

Structures Cristallines des Hydrates de la Soude. II. Structures Pseudo-Homométriques de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR P. W. HEMILY

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

(Reçu le 12 juillet 1956)

A first attempt to determine the structure of $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by interpreting a Patterson projection using a superposition method led to a number of false structures. The method used is described, and three examples of false structures are compared with the correct structure.

A. Introduction

La structure cristalline de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée par l'interprétation de la fonction de Patterson calculée dans l'espace à trois dimensions (Hemily, 1957). Au début de notre travail, nous avons entrepris la détermination de cette structure par l'interprétation de la projection de la fonction de Patterson au moyen de la méthode des vecteurs coïncidents. La méthode que nous avons employée était analogue à celle proposée par Beevers & Robertson (1950), Buerger (1950), Garrido (1950) et Clastre & Gay (1950).

Il y a 4 molécules de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une maille élémentaire monoclinique ayant les paramètres suivants:

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

Les extinctions systématiques conduisent à trois groupes spatiaux possibles: Cm , $C2$ et $C2/m$, dont seul le dernier est centrosymétrique.

Quoique l'axe b soit court et la densité des pseudo-atomes de Patterson relativement basse, l'utilisation de ces méthodes vectorielles est compliquée ici par le fait qu'on ne dispose d'aucun renseignement préliminaire sur la structure. On sait seulement que la maille élémentaire du pseudo-cristal de Patterson contient beaucoup de pseudo-atomes situés à des distances de l'ordre de 2,3–2,8 Å (liaisons hydrogène et liaisons Na–O). En appliquant la méthode des vecteurs coïncidents, nous avons essayé de mettre à profit ces distances connues.

B. Détermination des structures fausses

La densité d'un pseudo-atome étant trop grande pour trouver les pics isolés, nous avons essayé de résoudre cette difficulté en utilisant la fonction que nous appellerons fonction de 'Patterson réduite'. Cette fonction, déterminée directement à partir de la projection de Patterson (Fig. 1), est égale à l'unité partout où la densité de Patterson est plus grande que celle associée à un pseudo-atome et est nulle ailleurs. On détermine approximativement cette densité en divisant le pic à l'origine par le nombre des atomes.

En utilisant cette fonction de 'Patterson réduite', nous avons calculé une série de fonctions que nous appellerons les fonctions de 'Patterson réduites superposées', de la manière suivante: on choisit un pseudo-

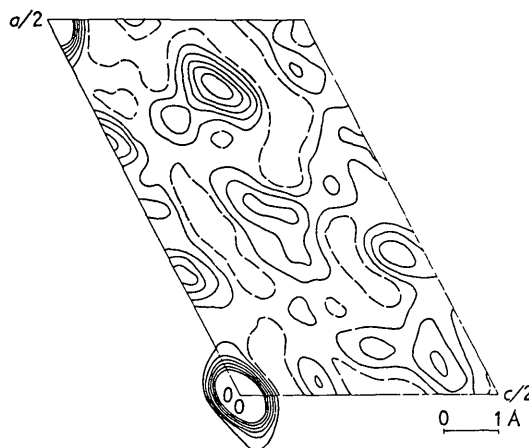


Fig. 1. Projection (x, z) de la fonction de Patterson à l'échelle relative.

atome assez bien défini de la fonction de 'Patterson réduite' et on met ce pic à l'origine d'une autre fonction de 'Patterson réduite', identique à la première.

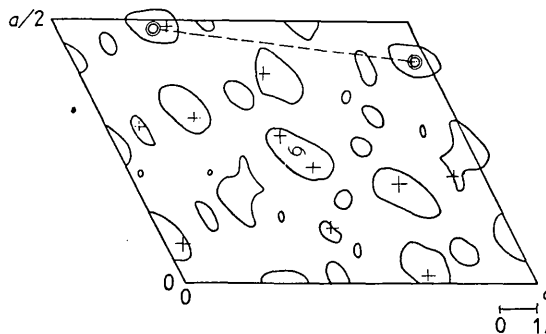


Fig. 2. Projection (x, z) d'une fonction de 'Patterson réduites superposées'. Les positions atomiques choisies (première structure fausse) sont représentées par les croix. Les cercles doubles indiquent les origines des deux 'Patterson réduites' utilisées pour construire la 'Patterson réduite superposée'.

