

Structure Cristalline de l'Anhydride Azotique, N²O⁵

PAR EMMANUEL GRISON

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

K. ERIKS ET J. L. DE VRIES

Laboratoire de Chimie Générale et Inorganique de l'Université, Amsterdam, Pays-Bas

(*Reçu le 8 décembre 1949*)

Crystals of N₂O₅ are ionic with the composition (NO₃)⁻ (NO₂)⁺. The space group is D_{6h}^4 -C6/mmc and the cell dimensions are $a=5.41$, $c=6.57$ Å. (at about -60°C.); $a=5.45$, $c=6.66$ Å. (at about 20°C.). The distance N-O is 1.24 ± 0.01 Å. in the ion (NO₃)⁻ and 1.15 ± 0.01 Å. in the ion (NO₂)⁺.

ÉTUDE À BASSE TEMPÉRATURE

PAR EMMANUEL GRISON

Introduction

Le présent travail est le premier à paraître d'un ensemble d'études entreprises au Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat et qui portent sur les structures de l'acide nitrique, de ses hydrates, et des composés voisins les plus simples.

Ces études ont été rendues possibles par la mise au point, par Bouttier et Luzzati, d'un appareillage destiné à la préparation, à la manipulation et à la conservation de cristaux uniques dont le point de fusion est de l'ordre de -40°C. La description de cet appareillage a déjà fait l'objet d'une note de Bouttier (1949) et sera publiée ultérieurement avec plus de détails.

Le cas de N²O⁵ est relativement plus simple que celui de l'acide nitrique, puisque ce corps est solide à la température ordinaire. Néanmoins, étant donné sa grande instabilité, il a fallu le manipuler et le conserver à basse température.

Le problème de la structure de N²O⁵ présentait *a priori* un intérêt certain, en vue de vérifier l'hypothèse très solidement étayée d'une structure ionique (NO₃)⁻ (NO₂)⁺. En effet, dès 1937, Chédin (1937) avait constaté que le spectre Raman de N²O⁵ cristallin contenait les fréquences 1050 cm.⁻¹ (correspondant à l'ion (NO₃)⁻) et 1400 cm.⁻¹. L'école de C. K. Ingold a reconnu par la suite que cette dernière fréquence appartenait à l'ion (NO₂)⁺. Tout récemment enfin, des cristaux de ClO₄NO₂ étaient préparés par Ingold et l'examen de leur structure, bien que n'ayant fait l'objet que d'une brève note (Cox, Jeffrey & Truter, 1948) semblait établir l'existence dans le cristal d'un ion (NO₂)⁺ linéaire, où la distance N-O serait de l'ordre de 1,1 Å.

On verra que le présent travail apporte une confirmation définitive de ces hypothèses.

Partie expérimentale

N²O⁵ a été préparé selon la méthode classique par déshydratation de l'acide nitrique à 100 % au moyen de P²O⁵.

Les cristaux de N²O⁵ se forment sur les parois d'un récipient, d'où il est facile de les extraire. On obtient couramment par cette méthode des aiguilles ayant quelques millimètres de longueur. La manipulation des cristaux, le choix et le montage du cristal sur l'appareil de Weissenberg se font sous un jet d'air froid à -80°C. environ.

Prenant l'axe de l'aiguille comme axe de rotation (axe c) nous avons enregistré les strates $l=0$ jusqu'à $l=4$ inclusivement. Un diagramme de Weissenberg ($h0l$) a également été pris en tournant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de l'aiguille.

Les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle de taches.

Caractéristiques cristallographiques

Les cristaux de N²O⁵ se présentent sous forme de prismes hexagonaux transparents et incolores. Nous n'avons effectué aucune mesure ni goniométrique, ni optique, sur ces cristaux, dont le maniement est évidemment assez délicat.

Les diagrammes de Weissenberg montrent que le cristal appartient à la classe hexagonale, les paramètres étant: $a=5.410 \pm 0.015$, $c=6.570 \pm 0.015$ Å.

Nombre de molécules N²O⁵ contenues dans la maille: 6.

