

Structure Cristalline du Chlorhydrate de Triméthylaminoxyde

PAR C. RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue, (Seine et Oise), France

(Reçu le 2 juin 1959)

The crystals of trimethylaminoxid hydrochloride, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, HCl, belong to space group *Pnam*. The cell has the dimensions

$$a = 14.27 \pm 0.05, \quad b = 5.40 \pm 0.05, \quad c = 7.61 \pm 0.05 \text{ \AA}.$$

It contains four molecular units. The structure has been obtained from electron-density projections along the *c* and *b* axes. The atomic co-ordinates have been refined by least squares applied to the 676 reflections observed with Cu $K\alpha$ radiation. The chlorine, oxygen, and nitrogen atoms and one carbon atom (C_1) are on the mirror plane. Two carbon atoms (C_2 and C_2') occupy one general position. The N-O bond is 1.42 Å long.

Introduction

Le triméthylaminoxyde, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, a déjà été étudié à l'état de vapeur au moyen de la diffraction des électrons. La longueur de la liaison N-O est de 1,36 Å d'après Lister & Sutton (1939) et de 1,44 Å d'après Rundle (1950). Cette dernière valeur est plus en accord avec la somme des rayons covalents actuellement admis pour l'oxygène et l'azote (Schomaker & Stevenson, 1941). Nous avons repris ces mesures par l'étude radiocristallographique du chlorhydrate, ce qui a permis en même temps de donner les caractéristiques complètes de la molécule.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux obtenus par évaporation lente de leur solution hydroalcoolique ont, pour la plupart, la forme de plaques losanges. Ce sont ces cristaux qui ont été étudiés. Leur symétrie est orthorhombique. La grande et la petite diagonale correspondent respectivement aux axes *c* et *b*. L'angle aigu du losange est de $70,5 \pm 0,5^\circ$, c'est l'angle entre les faces (011) et (0 $\bar{1}$ 1).

A l'examen entre nicols croisés l'extinction est droite par rapport aux diagonales.

L'étude du réseau réciproque a été effectuée à l'aide de diagrammes de Weissenberg réalisés en faisant tourner le cristal successivement autour des axes *c* et *b*, pour des angles d'équinclinaison compris entre 0 et 45° , en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Ces diagrammes ont confirmé la symétrie orthorhombique des cristaux. Les paramètres de la maille ont été mesurés à partir des réflexions d'ordres élevés sur les plans (100), (010) et (001) en extrapolant les courbes des résultats en fonction de l'angle de Bragg jusqu'à un angle de 90° . Les résultats sont les suivants:

$$a = 14,27 \pm 0,05, \quad b = 5,40 \pm 0,05, \quad c = 7,61 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Le volume de la maille est de 586 Å³. La masse moléculaire étant de 111,58 g, avec 4 molécules par maille on trouve une densité théorique $D_x = 1,26 \pm 0,03 \text{ g.cm.}^{-3}$, en accord avec la densité mesurée $D_m = 1,28 \pm 0,05 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Les réflexions observées sont celles des groupes *Pna*2₁ et *Pnam*. On en déduit que les molécules peuvent être soit en position générale dans le premier groupe, soit en position spéciale dans le second.

Détermination de la structure

La détermination de la structure a d'abord été effectuée à partir des projections de densité électronique suivant les axes *c* et *b*. Puis l'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés appliquée à toutes les réflexions observables avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.

Les intensités des réflexions observées sur les diagrammes d'équinclinaison ont été mesurées par la méthode des films multiples et par comparaison visuelle avec une échelle de taches d'intensités connues. Seules les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées (Cochran, 1948).

Le nombre de réflexions indépendantes est de 676, dont 95 d'intensité nulle (extinctions fortuites). Une proportion de 9% des taches observables avec la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre n'a pas été observée par suite de la zone aveugle des châssis pour les grands angles de Bragg, ce qui correspond à un angle maximum $\theta_M = 76^\circ$ ($\sin \theta_M = 0,97$).

Pour les intensités des réflexions observées à la fois sur les deux séries de diagrammes (*c* et *b*), soit 72% des intensités, la moyenne des deux mesures a été conservée comme valeur définitive dans les calculs.

1° — *Projection suivant l'axe c* (7,61 Å)

Pour chaque projection, les séries de Fourier ont été calculées au moyen du photosommateur de von Eller (1955).

Les calculs de facteurs de structure ont été réalisés également avec le photosommateur au moyen de diagrammes de transformées de Fourier (Lipson & Taylor, 1958). Au stade final (affinement par la méthode des séries 'différence'), quelques calculs ont été effectués avec une machine de bureau imprimante ordinaire en exprimant les facteurs de structure sous forme de sommes de produits de cosinus ou de sinus (Lipson & Pinnock, 1955).

La recherche du groupe de symétrie n'a pas conduit à un résultat unique; mais la présence d'un centre de symétrie ayant été établie avec certitude dans la projection suivant l'axe *c*, relativement court, les calculs concernant cette projection ont été entrepris les premiers.

