l'a déjà montré dans la § C, les atomes doivent occuper des positions particulières dans le plan-miroir. D'autre part, l'unité asymétrique est constituée par deux molécules ( $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

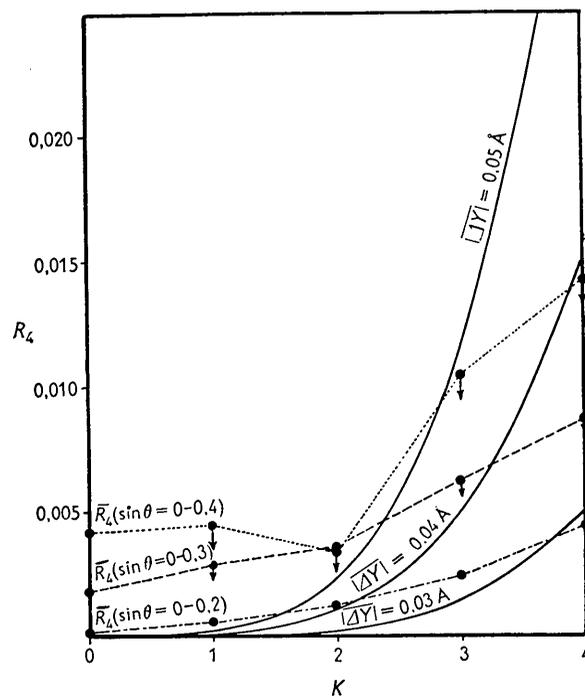


Fig. 7. Fonction  $R_4$ . Les pointillés montrent l'extrapolation de  $R_4$  vers  $\sin \theta_0 = 0$  pour toutes les strates  $k$ . Les valeurs  $R_4$  théoriques correspondant aux erreurs moyennes  $|\Delta y|$  entre 0,05 et 0,03 Å sont représentées par les traits pleins