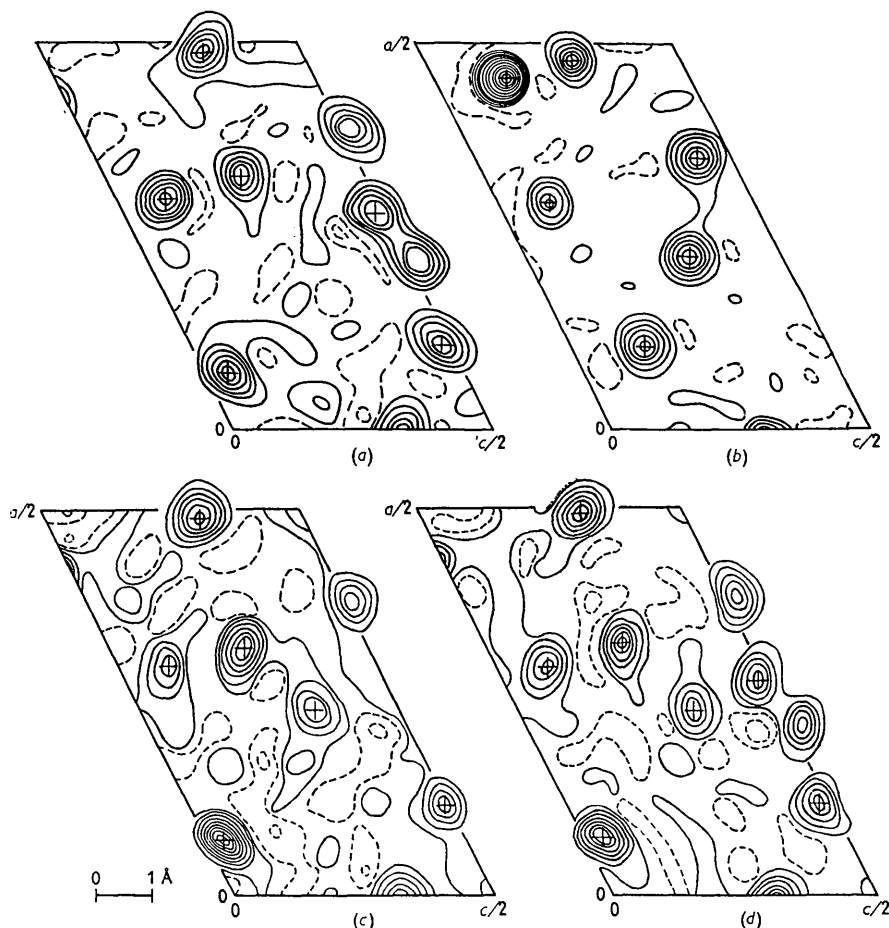


Fig. 3. Projections (x, z) de la densité électronique. Equidistance des courbes 2 é.Å^{-2} ; les courbes pointillées correspondent à zéro et -2 é.Å^{-2} . (a, c) Structures fausses à 6 atomes. (b) Structure vraie. (d) Structure fausse à 7 atomes.

La région non nulle commune à ces deux fonctions est ensuite utilisée pour construire une troisième fonction, dite 'Patterson réduite superposée'. Si on a choisi correctement le pseudo-atome mis à l'origine, on trouvera, au moins théoriquement, une configuration de vecteurs interatomiques correspondant au groupe asymétrique des 6 atomes de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dans notre cas le diagramme superposé nous a encore donné un grand nombre de positions atomiques possibles; nous avons donc construit plusieurs fonctions de 'Patterson réduites superposées' données par plusieurs pseudo-atomes de la 'Patterson réduite'. Un de ces diagrammes superposés est montré dans la Fig. 2. De cette façon on a déterminé sans ambiguïté un ensemble de coordonnées atomiques communes aux fonctions de 'Patterson réduites superposées'.

Avec ces positions, nous avons calculé les facteurs de structure et l'accord a été suffisant pour ce stade du travail. Un grand nombre de calculs successifs des synthèses de Fourier et des facteurs de structure nous ont amenés à la projection x, z de la densité électronique représentée dans la Fig. 3(a). On remarque qu'il y a dans cette projection des irrégularités de l'ordre

d'un quart de la densité d'un pic atomique. De plus, l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés était moins bon qu'il ne l'est généralement pour une structure terminée. Il était en outre impossible d'améliorer cette projection de la densité électronique car, comme la suite l'a montré, on avait affaire à une structure fausse. Pour sortir de cette impasse, il a fallu attaquer le problème de la détermination de la structure vraie (Fig. 3(b)) par une méthode beaucoup plus rigoureuse: l'interprétation quantitative de la fonction de Patterson à trois dimensions.

Après avoir terminé la détermination de la structure vraie, nous avons examiné de nouveau cette structure fausse au moyen des courbes R de Luzzati (1952). Ces courbes R , qui ont donné l'erreur au fur et à mesure de l'amélioration de la structure, mettent bien en évidence le caractère particulier de la structure fausse (Fig. 4) où les points expérimentaux $\langle ||F_o| - |F_c|| \rangle \div \langle |F_o| \rangle$ de cette structure sont indiqués par des petites croix. On constate que ces points ne se rangent, même grossièrement, sur aucune des courbes R . Luzzati (1953) a caractérisé de même une structure fausse de

$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenue elle aussi par une méthode de vecteurs coïncidents.