En effet, quel que soit le groupe, *Pna2*₁ ou *Pnam*, la projection de la structure suivant l'axe *c* appartient au groupe plan *pgg*. Mais suivant l'axe le plus court *b* (5,40 Å) la projection ne présente pas de centre de symétrie dans le cas du groupe *Pna2*₁.

Le diagramme de Patterson (Fig. 1) a donné immédiatement la position de l'atome de chlore dans l'unité asymétrique. Le premier diagramme de densité électronique obtenu en utilisant les signes de la contribution de l'atome de chlore dans les facteurs de structure, a révélé la présence de deux régions de forte densité. (La suite des calculs a montré qu'il s'agit de deux atomes de carbone superposés C₂ et C'₂, et de l'atome d'oxygène O). La transformée de Fourier correspondante (Fig. 2) a fourni la presque totalité des signes corrects. Le diagramme de densité électronique final est représenté dans la Fig. 3. La molécule a la forme d'un tétraèdre dont une arête C₂C'₂ est parallèle à l'axe *c*; l'arête opposée, C₁O, est sensiblement parallèle à l'axe *a*.

Les calculs d'affinement par séries 'différence' ont été arrêtés pour un rapport résiduel

$$R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o} = 0,22,$$

dans lequel

$$F_c = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j),$$

$$F_o = K\sqrt{I} \exp(B/4d^2),$$

avec

$$B = B_x \cos^2 \varphi + B_y \sin^2 \varphi,$$

φ = angle entre le vecteur de diffusion et l'axe 0*x*,
 $B_x = 4,2 \text{ \AA}^2$; $B_y = 4,0 \text{ \AA}^2$.

Le coefficient B_x (ou B_y) est obtenu de la façon suivante:

en écrivant

$$1/d_h^2 = \cos^2 \varphi/d^2 \quad \text{et} \quad 1/d_k^2 = \sin^2 \varphi/d^2,$$

on a

$$|F_c| \# F_o = K\sqrt{I} \exp\left(\frac{B_x}{4d_h^2} + \frac{B_y}{4d_k^2}\right),$$

et par suite

$$\log \frac{|F_c|}{\sqrt{I}} \# \log K + \frac{B_x}{4d_h^2} + \frac{B_y}{4d_k^2}.$$

On somme les expressions relatives à différentes valeurs de *k* pour une valeur donnée de *h* (et par conséquent de $1/d_h^2$) et on prend la moyenne:

$$\log \frac{\sum_k |F_c|}{\sum_k \sqrt{I}} \# \log K + \frac{B_x}{4d_h^2} + \overline{\left(\frac{B_y}{4d_k^2}\right)}.$$

Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de *h* sont fonction linéaire de $1/d_h^2$ et la droite représentative a pour coefficient angulaire $B_x/4$.

2° — *Projection suivant l'axe b* (5,40 Å)

La projection suivant cet axe appartient au groupe *pgl*, dans le cas du groupe tridimensionnel *Pna2*₁ ou au groupe *pgm* dans le cas du groupe *Pnam*.

Les diagrammes de Patterson correspondants présentent tous les deux la symétrie *pm*.

Dans le diagramme de Patterson calculé (Fig. 4) le maximum relatif au vecteur Cl-Cl est sur la droite $z = \frac{1}{2}$.

Trois alternatives sont possibles: l'atome de chlore est

(a) soit en position générale dans le groupe *Pna2*₁,

(b) soit en position spéciale dans le groupe *Pnam*, sur le plan de symétrie *m* ($z = \frac{1}{4}$),

(c) soit en position spéciale sur un centre de symétrie de ce groupe.

Cette dernière solution est à écarter immédiatement puisque la valeur de x_{Cl} ne la confirme pas. D'autre part, si l'on ne considère que la structure formée par les atomes de chlore, la solution (a) n'est pas à envisager: en effet, par suite de la symétrie sphérique de ces atomes des plans de symétrie passant par leurs centres apparaissent, perpendiculaires à l'axe *c*, et l'on se trouve ramené au cas (b). Ces plans sont plans de symétrie pour les espaces libres existant entre les atomes de chlore. En plaçant les molécules organiques (symétrie *3m*) de façon à faire coïncider un de leurs plans de symétrie (O-N-C) avec celui de ces cavités (Fig. 5) de façon à maintenir la symétrie *Pnam*, il devient alors facile d'interpréter le diagramme de Patterson.

Les calculs de facteurs de structure ont donné immédiatement un accord satisfaisant ce qui a en même temps confirmé la nature du groupe de symétrie. Les résultats ont ensuite été améliorés au moyen de séries 'différence'.

Le rapport résiduel final est $R = 0,22$, avec $B_x = 1,0 \text{ \AA}^2$, $B_z = 3,8 \text{ \AA}^2$.