La densité calculée est 2,14 g.cm.⁻³ (à -60°C. environ). Berl & Saenger (1929) ont mesuré la densité de N²O⁵ dans NO³H et ont trouvé 2,05 g.cm.⁻³ à +15°C. Biltz (1930) l'a mesurée dans l'oxygène liquide à -195°C. et a trouvé 2,175 g.cm.⁻³.

Les extinctions sont les suivantes:

$hk\bar{l}$: pas d'extinctions,

$h\bar{h}l$: présent seulement pour $l=2n$,

$\bar{h}\bar{h}l$: pas d'extinctions,

compatibles avec les groupes C_{6v}^4 , D_{3h}^4 et D_{6h}^4 .

La maille contenant 4 atomes N et 10 atomes O, ceux-ci doivent se trouver en position particulière; les données chimiques permettant, ainsi que nous avons

vu, de prévoir l'existence d'ions $(NO^3)^-$ et $(NO^2)^+$ constituant l'ensemble N^2O^5 , on est amené à rechercher dans ces groupes de symétrie une solution permettant de placer 2 ensembles NO^3 à symétrie ternaire, et 2 ensembles NO^2 .

On est conduit facilement à adopter le groupe de symétrie holoèdre D_{6h}^4-C6/mmc en y plaçant comme suit les atomes:

2 ions $(NO^3)^-$

2 N: 0, 0, $\frac{1}{4}$; 0, 0, $\frac{3}{4}$.

6 O: $x, 2x, \frac{1}{4}$; $2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}$; $x, \bar{x}, \frac{1}{4}$; $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}$; $2x, x, \frac{3}{4}$; $\bar{x}, x, \frac{3}{4}$.

2 ions $(NO^2)^+$

2 N: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$.

4 O: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z$.

La structure dépend alors de deux paramètres seulement x et z . On vérifie aisément que la structure proposée donne un excellent accord entre $F_{\text{calc.}}$ et $F_{\text{obs.}}$, en prenant pour x et z des valeurs voisines respectivement de 0,130 et de -0,070.

Determination précise de la structure

(1) Calcul des paramètres par sections de Fourier

La structure étant centrosymétrique, le calcul de sections de Fourier ne présente aucune difficulté, et nous avons cherché à calculer les paramètres x et z au moyen de deux sections, l'une dans le plan $z=\frac{1}{4}$ qui contient l'ion $(NO^3)^-$, l'autre dans le plan $x+y=0$ qui contient l'ion $(NO^2)^+$.

Afin d'obtenir à partir de ces sections la coordonnée exacte de chaque maximum, nous avons utilisé la méthode différentielle indiquée par Booth (1946a), qui nous a conduits aux valeurs suivantes des paramètres:

$$x=0,1317, \quad z=-0,0725.$$

Tableau 1. $F_{\text{calc.}}$ et $F_{\text{obs.}}$

hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$
10.0	0,164	4,6	5,4	20.2	0,402	0,6	1,6	40.4	0,808	- 0,5	0
20.0	0,329	- 8,5	9,7	30.2	0,545	2,5	2,3	50.4	0,948	- 1,0	0,9
30.0	0,493	8,9	9,3	40.2	0,697	0	0	11.4	0,548	1,8	1,1
40.0	0,658	- 4,2	4,8	50.2	0,855	0,8	1,1	12.4	0,639	- 0,3	0,9
50.0	0,822	- 3,7	4,3	11.2	0,368	0,2	0,9	13.4	0,755	2,1	2,9
11.0	0,284	16,9	14,5	12.2	0,493	- 0,7	0	14.4	0,885	1,5	1,6
12.0	0,435	- 5,7	7,0	13.2	0,636	- 3,6	3,7	22.4	0,735	5,9	5,1
13.0	0,593	- 0,8	0	14.2	0,789	- 0,8	1,3	23.4	0,855	5,4	5,6
14.0	0,752	7,6	7,7	15.2	0,944	0	0	33.4	0,975	3,4	3,8
15.0	0,916	- 2,3	2,9	22.2	0,614	- 6,0	5,3				
22.0	0,568	16,7	13,5	23.2	0,753	- 7,5	6,1	10.5	0,608	4,4	4,6
23.0	0,716	4,4	5,4	24.2	0,900	- 2,1	1,7	20.5	0,672	- 10,7	10,2
24.0	0,870	- 0,3	0	33.2	0,885	- 3,5	3,5	30.5	0,766	- 4,5	4,1
33.0	0,852	9,2	8,3					40.5	0,881	4,3	5,7
10.1	0,201	6,6	5,9	20.3	0,481	4,6	4,5	10.6	0,722	- 1,7	0
20.1	0,349	- 17,6	15,1	30.3	0,605	6,4	6,3	20.6	0,777	3,4	3,0
30.1	0,506	- 7,6	7,7	40.3	0,745	0,5	0	30.6	0,860	- 3,8	4,8
40.1	0,667	5,9	6,5	50.3	0,894	- 5,3	5,2				
50.1	0,832	1,9	1,9	12.3	0,560	- 7,5	7,3	10.7	0,836	- 0,9	0
12.1	0,450	- 0,5	0	13.3	0,689	0,9	1,5	20.7	0,884	4,8	4,4
13.1	0,608	6,2	6,2	14.3	0,832	2,3	2,6				
14.1	0,761	- 2,7	3,3	23.3	0,798	- 1,7	1,8	10.8	0,952	2,1	2,8
15.1	0,925	- 3,4	3,5	24.3	0,939	0,7	0				
23.1	0,725	- 3,6	4,5					00.2	0,234	- 21,0	16,8
24.1	0,879	3,1	3,3	10.4	0,496	7,2	6,5	00.4	0,468	16,0	13,1
10.2	0,286	- 12,5	10,2	20.4	0,572	- 1,4	1,1	00.6	0,702	- 16,0	13,1
				30.4	0,680	- 0,4	0,9	00.8	0,936	8,4	3,3

Mais ces valeurs doivent être affectées d'une correction de limitation assez importante due au fait que nous n'avons introduit dans notre série de Fourier que les coefficients $F_{\text{obs.}}$, accessibles avec le rayonnement $Cu K\alpha$. En effet, ainsi que nous l'avons signalé ci-dessus, l'agitation thermique semble peu importante, et les $F_{\text{obs.}}$ de $\sin \theta$ voisin de l'unité ont encore une intensité notable.

Nous avons donc appliqué la correction proposée par Booth et justifiée par Cochran (1948), qui consiste à calculer les F à partir des paramètres obtenus par une première série de Fourier et à calculer une deuxième série du même nombre de termes que la première où les $F_{\text{obs.}}$ sont remplacés par ces $F_{\text{calc.}}$. Le déplacement des maxima, d'une série à l'autre, donne la mesure de l'erreur introduite par l'arrêt de la série.

Nous avons déduit de la série des $F_{\text{calc.}}$, toujours au moyen de la méthode différentielle, les valeurs suivantes des paramètres:

$$x=0,1307, \quad z=-0,0707.$$

Nous adopterons donc comme valeur finale des paramètres, après correction:

$$x=0,1327, \quad z=-0,0743.$$

(2) Calcul des facteurs de structure

Nous avons utilisé, pour le calcul des $F_{\text{calc.}}$, la même courbe de facteur atomique unitaire pour l'oxygène et pour l'azote. Cette hypothèse semble justifiée dans notre cas.

La courbe du facteur unitaire a été déterminée empiriquement à partir des rapports $F_{\text{obs.}}/F'_{\text{calc.}}$, $F'_{\text{calc.}}$ étant le facteur de structure calculé en admettant que les facteurs atomiques sont constants et égaux respectivement à 7 et 8.

Cette courbe empirique est très voisine de la courbe donnée par les *Tables Internationales* (Hartree) pour l'azote, sans correction de facteur de température. Le tableau ci-joint permet la comparaison entre les F observés et les F calculés en utilisant les paramètres définitifs x et z et les courbes de facteur atomique ci-dessus décrites.