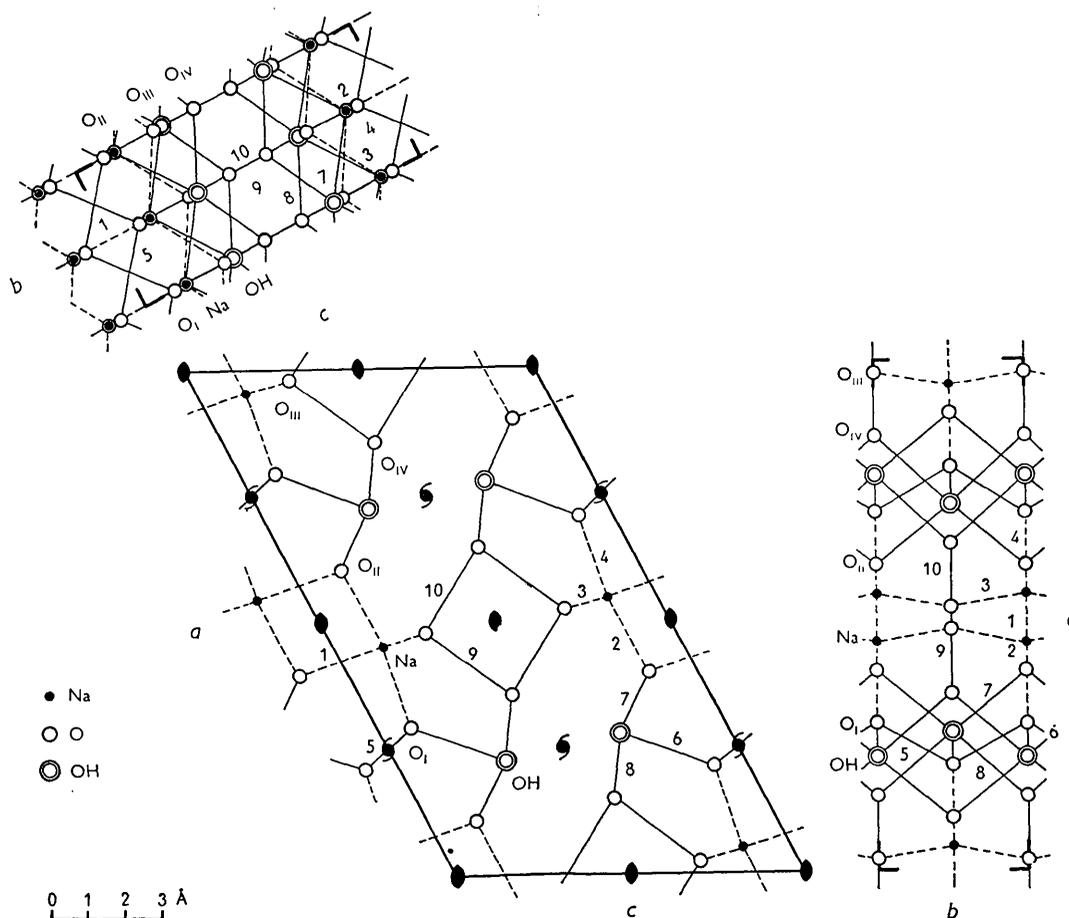


Fig. 8. Projections de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie. Les distances interatomiques Na-O ont été indiquées par un trait interrompu, les liaisons hydrogène par un trait plein. Les distances interatomiques sont portées sur la Tableau 2 sous les numéros indiqués dans la figure.

La densité électronique,  $\rho(x, 0, z)$  calculé en imposant un centre de symétrie au groupe  $Cm$  (alors qu'en réalité les atomes adopteraient une configuration non-centrosymétrique) présenterait deux pics pour chaque atome: au lieu d'un pic de densité  $\rho$ , on aurait deux pics de densité  $\frac{1}{2}\rho$ , l'un à la position réelle de l'atome, l'autre à la position symétrique de celle-ci par rapport au centre de symétrie imposé. Si l'écart entre les facteurs de structure calculés dans l'hypothèse centrosymétrique et les observés est petit, chaque pic devrait donc se composer de deux pics très voisins se confondant en un seul amas de forme elliptique. Soit  $2\Delta x$  la distance entre ces deux pics voisins. Cet écart  $\Delta x$  représente alors l'erreur dans les positions atomiques due à l'imposition incorrecte d'un centre de symétrie sur une configuration non-centrosymétrique  $Cm$ . Naturellement, cette erreur  $\Delta x$  est différente pour chaque position atomique.

La densité électronique,  $\rho_o(x)$  dans le sens de  $\Delta x$  (l'origine de  $x$  étant le centre de l'amas observé) est:

$$\rho_o(x) = \frac{1}{2}\rho_c(x+\Delta x) + \frac{1}{2}\rho_c(x-\Delta x).$$

En développant cette fonction en série, on peut montrer que:

$$\Delta x = \left[ \frac{2(\rho_o - \rho_c)x}{\partial^2 \rho(x)/\partial(x)^2} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

$\Delta x$  représente bien l'erreur sur les positions dans la mesure où la différence  $\rho_o - \rho_c$  est due principalement au changement de  $C2/m$  en  $Cm$ .

En utilisant la section  $x, 0, z$  de  $\rho_o - \rho_c$  et les courbures déjà calculées (§ F. 1), nous avons trouvé que l'erreur maximum  $\Delta x$  pour les 6 atomes dans le plan  $x, 0, z$ , due au changement du groupe spatial centrosymétrique  $C2/m$  en groupe spatial non-centrosymétrique  $Cm$ , est 0,06 Å environ, bien que l'erreur pour 3 atomes soit négligeable. Cette limite supérieure de l'erreur est peu élevée, et il faut noter par ailleurs que l'hypothèse d'une unité asymétrique constituée par deux molécules  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , presque centrosymétrique, est très improbable physiquement. Nous inclinons pour ces raisons à rejeter le groupe  $Cm$ .

comme nous l'avons fait pour le groupe  $C2$ , et à admettre définitivement que le groupe spatial est  $C2/m$ .

## G. Description de la structure

### 1. Description générale

Les trois projections de la maille élémentaire de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont représentées dans la Fig. 8. La disposition atomique avec les distances (portées sur le Tableau 2) et les angles est représentée dans la Fig. 9. La notation est la même dans tous les tableaux et figures.

Tableau 2. Distances interatomiques dans  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Distances inter-atomiques	No.†	Longueurs (Å)	Distances inter-atomiques	Longueurs (Å)
$\text{Na}-\text{O}_{\text{II}}^*$	1	2,38	$\text{Na}-\text{Na}^*$	3,54
$\text{Na}-\text{O}_{\text{II}}$	2	2,36	$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$	3,27
$\text{Na}-\text{O}_{\text{III}}$	3	2,36	$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}^*$	3,43
$\text{Na}-\text{O}_{\text{I}}$	4	2,35	$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{IV}}^*$	3,48
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}^*$	5	2,64	$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}}^*$	3,29
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{OH}}$	6	2,72	$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}^*$	3,14
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{OH}}$	7	2,72	$\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{IV}}^*$	3,13
$\text{O}_{\text{IV}}-\text{O}_{\text{OH}}$	8	2,71	$\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}^*$	3,76
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$	9	2,83	$\text{Na}-\text{O}_{\text{OH}}^*$	4,20
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}^*$	10	2,76		

\* Deux atomes  $\text{O}_n$  et  $\text{O}_n^*$  se déduisent l'un de l'autre par les opérations de symétrie,  $\text{O}_n$  étant défini par les paramètres atomiques portés sur le Tableau 1.