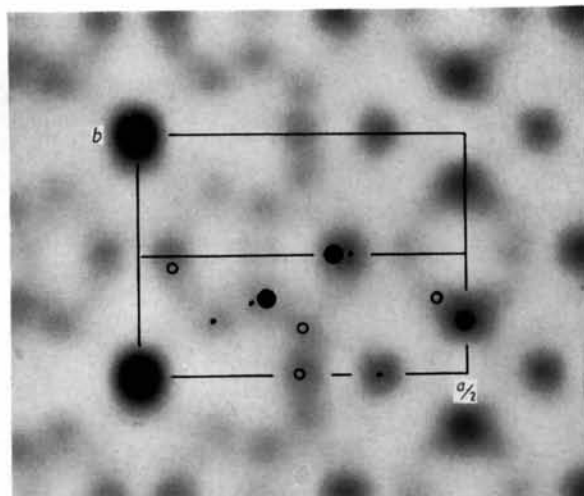


Fig. 1. Projection du diagramme de Patterson suivant l'axe c .
 Cl-Cl: ● Cl-C₂(C'₂): ○ Cl-O: •

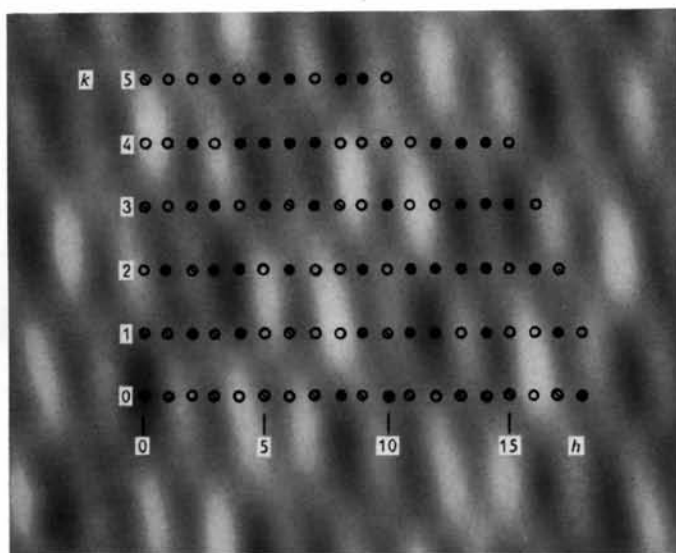


Fig. 2. Détermination des signes des facteurs de structure à partir d'un diagramme de transformée de Fourier effectué avec les atomes de chlore ($f_{Cl}=18$), de carbone C₂ et C'₂ ($f_{C_2}+f_{C'_2}=12$) et d'oxygène ($f_O=6$).

Positif: ● Négatif: ○ Nul: ⊙

(Pour comparer au tableau 2, changer les signes lorsque $h+k=2n+1$)

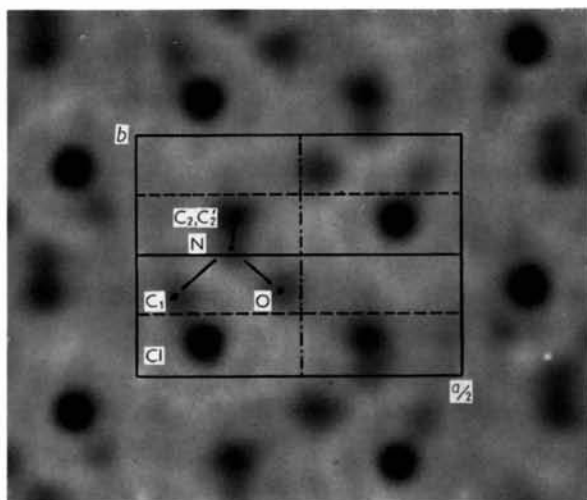


Fig. 3. Projection de la densité électronique suivant l'axe *c*. Calcul final effectué avec les signes donnés par l'affinement tridimensionnel. Les atomes C_2 et C_2' ont une projection commune.

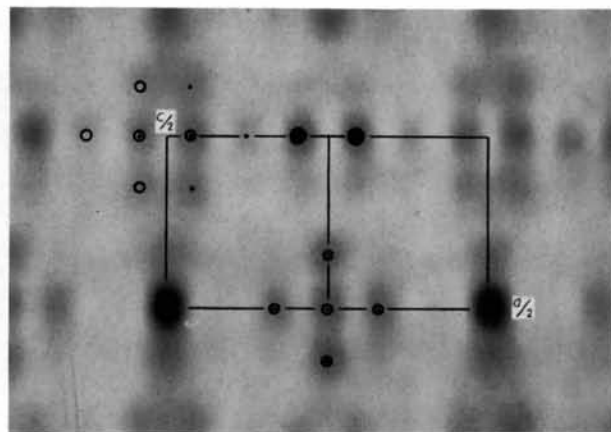


Fig. 4. Projection du diagramme de Patterson suivant l'axe *b*.

Cl-Cl: ● Cl-molécule organique: ○ •

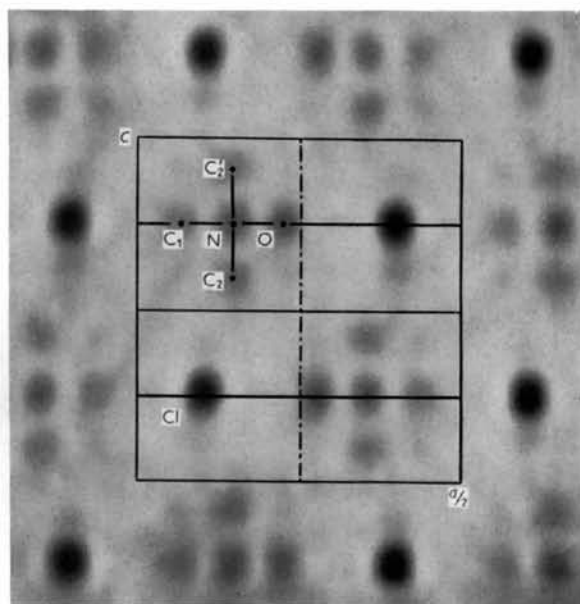


Fig. 5. Projection de la densité électronique suivant l'axe *b*. L'atome de chlore et trois atomes de la molécule organique (O, N, C_1) sont sur le plan de symétrie.