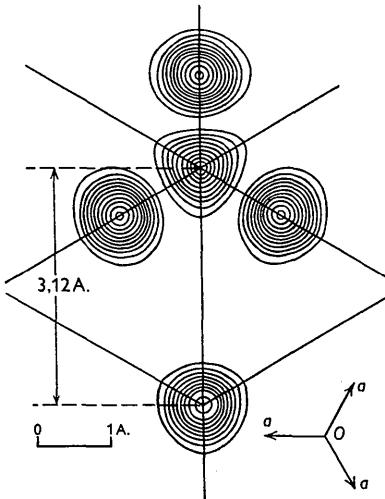


Fig. 1. Section de Fourier $z=1/4$ contenant l'ion $(\text{NO}_3)^-$ et l'atome d'azote de l'ion $(\text{NO}_2)^+$. Les courbes d'égal densité électronique sont espacées de 2 é.A.^{-3} ; la première courbe correspond à la densité 1 é.A.^{-3} ; la section n'a pas été corrigée de l'effet de limitation de la série.

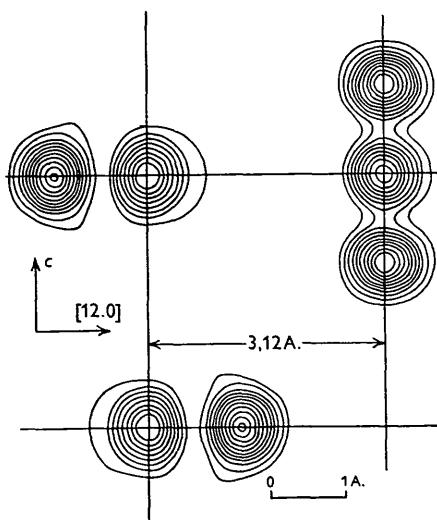


Fig. 2. Section de Fourier $x+y=0$ contenant l'ion $(\text{NO}_2)^+$ et les atomes N et O de l'ion $(\text{NO}_3)^-$. Mêmes remarques que pour la Fig. 1.

Si l'on prend comme critère de l'exactitude de la structure la valeur du rapport

$$R = \frac{\sum [|F_{\text{calc.}}| - |F_{\text{obs.}}|]}{\sum |F_{\text{obs.}}|},$$

on voit que R est égal à 12,7 % si l'on ne tient compte que des taches enregistrées dans les strates $l=0$ à 4, et 14,9 % si l'on tient compte de celles enregistrées dans

l'équateur ($h0l$); les F_{h0l} ont été en effet observés d'une manière beaucoup moins satisfaisante.

Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les sections $z=1/4$ et $x+y=0$. Elles n'ont pas été corrigées de l'effet de limitation de la série, mais on y a inclus 15 taches non observées, de $\sin \theta$ élevé, qui ont été admises égales à $F_{\text{calc.}}$, en vue d'inclure toutes les réflexions de $\sin \theta < 1$. (D'ailleurs pour ces 15 taches, $\sum |F|$ est 12 % seulement du $\sum |F|$ des 75 autres taches observées.)

Les pics atomiques sont assez ramassés, et la densité électronique au centre de chaque pic très élevée; la décroissance de $\rho(r)$ au voisinage du centre d'un pic se fait à très peu près selon la loi

$$\rho(r) = N \frac{p}{\pi} \exp [-pr^2]$$

proposée par Booth (1946b), avec un paramètre p de valeur élevée: $p=6,05$ à $6,10$ pour tous les atomes de N^2O^5 (contre des valeurs voisines de 3 ou 4 dans les molécules organiques).

Si l'on calcule, toujours en admettant cette loi, le nombre d'électrons contenus dans chaque pic, on trouve respectivement:

dans l'ion $(\text{NO}_2)^+$: N: 6,8 électrons

O: 7,5 électrons

dans l'ion $(\text{NO}_3)^-$: N: 6,2 électrons

O: 7,8 électrons

Description de la structure

Nos résultats confirment donc les prévisions faites par Chédin (1937): N^2O^5 cristallin a une structure ionique $(\text{NO}_3)^-(\text{NO}_2)^+$, et les ions $(\text{NO}_2)^+$ sont linéaires.

La Fig. 3 représente un schéma de cette structure très simple.

