

Physics. — *Analyse cristalline de l'azote solide alpha.* I. Par J. DE SMEDT, W. H. KEESOM et H. H. MOOY. (Communication N^o. 202a from the Physical Laboratory at Leiden).

(Communicated at the meeting of June 29, 1929).

§ 1. *Introduction.* Après de multiples essais infructueux pour déduire la structure de l'azote solidifié des cristallogrammes cités dans Comm. N^o. 178b nous avons décidé de reprendre le côté expérimental de la recherche, dans le but de savoir si des lignes étrangères à l'azote ne figurent pas dans les cristallogrammes obtenus antérieurement.

§ 2. Quatre causes possibles d'insuccès ont été envisagées et ont été éliminées systématiquement pour obtenir un röntgenogramme pur de l'azote cristallisé à la température de l'hydrogène liquide: l'impureté de l'azote employé, la présence de lignes parasites provenant de la forme cylindrique de l'éprouvette cristalline ¹⁾, le manque de netteté des lignes, et l'imprécision du terme de correction à apporter au rayon des anneaux de diffraction dans le calcul des équidistances correspondantes.

a. *Purification de l'azote.* Le gaz employé a été soumis au procédé décrit par D. VORLÄNDER et W. H. KEESOM ²⁾ qui permet d'éliminer l'oxygène, les gaz qui se solidifient à la température de l'air liquide, ainsi que ceux qui restent gazeux au point de solidification de l'azote. L'azote industriellement pur pris à une bonbonne, desséché dans une spirale refroidi à l'air liquide et conduit sur une couche de cuivre chauffé au rouge, fut liquéfié dans un récipient refroidi par un bain d'oxygène liquide à tension de vapeur réduite. L'azote liquide, ainsi recueilli, fut solidifié, par réduction de sa tension de vapeur jusqu'à moins d'un millimètre, pour enlever les impuretés restées gazeuses. De la masse restante d'azote, la première moitié a été distillée dans un second récipient, où elle fut liquéfiée une seconde fois. De ce second bain, de nouveau la première moitié fut recueillie sous forme gazeuse dans un ballon.

b. *L'élimination des lignes parasites,* provenant du dédoublement des lignes de diffraction par la forme cylindrique de la gaine cristalline, a été obtenue, comme d'ordinaire, par un écran interposé entre le diaphragme et les cristaux de manière à n'irradier, pendant deux expositions successives, que la moitié droite et la moitié gauche du tube cristallin. Afin d'assurer l'obturation d'une moitié des cristaux, l'écran a été placé aussi près que possible de ceux-ci.

¹⁾ Comm. Leiden, Suppl. N^o. 53a, § 4, 1924.

²⁾ Comm. Leiden, N^o. 182c, § 3, 1926.

c. Une plus grande *précision dans la mesure des anneaux de diffraction* est atteinte en doublant le rayon de la chambre photographique ; celui-ci a été porté à 46.2 mm.

d. Enfin *l'imprécision du terme de correction* à apporter aux rayons des anneaux de diffraction, pour en déduire les équidistances correspondantes, a été contournée en calibrant l'appareil au moyen de cristaux connus, irradiés d'une façon analogue à l'exposition que subit l'azote.

Pour cet étalonnage ont servi une feuille d'aluminium enroulée sur un tube de verre, ainsi que des cristaux de CO_2 congelés sur le tube final du verre de DEWAR. Les anneaux de diffraction observés sur ces deux films sont portés sur une courbe en fonction des équidistances correspondantes, calculées à partir des données des analyses connues de ces cristaux. Pour vérifier l'approximation obtenue au moyen de cette courbe, celle-ci a servi à déterminer les équidistances d'un cristallogramme de NaCl, irradié dans les mêmes circonstances. Les valeurs tirées de la courbe coïncident à 1 % avec les valeurs calculées pour le cristal de sel gemme.

§ 3. *Résultat.* Le tableau suivant résume les données expérimentales fournies par le film de l'azote solide α exposé à la température de l'hydrogène liquide à la raie K_α du cuivre, dans une chambre photographique de rayon 46.2 mm. Le diamètre de la gaine cristalline fut dans chacune des deux expositions de 2 mm.