3° — *Etude tridimensionnelle*

Les résultats précédents ont été affinés par la méthode des moindres carrés au moyen d'un calculateur électronique IBM 704 (Friedlander, Love & Sayre, 1955) en utilisant les 676 facteurs de structure observés.

Les valeurs finales des paramètres atomiques obtenus après 7 cycles d'affinement sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Paramètres atomiques*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Cl	0,1033	0,1394	0,2500	4,0
O	0,2237	0,3441	0,7500	4,1
N	0,1439	0,5015	0,7500	3,2
C ₁	0,0619	0,3287	0,7500	3,9
C ₂	0,1442	0,6575	0,5864	4,2

Le rapport résiduel est $R=0,24$, avec

$$F_c = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j),$$

et

$$F_o = K \sqrt{I}.$$

Les valeurs de F_c et F_o sont données dans le Tableau 2.

L'erreur quadratique moyenne sur les positions atomiques a pu être estimée par comparaison avec les

résultats obtenus par la même méthode appliquée aux réflexions $h0l$. Elle est de l'ordre de 0,01 Å.

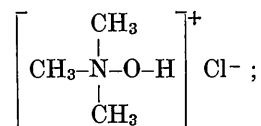
Description et discussion de la structure

On doit considérer les molécules de chlorhydrate comme des assemblages rigides d'atomes. Elles ont une forme allongée et leurs extrémités portent des charges de signes contraires ($N(CH_3)_3^+$ et Cl^-). La cohésion entre l'ion chlore et la molécule organique est réalisée par une liaison 'hydrogène' fixée sur l'atome d'oxygène.

Les molécules s'assemblent en couches parallèles (plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$). Ces couches s'empilent dans la direction de l'axe c . L'aspect général de la structure est celui d'un assemblage hexagonal compact.

1° — *Molécule de chlorhydrate de triméthylaminoxyde* (Fig. 6).

On peut représenter la molécule de chlorhydrate de triméthylaminoxyde par la formule suivante:

Tableau 2. *Facteurs de structure calculés (entrées supérieures) et observés (entrées inférieures)*

$h \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0			-103,9 39,6		56,3 32,6		-42,0 31,1		16,1 12,4	
1										
2	-11,8 10,9	8,2 11,9	-1,0 2,3	30,3 22,9	0,3 0,6	-2,2 2,2	1,5 1,3	1,7 0,0	1,2 0,0	-5,3 4,7
3										
4	-74,1 50,0	-41,4 26,7	24,3 16,1	14,8 10,2	-15,0 11,1	-15,6 11,8	20,0 16,7	8,9 7,0	-6,8 7,0	-2,5 0,8
5										
6	-21,1 24,8	28,8 25,7	36,1 27,2	-37,6 24,6	-24,1 15,7	13,8 11,3	7,9 5,9	-7,1 4,7	-7,3 4,7	6,2 3,1
7										
8	23,7 23,1	27,2 25,3	-9,6 10,4	-8,2 9,1	6,6 8,6	14,7 14,3	-8,7 8,0	-9,9 8,1	2,6 0,0	
9										
10	1,0 5,3	4,9 4,3	-13,6 12,7	0,8 0,0	11,1 11,4	1,4 1,7	-1,4 1,6	-0,8 0,0	3,5 5,4	
11										
12	-3,0 3,3	-32,1 36,1	1,5 1,5	18,1 18,4	-0,9 1,5	-18,2 20,1	1,1 1,0	11,6 12,0		
13										
14	1,7 1,3	-2,5 1,5	5,1 4,9	3,0 2,5	-4,4 5,2	-1,8 2,4	-0,7 0,0			
15										
16	-6,6 10,1	9,3 11,4	4,5 7,1	-4,0 6,5	-3,4 5,9					$k=0$
17										
18	2,4 6,2	3,5 5,8								

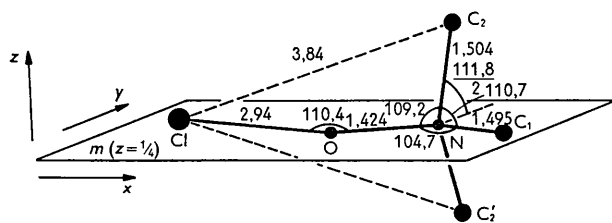


Fig. 6. Distances interatomiques (en Ångströms) et angles valentiels (en degrés) dans la molécule de chlorhydrate de triméthylaminoxide.

Les atomes C_2 et C_2' sont symétriques par rapport au plan de symétrie m .

les deux électrons mis en commun entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène sont fournis par l'azote qui se trouve ainsi chargé positivement.