Les distances mesurées dans les ions sont:

$\text{N}-\text{O} = 1,24 \pm 0,01 \text{ Å}$ dans $(\text{NO}_3)^-$.

$\text{N}-\text{O} = 1,15 \pm 0,01 \text{ Å}$ dans $(\text{NO}_2)^+$.

Les plus courtes distances entre ions sont les suivantes:

Entre N de $(\text{NO}_2)^+$ et O de $(\text{NO}_3)^-$: 2,73 Å.

Entre O de $(\text{NO}_2)^+$ et O de $(\text{NO}_3)^-$: 2,84 et 2,96 Å.

Entre deux ions $(\text{NO}_3)^-$:

Entre N et N: 3,28 Å.

Entre O et O: 3,26 et 3,34 Å.

Entre deux ions $(\text{NO}_2)^+$:

Entre O et O: 3,27 Å.

Dans les nitrates, le 'rayon ionique' de l'oxygène de $(\text{NO}_3)^-$ (défini comme la différence entre la distance $X^+-\text{O}$ diminuée du rayon ionique du cation X^+) est de 1,47 Å. environ. Le 'rayon ionique' du cation $(\text{NO}_2)^+$ serait donc $2,73 - 1,47 = 1,26 \text{ Å}$ si on le réfère à l'azote, ou de $2,84 - 1,47 = 1,37 \text{ Å}$ si on le réfère à l'oxygène.

Il est donc établi que la molécule N^2O^5 peut exister, à la même température, soit à l'état ionique, soit à l'état covalent. En effet N^2O^5 se présente comme une

molécule covalente soit dans la vapeur soit dans les solutions dans CCl_4 , CHCl_3 ou POCl_3 . Les études de diffraction électronique par la vapeur de N_2O_5 (Maxwell, Mosley & Deming, 1934) et celles de spectrographie infrarouge de la vapeur et des solutions ont montré que la vapeur et les solutions dans certains solvants neutres (CCl_4 , CHCl_3 , POCl_3) contenaient des molécules N_2O_5 covalentes. Au contraire, dans le cristal de N_2O_5 , ou dans les solutions dans NO_3H ou SO_4H_2 (Chédin, 1937) on ne trouve N_2O_5 que sous forme d'ions séparés (NO_3^-) et (NO_2^+).

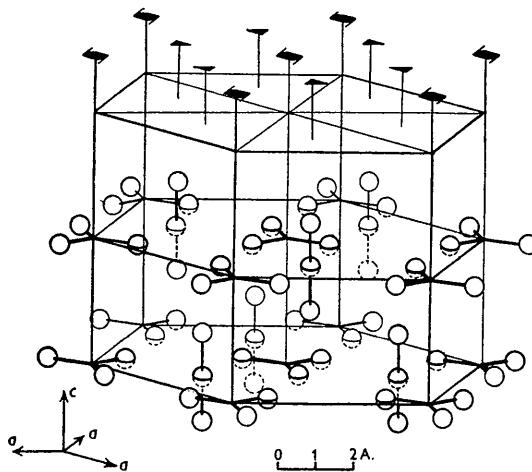


Fig. 3. Représentation schématique de la structure de N_2O_5 .

Il reste, du point de vue de la chimie cristalline, à expliquer pourquoi ce cristal ionique présente un point de fusion aussi bas (31°C) et une tension de vapeur aussi considérable (51 mm. Hg à 0°C). Ce cas serait à rapprocher, bien que les ions de N_2O_5 soient beaucoup plus petits, de celui de PCl_5 (point de fusion: 167°C ; tension de vapeur à 101°C : 37,6 mm. Hg) dont la vapeur est covalente et le cristal ionique (PCl_6^-) (PCl_4^+).

Le calcul des sections de Fourier a été fait sur des machines à cartes perforées de la Compagnie des Machines Bull, grâce à la complaisance du Central Mécanographique du Ministère de la Guerre, auquel nous exprimons nos remerciements.