TABLEAU I.

r en 1/10 mm.	Intensité ¹⁾	Equidistance
233 ⁵	t . i	3.30 Å
268	i	2.85
298	f	2.57
327	f	2.35
381	i	2.00
400	f	1.91
420	f . f	1.80
447	m	1.71
466	f	1.65
487	f à m	1.58
507 ⁵	m	1.52 ⁵
563	m à f	1.37

¹⁾ t. i: très intense ; i: intense ; m: moyen ; f: faible ; f. f: fort faible.

Comparé aux films obtenus antérieurement, ce cristallogramme-ci montre quelques lignes en moins, de sorte qu'il ne justifie plus l'opinion émise dans Comm. N^o. 178*b*, d'après laquelle l'azote *a* doit avoir une symétrie inférieure aux systèmes cubique, quadratique et hexagonal y compris le système trigonal.

La série des équidistances de la 3^e colonne du tableau I peut être interprétée comme provenant soit d'une cellule cubique ayant un côté de 5.656 Å, soit d'un cristal quadratique, dont les côtés sont respectivement $a = b = 4.00$ Å, $c = 5.656$ Å, ayant donc un rapport des axes $1.414 = \sqrt{2}$. En effet ces deux cellules élémentaires donnent les mêmes séries d'équidistances calculées, qui concordent à environ 1 % près avec les équidistances observées de l'azote. Seules les indices de Miller des plans correspondant à chaque équidistance, diffèrent d'un système à l'autre. Le tableau II compare les équidistances de ces deux structures cristallines avec celles observées sur le film d'azote.

TABLEAU II.

Structure cubique		Structure quadratique		Equidist. de l'azote
<i>h K l</i>	équid. calc.	<i>h k l</i>	eq. calc.	observées
100	5.656 Å	001	5.656 Å	—
110	4.000	100	4.00	—
111	3.27	101	3.27	3.30
200	2.83	110—002	2.83	2.85
210	2.53	111	2.53	2.57
211	2.31	012	2.31	2.35
220	2.00	200—112	2.00	2.00
221—300	1.89	201—003	1.89	1.91
310	1.79	210	1.79	1.80
311	1.70	211—013	1.70	1.71
222	1.63	202	1.63	1.65
320	1.57	113	1.57	1.58
321	1.51	212	1.51	1.52 ^s
400	1.41	220—004	1.41	—
410	1.37	221—023	1.37	1.37

En outre, comme le réseau cubique simple est un cas particulier du rhomboèdre avec un rapport d'axes de 1.225, il faudra encore considérer les

systèmes composés de réseaux cubiques qui possèdent la symétrie du rhomboèdre.

Le calcul de la densité de l'azote, qui d'après une mesure de DEWAR ¹⁾ à la température de l'hydrogène liquide est de 1.026⁵, ne permet pas non plus de choisir entre les trois systèmes. En effet la densité calculée pour la maille cubique contenant 8 atomes par cube élémentaire donne 1.024, et l'on obtient exactement la même valeur pour la maille quadratique avec 4 atomes par cellule élémentaire.

Cependant un examen sous lumière polarisée, effectué par MM. D. VORLÄNDER et W. H. KEESOM ²⁾ a montré que les cristaux d'azote à -253° présentent la double réfraction. Dès lors le choix doit être porté sur la structure quadratique, avec le rapport d'axes 1.414 en plaçant 4 atomes par cellule élémentaire ou sur la structure rhomboédrique possédant 8 atomes par rhomboèdre.

La répartition de 8 atomes dans une cellule rhomboédrique n'est possible ³⁾, qu'en admettant pour deux des atomes d'azote une symétrie propre différente de celle des 6 autres atomes.

Dans une cellule quadratique au contraire les 4 atomes peuvent être placés de manière que les atomes soient répartis de la même manière autour de chacun d'eux.

Pour ce motif la structure quadratique sera essayée de préférence par les calculs d'intensité.

Pour la répartition des atomes dans la cellule quadratique, nous avons déjà envisagé plusieurs systèmes de coordonnées, mais les calculs d'intensité, toujours en cours, ne permettent pas encore de tirer une conclusion. Nous avons l'intention de communiquer plus tard le résultat de ces calculs d'intensité.

¹⁾ J. DEWAR, Proc. Royal Soc., **73**, 251, 1904.

²⁾ Comm. Leiden, N^o. 182c, § 4, 1926.

³⁾ Comparez les tables de H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, p. 470.