(1) Liaison N-O

La longueur trouvée 1,424 Å, est en accord avec la valeur prévue par la formule de Schomaker & Stevenson (1941):

$$d_{NO} = r_N + r_O - 0,09|X_N - X_O| \\ = 0,74 + 0,74 - 0,09|3,0 - 3,5| = 1,435 \text{ Å}$$

où r est le rayon covalent d'après Schomaker & Stevenson (1941) et X l'électronégativité d'après Pauling (1949).

La différence n'est que de 0,01 Å.

Cette valeur s'accorde également avec celle de Rundle (1950): 1,44 Å, obtenue par diffraction électronique (écart inférieur à 0,02 Å).

(2) Liaison N-C

Les longueurs mesurées $N-C_1 = 1,495 \text{ Å}$ et $N-C_2 = 1,504 \text{ Å}$ diffèrent entre elles de moins de 0,01 Å.

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		-21,9 17,1		-14,5 15,1		-8,2 9,0		6,7 7,2		-0,0 0,0
1	-8,9 14,2	-66,8 40,2	-8,3 6,7	28,7 22,8	5,9 3,6	-22,0 18,3	-0,3 0,0	12,1 10,3	2,2 1,6	-4,2 3,0
2	-30,9 23,0	-16,7 9,3	58,9 46,6	18,5 15,9	-35,0 32,1	-6,9 5,9	10,0 6,3	3,1 1,7	-9,7 6,9	-2,2 2,8
3	27,4 25,8	-36,9 24,4	-2,6 3,4	17,7 13,7	0,7 0,9	-14,2 11,8	-5,2 4,2	8,9 7,2	0,0 0,0	-3,8 3,1
4	-31,5 34,6	54,3 35,7	11,8 8,9	-17,5 13,8	-7,3 4,7	20,7 16,0	9,2 6,9	-12,1 11,1	-3,4 2,1	3,1 0,0
5	-26,6 30,6	12,3 8,5	25,2 20,2	4,0 3,3	-16,6 14,1	4,6 4,0	9,0 6,8	-3,3 3,4	-5,3 4,9	
6	-13,1 11,6	-0,1 0,0	-5,5 4,3	-12,3 9,6	5,3 5,8	2,4 3,6	1,5 0,0	-1,5 0,0	2,1 1,9	
7	-13,6 17,5	19,4 19,5	0,1 0,0	-15,5 12,8	0,1 1,3	10,1 9,2	5,0 4,5	-5,9 5,9	-0,7 0,0	
8	37,1 40,3	-16,2 19,8	-20,2 21,6	5,5 6,2	13,8 12,6	-8,3 7,6	-13,7 14,1	5,4 5,3	5,0 6,3	
9	14,8 16,8	-4,0 4,1	-10,9 11,0	-3,9 4,9	8,5 8,7	-1,3 1,2	-7,0 6,5	1,1 0,0	3,5 4,1	
10	-3,9 4,2	-13,4 18,0	7,1 7,5	20,0 18,9	-5,0 5,9	-8,5 9,1	1,2 1,2	4,8 5,2		
11	20,3 24,8	-3,4 5,4	-13,3 16,0	5,6 6,5	9,7 11,4	-2,2 2,7	-8,7 11,7	1,1 0,0		
12	-10,1 9,0	-2,1 3,7	2,1 3,2	2,5 2,5	-1,6 2,4	-1,2 1,1	5,0 6,7			
13	-11,9 12,8	-0,2 0,0	8,0 9,7	3,0 3,2	-6,0 8,1	-0,4 0,0	5,5 7,1			
14	-2,6 2,4	9,0 15,4	3,0 3,1	-12,4 17,1	-2,2 2,3	5,6 8,6	1,1 1,3			
15	-8,3 9,6	-2,2 2,2	6,2 8,8	-0,5 2,0	-4,8 6,9	-1,2 0,9			$k=1$	
16	8,4 11,6	3,9 5,2	-4,2 6,9	-2,1 2,6	3,1 3,8					
17	2,5 2,7	3,7 6,5	-0,5 0,8							

tétraèdre régulier. Cependant la symétrie de la molécule organique $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ n'est pas celle du groupe fini $3m(C_{3v})$ avec la liaison N-O pour axe ternaire. Par suite de sa situation sur le plan de symétrie dans le groupe orthorhombique $Pnam$, la molécule que l'on déduit des données cristallographiques ne possède que la symétrie $m(C_s)$.

On constate deux sortes de déformations qui peuvent être attribuées à deux causes différentes:

(1) Les angles que font les liaisons N-C avec la liaison N-O ($104,7^\circ$ et $109,2^\circ$) sont inférieurs aux angles que font entre elles les trois liaisons N-C ($110,7^\circ$ et $111,8^\circ$). Cette différence est probablement supérieure aux erreurs fortuites, au moins pour l'angle de $104,7^\circ$. Elle serait la conséquence d'une répulsion plus intense entre les trois groupements 'méthyle' dont le rayon de van der Waals est plus grand que celui de l'oxygène.