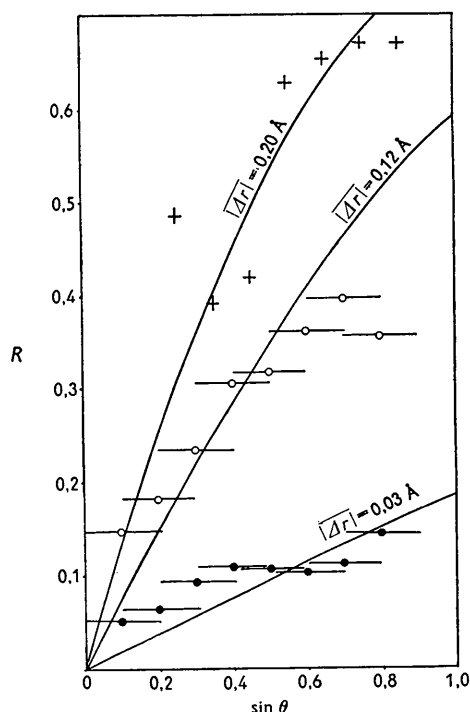


Fig. 4. Fonction $R = \langle ||F_o| - |F_c|| \rangle \div \langle |F_o| \rangle$ correspondant aux coordonnées x et z . Les courbes représentent les fonctions R théoriques: $|\Delta r|$ = erreur moyenne. Les croix correspondent aux coordonnées obtenues par l'interprétation incorrecte de la projection x, z de la fonction de Patterson, première structure fautive. Les traits horizontaux couvrent les régions de $\sin \theta$ dans lesquelles on calcule les moyennes: cercles blancs, coordonnées obtenues par l'interprétation correcte de la fonction de Patterson à trois dimensions; cercles noirs, coordonnées définitives. ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.)

Puisque, par l'interprétation de la projection de Patterson au moyen des vecteurs coïncidents, on obtenait 7 positions possibles pour les 6 atomes du groupe asymétrique, nous avons calculé les facteurs de structure pour six autres structures en remplaçant une des six positions atomiques de la première structure fautive par l'autre position possible. La projection de la densité électronique d'une de ces structures est représentée dans la Fig. 3(c). Cette seconde structure fautive ressemble à la première: il y a simplement substitution d'un des pics, par la nouvelle position choisie. Comme

l'autre, cette structure fautive donne une projection de Fourier à peu près satisfaisante.

Finalement, nous avons calculé les F'_{hol} en supposant les 7 positions occupées par un atome, ce qui donne une projection de la densité électronique représentée dans la Fig. 3(d). Comme on le voit, on obtient encore dans ce cas 7 pics bien définis.

C. Conclusion

Ces structures fautes pourraient être appelées 'pseudo-homométriques' puisqu'elles sont caractérisées par des fonctions de Patterson presque identiques à celle de la vraie structure. Patterson (1944) et Garrido (1951) ont montré que l'existence de solutions homométriques est très peu probable. Cependant il semble que l'existence de structures pseudo-homométriques est assez fréquente. Par exemple, dans ce laboratoire Luzzati (1953) a trouvé une structure fautive sur une projection de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et Richard (1955) en a trouvé deux pour CH_3CHO , une sur une projection de Patterson et l'autre à partir de la fonction de Patterson calculée à trois dimensions. Cette dernière, notablement différente de la structure correcte, était compatible avec une très grande partie des pics observés.

Ces exemples de structures pseudo-homométriques, montrent clairement qu'on doit utiliser les méthodes vectorielles d'interprétation de la fonction de Patterson avec une grande prudence. Les structures analogues à $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ c'est-à-dire renfermant des atomes de facteurs de diffusion peu différents entre eux et présentant un grand nombre de distances interatomiques semblables, seraient particulièrement susceptibles d'une interprétation incorrecte de la fonction de Patterson. Il faut remarquer que l'usage des fonctions R de Luzzati (1952), décrit ci-dessus, permet souvent de distinguer si la structure est fautive ou correcte.

Bibliographie

- BEEVERS, C. A. & ROBERTSON, J. H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 164.
 BUERGER, M. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 87.
 CLASTRE, J. & GAY, R. (1950). *Bull. Soc. Franç. Minér.* **73**, 202.
 GARRIDO, J. (1950). *C. R. Acad. Sci., Paris*, 230, 1878.
 GARRIDO, J. (1951). *Bull. Soc. franç. Minér.* **74**, 397.
 HEMILY, P. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 37.
 LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.
 LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 152.
 PATTERSON, A. L. (1944). *Phys. Rev.* **63**, 195.
 RICHARD, A.-J. (1955). Thèses, Université de Nancy.