† Ces chiffres, correspondant aux distances indiquées, sont portés sur la Fig. 8.

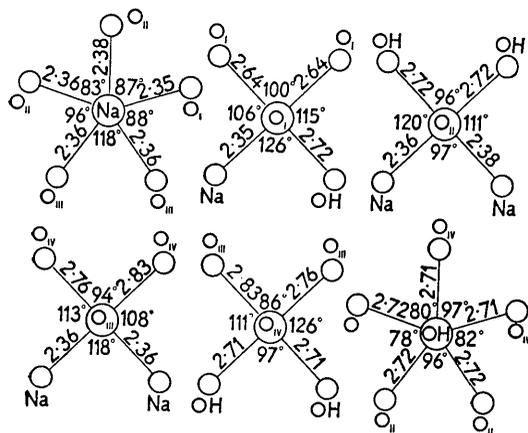


Fig. 9. Schéma de la disposition des atomes. Distance interatomique en Å.

Nous avons admis l'existence de liaisons hydrogène toutes les fois que les distances entre deux atomes d'oxygène étaient exceptionnellement courtes (inférieures à 2,90 Å). Les liaisons hydrogène forment un réseau à trois dimensions et pour chaque molécule de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , on reconnaît huit liaisons, une pour chacun des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Les 4 atomes d'oxygène  $\text{O}_{\text{I}}$ ,  $\text{O}_{\text{II}}$ ,  $\text{O}_{\text{III}}$  et  $\text{O}_{\text{IV}}$  ont été considérés comme appartenant aux molécules d'eau

car ils se trouvent aux centres de tétraèdres par rapport aux autres atomes d'oxygène et de sodium. La disposition des atomes qui entourent le cinquième oxygène est différente. Nous admettons que cet oxygène appartient à l'ion  $\text{OH}$ .

### 2. Ion hydroxyle

L'ion  $\text{OH}$  échange cinq liaisons hydrogène dont quatre sont grossièrement dans un même plan. Ces cinq liaisons sont presque égales (2,71 Å environ). Les autres distances interatomiques dans le voisinage de  $\text{OH}$  sont trop longues pour être considérées comme des liaisons hydrogène. Les distances à l'hydroxyle le plus voisin et à l'atome  $\text{O}_{\text{IV}}$  dans le même sens  $c$  sont 3,76 Å et 3,13 Å respectivement.

### 3. Atomes d'oxygène des molécules d'eau

L'atome  $\text{O}_{\text{IV}}$  se trouve au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, avec lesquels il échange des liaisons hydrogène. Cette disposition est similaire à celle qui existe dans la glace. Les liaisons hydrogène varient entre 2,71 Å et 2,83 Å.

L'atome  $\text{O}_{\text{II}}$  se trouve aussi au centre d'un tétraèdre défini par deux atomes de sodium situés à une distance de 2,37 Å environ, et par deux  $\text{O}_{\text{OH}}$  équivalent à une distance de 2,72 Å. Il échange donc avec ces deux derniers des liaisons hydrogène.

L'atome  $\text{O}_{\text{III}}$  est également au centre d'un tétraèdre défini par deux  $\text{Na}$  ( $d = 2,36$  Å), et par deux  $\text{O}_{\text{IV}}$  (liaisons hydrogène, distances 2,76 et 2,83 Å).

Deux  $\text{O}_{\text{I}}$  (reliés l'un à l'autre par une translation  $b$ ) un  $\text{Na}$  et un  $\text{O}_{\text{OH}}$  forment un ensemble tétraédrique dont un autre  $\text{O}_{\text{I}}$  occupe le centre à 2,35 Å du sodium. Cet atome  $\text{O}_{\text{I}}$  central est lié à  $\text{O}_{\text{OH}}$  distant de 2,72 Å, et aux deux atomes d'oxygène  $\text{O}_{\text{I}}$  par des liaisons hydrogène, qui sont les plus courtes (2,64 Å) qu'on ait trouvées dans cette structure. Ces liaisons forment une chaîne infinie autour de l'axe binaire hélicoïdal.

### 4. Atome de sodium

Autour de chaque atome de sodium se trouvent cinq atomes d'oxygène à une distance de 2,36 Å environ qui présentent ainsi une coordinance de 5, en forme de bipyramide trigonale. Les nombreuses liaisons hydrogène jouent dans notre cas un rôle considérable et peuvent suffire à expliquer la coordinance anormale de 5 et la disparition de la configuration octaédrique.