(2) Les groupements 'méthyle' C_2 et C'_2 sont situés à

$3,84 \text{ \AA}$ de l'ion chlore soit à peu près la somme des rayons de van der Waals: $2,0 + 1,8 = 3,8 \text{ \AA}$. Cette disposition paraît être la cause de la différence entre les angles $\text{C}_2\text{NC}'_2$ ($111,8^\circ$) et C_1NC_2 ($110,7^\circ$) et de la différence entre les angles ONC_2 ($109,2^\circ$) et ONC_1 ($104,7^\circ$): l'ion chlore, par suite de l'attraction électrostatique de l'atome d'azote s'appuie sur les atomes O, C_2 et C'_2 , et tendrait à écarter les unes des autres les liaisons N-O, N- C_2 et N- C'_2 .

Dans le premier type de déformation, les liaisons N- C_1 , N- C_2 , N- C'_2 , s'écartent simultanément de l'axe passant par N et O et par conséquent la symétrie $3m$ de la molécule est conservée.

Dans le deuxième type de déformation, les liaisons N-O, N- C_2 , N- C'_2 , s'écartent de la droite passant par N et C_1 , ce qui détruit la symétrie précédente.

Il faut donc attribuer la cause de l'abaissement de la symétrie de la molécule organique au contact étroit qu'elle présente avec l'ion chlore.

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0		-13,4 9,8		7,8 9,3		-7,3 6,2		4,6 4,6	
1	-7,8 11,5	26,9 19,8	18,8 17,8	-7,9 7,3	-14,2 15,6	12,4 10,9	4,4 3,4	-7,5 11,8	-4,8 6,5
2	-10,7 11,2	-5,9 5,8	12,6 12,2	5,1 4,2	-9,3 7,7	-2,9 1,9	4,7 5,4	1,6 2,0	-3,2 5,5
3	2,4 2,7	15,9 14,5	-17,9 15,6	-7,3 7,4	13,5 14,4	9,7 9,0	-2,0 0,0	-6,5 9,6	4,6 6,1
4	-5,5 6,8	13,0 13,6	3,7 3,9	-8,2 8,8	-2,9 5,2	6,9 8,1	2,6 3,1	-4,2 3,9	-1,2 0,0
5	24,3 30,1	11,7 11,8	-24,2 23,5	-21,4 20,3	17,8 18,9	6,1 6,3	-10,0 10,8	-2,8 1,8	6,1 9,5
6	4,5 2,7	6,1 6,8	-5,9 6,4	-6,5 6,8	4,7 4,5	3,8 2,6	-2,3 1,8	-2,3 3,0	1,7 3,2
7	-5,9 9,1	-17,2 20,3	16,7 17,8	14,8 16,9	-12,3 15,6	-9,9 10,0	1,9 1,5	5,9 10,2	
8	10,1 12,6	-3,7 2,7	-7,7 6,6	2,2 0,0	5,8 6,5	-2,2 1,6	-4,5 5,8	1,4 0,0	
9	-11,2 12,2	-8,0 10,0	7,7 8,2	14,7 17,9	-6,2 7,0	-5,2 6,9	5,8 6,6	2,9 3,7	
10	-2,1 2,3	-5,7 8,4	2,4 2,2	6,0 9,7	-1,8 0,0	-3,5 4,8	0,9 0,0		
11	-12,9 16,5	6,9 11,5	5,7 8,0	-9,1 13,3	-4,0 5,4	4,3 6,3	5,7 6,8		
12	-5,8 8,3	-0,5 0,0	4,3 5,8	0,5 1,0	-3,3 5,5	-0,3 2,1	2,8 3,6		
13	8,0 10,6	4,0 5,7	-3,7 7,0	-6,8 9,5	2,6 4,3	2,7 3,5			
14	-1,6 2,4	3,4 6,1	1,6 3,6	-3,6 5,6	-1,2 2,2				$k=3$
15	6,1 10,1	-1,7 2,5	-3,7 5,8	4,5 4,8					
16	2,8 5,3	1,3 2,9							

2° — *Juxtaposition des molécules en couches parallèles au plan (001) (Fig. 7)*

Les molécules de chlorhydrate ainsi constituées peuvent être considérées comme des dipôles. Elles s'assemblent en couches compactes (plan $z = \frac{1}{4}$) en faisant coïncider leurs plans de symétrie et en mettant en contact leurs pôles positifs $N(CH_3)_3^+$ et leurs pôles

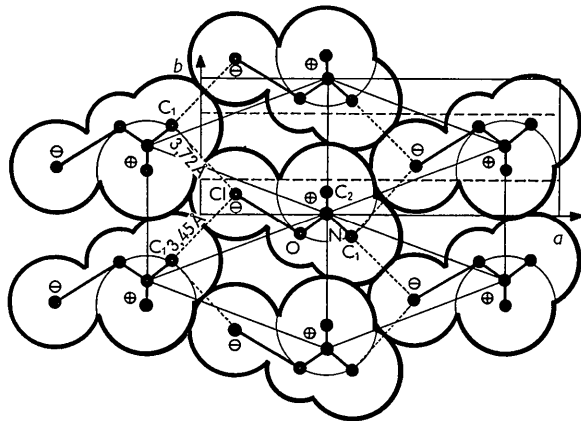


Fig. 7. Molécules du plan $z = \frac{1}{4}$ (couche A). Les atomes d'azote sont situés aux sommets et au centre d'un hexagone.

négatifs Cl^- . Un ion chlore est au contact de deux groupements méthyliques (C_1) appartenant à deux molécules différentes et vice versa. Les longueurs de ces liaisons sont inégales: 3,72 et 3,45 Å.