Bibliographie

- BERL, E. & SAENGER, H. H. (1929). *Mh. Chem.* **53/54**, 1036.
 BILTZ, W., FISCHER, W. & WUNNENBERG, E. (1930). *Z. anorg. Chem.* **193**, 351.
 BOOTH, A. D. (1946a). *Trans. Faraday Soc.* **42**, 444.
 BOOTH, A. D. (1946b). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 77.
 BOUTTIER, L. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1419.
 CHÉDIN, J. (1937). Thèse, Paris.
 COCHRAN, W. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 138.
 COX, E. G., JEFFREY, G. A. & TRUTER, M. R. (1948). *Nature, Lond.*, **162**, 259.
 MAXWELL, L. R., MOSLEY, V. M. & DEMING, L. S. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 331.

ÉTUDE À TEMPÉRATURE ORDINAIRE

PAR K. ERIKS ET J. L. DE VRIES

Nous venions d'achever la détermination de la structure de l'anhydride azotique, lorsque nous avons appris que E. Grison avait accompli le même travail. Nous nous sommes mis en rapport avec lui et comme les résultats de Grison sont essentiellement les mêmes que les nôtres, nous nous bornerons à publier cette note complémentaire.

Nous avons travaillé à température ordinaire. Nous avons obtenu des diagrammes de rotation autour des axes a et c dans une chambre de 10 cm. de diamètre, le film étant mis suivant la méthode Straumanis. Ces diagrammes donnent les dimensions suivantes de la maille: $a = 5,45 \pm 0,01$, $c = 6,66 \pm 0,01$ Å.

La densité calculée à $+20^\circ\text{C}$. est $2,098$ g.cm. $^{-3}$.

Le fait que nos dimensions, surtout dans la direction c , sont plus grandes que celles trouvées par Grison peut s'expliquer par une dilatation anisotropique de la maille. Cette anisotropie est en accord avec la structure trouvée.

Des diagrammes Weissenberg des strates $hk0$ et $hk1$, ainsi que $h0l$ et $h1l$, ont été faits avec radiation Cu K . Nous avons calculé des projections Patterson parallèles à l'axe a et à l'axe c . La position des maxima dans ces deux projections n'est compatible qu'avec le groupe $C6/mmc$ et les mêmes positions des atomes que celles trouvées par Grison. Une projection Fourier parallèle à l'axe c a été calculée, en faisant usage aussi des données d'un diagramme de cristal tournant fait à la radiation Mo K .

Les paramètres trouvés par nous sont

$$x = 0,135 \pm 0,003, \quad z = 0,073 \pm 0,003$$

en accord parfait avec ceux de Grison.

Ci-dessous nous donnerons seulement les facteurs de structure des réflections observées sur le diagramme Mo K , qui ne se trouvent pas dans le tableau des F 's, donné par Grison; en ordre de $\sin \theta$ croissant.

hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$
60.0	0,455	6,3	5,5
43.0	0,46	-2,3	3,7
52.0	0,475	4,2	5,8
61.0	0,49	-0,3	0,8
44.0	0,52	5,2	4,2
70.0	0,53	3,1	5,2*
53.0	0,53	-2,8	5,2*
62.0	0,545	-2,0	3,8
71.0	0,57	8,3	8,8
54.0	0,58	1,0	0
63.0	0,60	4,7	3,8*
80.0	0,60	2,8	3,8*
72.0	0,62	-1,8	2,0
55.0	0,65	9,8	6,2

Pour examiner la possibilité d'un changement de structure à basse température nous avons fait des

* Ces données ont été calculées en divisant l'intensité (corrigée pour facteur Lorentz) par la somme des multiplicités des deux réflections coïncidentes. Par conséquent ces valeurs de $F_{\text{obs.}}$ doivent être comparées avec la moyenne quadratique des deux $F_{\text{calc.}}$ affectés d'un poids correspondant à leur multiplicité.

diagrammes d'oscillation jusqu'à -100°C. environ. Aucun changement de structure a été observé.

Propriétés physiques

Les cristaux possèdent un plan de clivage très prononcé perpendiculaire à l'axe *c*. En effet, la structure montre que dans cette direction la liaison entre les ions est beaucoup plus faible que dans la direction *a*.