### 5. Disposition des atomes d'hydrogène

Les positions des atomes d'hydrogène représentés dans la Fig. 10 ont été déterminées à partir de la distribution tétraédrique des charges trouvée dans la glace. Les 4 molécules d'eau de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont des liaisons tétraédriques identiques à celles de la glace, et chaque molécule d'eau est associée à 2 atomes d'hydrogène, distants de 1 Å environ. On ne peut,

en gardant cette hypothèse, trouver d'autres positions que celles qui ont été indiquées (à l'incertitude près entre les deux configurations possibles le long des liaisons  $O_I-O_I$ ). On remarque en outre que tous les

trier les atomes d'hydrogène parce que des pics de densité double doivent apparaître au voisinage des deux atomes  $O_{II}$  et  $O_{IV}$ , et entre les atomes  $O_I$ . Nous avons effectué ces calculs avec les valeurs finales de  $F_o-F_c$ , la série étant interrompue à  $\sin \theta/\lambda = 0,45$ . Nous avons obtenu une projection de densité qui a montré grossièrement les atomes d'hydrogène déjà représentés dans la Fig. 10. Cependant la densité en dehors des positions d'hydrogène est, là encore assez grande par rapport à celle associée avec les atomes d'hydrogène. Pour cette raison nous n'avons pas à chercher à localiser avec précision les atomes d'hydrogène en utilisant cette projection.

Ce travail m'a été grandement facilité par la Commission Franco-Américaine d'échanges universitaires qui a bien voulu m'accorder une bourse Fulbright pour deux années. Je voudrais exprimer toute ma gratitude envers M. V. Luzzati dont l'appui m'a été très précieux et l'expérience d'un grand secours.

### Bibliographie

- COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.  
 CRUICKSHANK, D. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.  
 HEMILY, P. W. (1953a). Thèses, Université de Paris.  
 HEMILY, P. W. (1953b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 1579.  
 HEMILY, P. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 45.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 LUZZATI, V. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 120.  
 LUZZATI, V. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 239.  
 LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.  
 LUZZATI, V. (1953a). *Acta Cryst.* **6**, 152.  
 LUZZATI, V. (1953b). *Acta Cryst.* **6**, 157.  
 LUZZATI, V. (1953c). *Acta Cryst.* **6**, 550.  
 PICKERING, S. (1893). *J. Chem. Soc.* **63**, 890.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

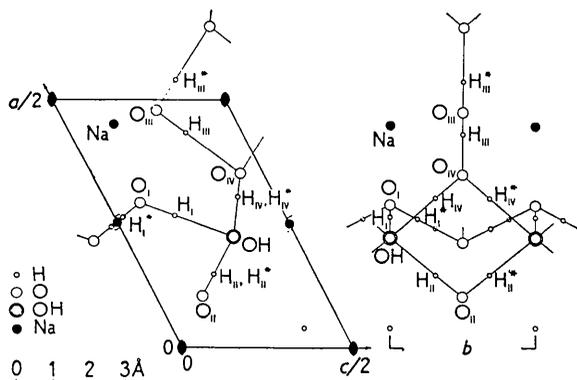


Fig. 10. Disposition des atomes d'hydrogène. Avec l'hypothèse que les 4 molécules d'eau de  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont des liaisons tétraédriques identiques à celle de la glace, et que chaque molécule d'eau est associée à 2 atomes d'hydrogène (distants de 1 Å environ) on obtient les seules positions possibles, sauf dans le cas des hydrogènes associés à l'atome  $O_I$ . Pour l'atome  $O_I$  les deux arrangements possibles sont représentés par les cercles pleins et par les cercles pointillés respectivement. Les atomes  $H_n$  et  $H_n^*$  sont les deux hydrogènes associés avec l'oxygène  $O_n$ .

atomes d'hydrogène, sauf ceux associés à  $O_I$ , ont des positions en accord avec le groupe centrosymétrique  $C2/m$ . Les hydrogènes associés à la liaison  $O_I-OH$  peuvent également se conformer à cette symétrie s'ils sont contenus dans les plans  $y = 0$  et  $y = \frac{1}{2}b$ . Mais, les hydrogènes associés aux liaisons  $O_I-O_I$  ne sont compatibles qu'avec le groupe  $C2$ .

Il serait intéressant de localiser expérimentalement les atomes d'hydrogène dans cette structure. La projection  $(\rho_o - \rho_c)(x, z)$  devrait être plus sensible pour mon-