La différence peut être interprétée. Dans la plus longue, l'atome de chlore se trouve approximativement sur une perpendiculaire à la liaison $N-C_1$ passant par C_1 , il est donc peu éloigné du prolongement d'une des liaisons C_1-H . Dans la plus courte il se trouve sur le prolongement de la liaison $N-C_1$, donc à l'intérieur du trièdre formé par les trois liaisons C_1-H ; c'est ce qui permet son rapprochement de l'atome C_1 .

L'aspect général est celui d'un réseau hexagonal compact mais une molécule est seulement au contact de quatre molécules. Celles-ci se déduisent les unes des autres par les translations a et b . La molécule centrale se déduit de l'une d'entre elles par l'opération du plan de symétrie perpendiculaire à b avec glissement $a/2$. Il existe donc dans le plan $z = \frac{1}{4}$ deux sortes de molécules dont les images ne sont pas superposables par les translations de ce plan. Elles sont situées sur les nœuds de deux réseaux de rectangles identiques de translations élémentaires a et b . Ces réseaux se trouvent centrés l'un par l'autre si l'on prend comme origine l'atome d'azote, atome central de la molécule.

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	-25,0 33,1		14,3 14,0		-10,4 10,7		10,7 10,5	
1	2,3 0,0	8,1 5,8	4,5 3,2	-11,4 9,4	-3,2 4,3	4,9 4,1	-1,5 1,1	-2,7 2,5
2	-1,2 1,6	16,8 14,5	3,2 2,9	-21,0 19,1	-2,9 3,3	10,5 10,0	1,2 0,0	-6,1 7,9
3	8,9 8,1	-0,3 0,0	-4,7 3,8	6,9 7,2	3,2 2,3	-0,4 0,0	-3,6 3,9	-0,2 0,0
4	10,0 9,1	8,0 8,2	-3,0 2,4	-3,5 3,1	2,4 2,0	4,4 3,9	-5,0 4,9	-2,7 3,2
5	-11,9 11,5	-3,6 3,0	3,6 4,2	4,4 3,9	-2,2 1,7	-2,5 2,0	5,0 5,4	1,6 0,0
6	13,6 15,6	-15,5 16,1	-16,5 16,0	17,1 17,2	12,8 14,5	-9,2 10,0	-6,2 6,7	5,4 7,1
7	-4,6 4,2	-8,5 9,9	4,6 4,5	1,4 0,0	-3,7 4,4	-4,5 4,8	2,3 2,3	3,0 3,2
8	-4,9 5,7	-6,1 7,9	1,6 0,0	1,5 0,0	-1,1 0,0	-3,8 4,7	2,2 2,4	
9	2,2 2,6	4,3 5,6	2,6 0,0	-2,2 3,0	-2,2 2,1	2,3 3,2	-1,0 1,7	
10	-9,2 12,7	1,2 0,0	12,3 15,4	-2,4 2,4	-9,8 12,1	0,9 0,8		
11	2,4 3,0	0,7 0,0	-4,2 4,9	2,4 4,2	3,4 4,2	0,3 0,9		
12	0,1 2,0	8,2 12,7	0,3 0,0	-4,0 6,3	-0,3 0,0			$k=4$
13	2,7 4,5	-0,5 0,0	-4,5 6,6	-1,4 1,9				
14	4,4 8,6	1,5 2,7	-6,3 9,0					

Le rapport a/b (2,6) est supérieur au rapport correspondant ($\sqrt{3}$) dans le réseau hexagonal compact par suite de l'allongement des molécules dans la direction a .

3° — *Empilement des couches dans la direction c* (Fig. 8)

Les différentes couches A ($z = \frac{1}{4}$), B ($z = \frac{3}{4}$), A, B, \dots

se déduisent les unes des autres par l'opération des axes binaires hélicoïdaux parallèles à c . Il en résulte qu'une couche A est située entre deux couches B qui se correspondent par la translation c et à une distance de $c/2 = 3,8$ Å. L'atome d'azote d'une couche A se trouve à égales distances de trois atomes d'azote de