Par suite de la grande hygroscopité et de la réactivité chimique de ce composé il est impossible d'observer les cristaux sous le microscope polarisant ni à l'air, ni dans une goutte d'huile de paraffine. Pourtant des mesures optiques ont pu être effectuées, les cristaux étant mis dans un appareil de verre décrit auparavant (de Decker & MacGillavry, 1941) dans lequel on souffle un courant d'air séché. Un cristal observé en lumière parallèle, dans une direction perpendiculaire à l'axe du prisme, montre une extinction droite, la vibration d'indice le plus petit étant dirigée parallèlement à l'axe *c*.

En raison des dimensions de l'appareil il a été impossible d'employer le grossissement le plus fort pour obtenir une figure d'interférence en lumière convergente. Cependant une telle figure a été observée par hasard, très claire et parfaite, avec un grossissement plus faible et sans lentille de Bertrand. Le cristal observé, qui était coupé perpendiculairement à l'axe *c*, était recouvert d'une petite goutte de liquide, formée par attraction d'un peu d'eau. Evidemment cette goutte de liquide agissait comme une lentille additionnelle. Le cristal se trouve être uniaxe et *négatif*.

Les auteurs désirent témoigner leur reconnaissance à Mlle. Caroline H. MacGillavry pour ses conseils pendant le travail et pendant la rédaction du manuscrit.

Bibliographie

DE DECKER, H. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 153.

Acta Cryst. (1950). **3**, 294

The Crystalline Structure of Isatin

BY GERTRUD H. GOLDSCHMIDT*

University of Birmingham, England

AND F. J. LLEWELLYN

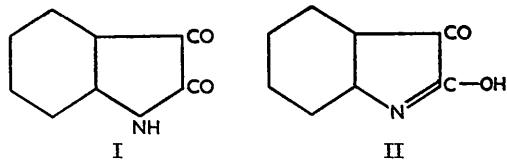
Auckland University College, New Zealand

(Received 3 January 1950)

The crystalline structure of isatin has been completely elucidated by means of three-dimensional Fourier syntheses utilizing the $\{hkl\}$ diffracted beams obtainable with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The molecules lie in a plane at 9° with $(10\bar{2})$ and at 1° with $[b]$ and are linked in pairs across a symmetry centre by two hydrogen bonds of length 2.93\AA . The interatomic bond distances show that the lactam structure predominates.

Introduction

The crystal structure of isatin has been previously investigated by Cox, Goodwin & Wagstaff (1936); their structure, obtained from the measurement of seventeen structure amplitudes and from packing considerations, is substantially correct, but is insufficiently accurate to describe unequivocally any of the inter- and intra-molecular distances. Earlier chemical and spectral investigations (Hartley & Dobbie, 1899; Morton & Rogers, 1925; Ault, Hirst & Morton, 1935) failed to distinguish between the lactam (I) and lactim (II) structures,



and the crystallographic work of Cox *et al.* represents the first crystallographic attempt to resolve this problem. The investigation reported in this paper is complete in that the atomic positions have been determined by means of three-dimensional Fourier sections and line syntheses, with an estimated accuracy of $\pm 0.02\text{\AA}$.

Preliminary crystallographic data

Groth describes the crystal of isatin as elongated monoclinic prismatic combinations of $m\{110\}$ and $b\{010\}$ terminated by $q\{011\}$ or $r\{10\bar{2}\}$; the crystals exhibit good cleavage parallel to $r\{10\bar{2}\}$. The axial ratios are $a:b:c=0.4251:1:0.5025$, $\beta=94^\circ 42'$ and the plane of the optic axis is $b\{010\}$. Cox *et al.* (1936) confirmed these data, measured the three refractive indices (with yellow light), and determined the cell dimensions and space group as follows:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.46 \pm 0.005 & \text{perpendicular to } r\{10\bar{2}\}, \\ \beta &= 1.80 \pm 0.03 & \text{perpendicular to } b\{010\}, \\ \gamma &= 1.90 \pm 0.03 & \text{parallel to } [201]. \end{aligned}$$

* Now holding an I.A.U.W. Fellowship at the National Research Laboratories, Chalk River, Canada.