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6
0		8,4 7,8		-0,6 0,0		5,1 3,6	
1	-8,6 10,8	-2,6 2,3	6,7 6,3	0,8 0,0	-5,2 5,9	-1,4 0,0	4,1 3,6
2	9,4 11,8	4,5 4,7	-15,6 14,3	-5,2 5,1	12,4 14,6	2,5 1,5	-4,5 2,6
3	5,8 7,1	0,8 0,0	-3,8 3,9	-1,3 0,0	2,8 2,7	0,5 0,0	-2,8 2,1
4	8,0 9,1	-14,1 13,1	-4,3 3,8	6,4 5,7	3,3 3,0	-8,1 6,6	-3,9 3,1
5	4,7 3,4	1,7 1,6	-4,0 4,0	-0,1 0,0	3,1 3,1	1,0 0,0	-2,3 1,4
6	0,2 0,0	-2,9 0,0	4,3 2,0	6,1 5,3	-3,6 3,0	-2,0 1,3	
7	-1,7 0,0	-3,6 3,6	0,3 0,0	3,0 3,9	-0,2 0,0	-2,2 1,8	
8	-12,6 17,3	5,8 6,0	7,5 7,0	-2,3 2,9	-5,6 5,6	3,5 2,9	
9	-0,7 0,0	-3,5 4,4	1,0 0,0	2,0 2,8	-0,8 1,3		
10	1,4 2,0	6,0 8,0	-2,7 2,4	-8,6 8,5	2,1 2,5		$k = 5$
11	1,6 0,0	3,5 4,0	-0,8 0,0				
12	5,1 6,8	0,8 0,0					

$h \setminus l$	0	1	2	3	4
0	14,1 21,0		-8,5 8,8		6,5 6,0
1	4,3 3,0	5,0 3,4	-2,7 0,7	-5,2 5,6	2,1 1,8
2	-0,8 0,0	2,0 2,7	-0,3 0,7	2,2 0,0	0,3 0,0
3	7,7 9,5	-2,5 1,9	-6,4 5,7	3,4 3,8	5,0 4,3
4	-6,6 8,5	-3,1 2,6	2,5 1,9	0,9 0,0	-1,9 1,3
5	-1,7 2,0	-5,2 5,7	0,2 0,0	4,7 4,6	
6	-1,3 1,3	2,1 1,6	3,5 2,3	-4,3 4,0	
7	-4,8 6,1	-1,5 1,4	4,5 4,0		
8	2,7 2,0	3,7 3,2			$k = 6$
9	-1,4 1,0				

la couche du plan B et se projette sur ce plan dans une région peu dense en atomes.

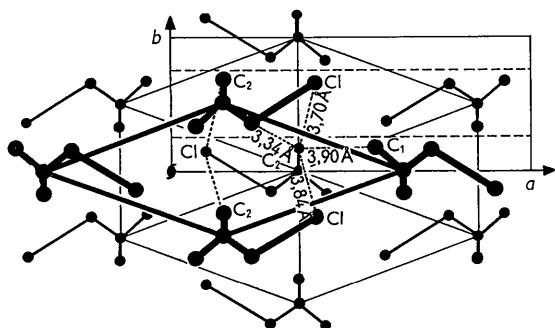


Fig. 8. Disposition relative des couches A (en traits fins, au niveau $z = \frac{1}{4}$) et B (en traits épais, au niveau $z = \frac{3}{4}$).

Les couches sont en effet formées d'atomes situés dans un même plan de symétrie ($z = \frac{1}{4}$, $z = \frac{3}{4}$) exceptés les deux groupes CH_3 en position générale (C_2 et C'_2 sur la Fig. 6) qui font saillie de part et d'autre. Ces saillies viennent se loger dans des cavités triangulaires que présente la couche voisine et dont les trois parois sont formées par des saillies homologues des précédentes.

Il en résulte que le groupe C_2 est au contact de 4 atomes de la couche voisine; toutes les liaisons de van der Waals observées entre deux couches convergent vers lui; ce sont les liaisons avec:

- 2 atomes de chlore, à 3,84 et 3,70 Å.
- 1 groupement méthylrique C_1 à 3,90 Å.
- 1 atome d'oxygène, à 3,34 Å.

Le groupe méthylrique C'_2 symétrique du précédent donne des liaisons symétriques avec les atomes au contact de l'autre face de ce plan.

L'assemblage des molécules est ainsi analogue à l'empilement hexagonal compact: une molécule est au contact de trois molécules de la couche inférieure et de trois molécules de la couche supérieure et se projette approximativement aux centres des triangles dont elles occupent les sommets. Les positions ' A ' de l'empilement hexagonal correspondent aux atomes d'azote de la couche A et les positions ' B ' aux cavités.

La cohésion entre deux couches est assurée par l'attraction entre les groupements $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ et les ions Cl^- qui sont en contact.

Références

- COCHRAN, W. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 253.
 COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.
 ELLER, G. von (1955). *Bull. soc. franç. minér. crist.* **78**, 157.
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.
 HALL, D. & LEWELLYN, F. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 108.
 JERSLEV, B. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 21.
 LIPSON, H. & PINNOCK, P. R. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 172.
 LIPSON, H. & TAYLOR, C. A. (1958). *Fourier transforms and X-ray diffraction*. London: Bell.
 LISTER, M. W. & SUTTON, L. E. (1939). *Trans. Faraday Soc.* **35**, 495.
 PAULING, L. (1949). *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*. Presses Universitaires de France.
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 159.
 RUNDLE, R. E. (1950). *Cité dans Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society, Burlington House, W. 1. 1958.
 SASADA, Y., OSAKI K. & NITTA I. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 113.
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
 TSOUCARIS, G. (1959), Thèse, Paris.
 YOON, Y. K. & CARPENTER, G. B. (1959), *Acta Cryst.* **12**, 17.