

Structure d'une Phase du Nitrate d'Argent Instable à Température et Pression Ordinaires

PAR P. MEYER

*Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Université de Paris-Sud,
Bâtiment 510, 91405 Orsay, France*

ET A. RIMSKY ET R. CHEVALIER

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université de Paris VI, Tour 16,
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France*

(Reçu le 4 juillet 1975, accepté le 22 septembre 1975)

This phase is obtained during cooling after fusion. Space group $R3c$, with $a_H = 5.16$ (2), $c_H = 16.58$ (2) Å, $Z = 6$. The morphology described by Groth [*Elemente der Physikalischen und Chemischen Kristallographie* (1921), p. 222. Munich: Oldenbourg] for the β phase of AgNO_3 is interpreted from the arrangement of the $\text{Ag-NO}_3\text{-Ag-}$ chains in the crystal.

Après l'étude de phases instables à température ambiante de KNO_3 et de NaClO_3 (Meyer, 1972), nous avons entrepris celle de AgNO_3 . Nous avons obtenu la phase étudiée par deux procédés différents:

(a) Par évaporation d'une solution saturée dans l'eau à température ordinaire, dans les conditions suivantes: la solution est introduite entre deux lamelles couvre-objet de microscope. Il apparaît entre les lamelles des cristaux de la forme stable. Mais, si nous séparons les lamelles sitôt qu'apparaissent les cristaux, à partir de la solution se forment alors des cristaux morphologiquement différents, coexistant avec ceux déjà présents. Ces nouveaux cristaux sont instables et se transforment dans la phase stable, soit par simple contact, ou même sans cause apparente, tout en conservant leur forme extérieure primitive.

Si les cristaux ainsi formés croissent au-delà de quelques microns, ils se transforment également dans la phase stable. Ceux qui se maintiennent sont trop petits pour permettre l'étude aux rayons X d'un monocristal, d'autant plus qu'ils ne peuvent être manipulés.

Nous avons pensé préparer un amas de cristaux, sur un support permettant à la fois l'obtention d'un diagramme de poudre aux rayons X et l'observation au microscope optique. Le support utilisé est une lamelle de verre amincie par attaque à l'acide fluorhydrique à 0,03 mm. Pour augmenter le nombre de cristaux sur la surface d'impact du faisceau de rayons X, un cristal ainsi formé sur une lamelle a été recouvert d'une goutte de solution saturée. Il sert de germe et fait cristalliser la goutte de liquide en de nombreux cristaux instables.

Des diagrammes de poudre ont été ainsi réalisés. Ils nous ont permis de déterminer la position des raies, mais non d'exploiter leur intensité, vu leur mauvaise qualité. Nous avons vérifié que les raies de ce diagramme correspondent aux taches de diffraction obtenues à

l'aide d'un monocristal préparé par la deuxième méthode décrite ci-dessous.

(b) Un monocristal a été obtenu par cristallisation rapide d'une goutte de AgNO_3 fondu, à l'aide d'une platine chauffante de microscope. La lamelle de verre porte échantillon, placée sur la platine, est portée à une température légèrement supérieure à la température de fusion ($T_f = 280^\circ\text{C}$). On y place quelques cristaux qui fondent, formant des gouttelettes liquides, qui, par refroidissement, cristallisent presque immédiatement, après arrêt du chauffage. Ce mode opératoire évite la décomposition de AgNO_3 fondu et permet de conserver cette phase à température ordinaire.

Cette forme est différente de la phase normale dite II, et de la phase haute température dite I. Elle pourrait être celle signalée par Mazières & Van't Hoff (1963) mise en évidence par analyse thermique différentielle, apparaissant au refroidissement entre les phases I et II.

Elle pourrait également être la phase β décrite par Groth (1921), qu'il a obtenue par cristallisation d'un bain fondu, et dont il a pu décrire le faciès.

Détermination de la structure

Le cristal est étudié par diffraction aux rayons X de la raie caractéristique $K\alpha$ du molybdène, au moyen d'une chambre de précession. Il appartient au système rhomboédrique, dans la classe $3m$ ou $\bar{3}m$. Les strates étudiées sont $(hk0)$, $(hk\bar{2})$, $(hk\bar{4})$, puis $(\bar{h}2hl)$, $(\bar{h}2h+1l)$, $(\bar{h}2h+2l)$, $(0kl)$, de façon à observer les taches avec l impair $(hk\bar{1})$ et $(hk\bar{3})$, taches peu nombreuses et peu intenses.

La fonction de Patterson a été calculée à partir des intensités observées, avec apodisation, pour éliminer les effets de diffraction dus à la limitation du spectre mesuré. 62 réflexions ont été inventoriées dans l'unité

assymétrique réciproque. Par observation de la fonction de Patterson, nous avons pu déterminer directement la position de tous les atomes. Quelques cycles d'affinement [programme Busing, Martin & Levy (1962)], portant sur les coordonnées et les facteurs de température (anisotrope pour Ag, isotropes pour O et N), nous ont permis d'obtenir un R de 0,076. Si nous ramenons les 11 réflexions présentes, mais non mesurables, parce que trop faibles, aux valeurs calculées, nous arrivons à $R=0,067$.

Résultats

Le cristal appartient au groupe $R3c$ de la classe $3m$. Les paramètres de la maille hexagonale sont $a=5,16 \pm 0,02$, $c=16,58 \pm 0,02$ Å (Fig. 1) avec $Z=6$, la densité calculée est de $4,56 \text{ g cm}^{-3}$ ($4,35$ pour la phase stable).

Les atomes d'argent et d'azote étant en positions particulières $0,0,z$, ne contribuent pas aux réflexions $hkil$ avec $l=2n+1$. Seuls les oxygènes participent à toutes les réflexions. Il en résulte que les réflexions $hkil$ avec $l=2n+1$ sont faibles, ceci se traduisant par un complexe réticulaire dont il a fallu tenir compte dans la stratégie de l'affinement.

Description de la structure*

Les atomes d'argent se trouvent aux sommets d'un rhomboédre contenant un groupement AgNO_3 (Fig. 2), dont le côté a pour dimension $4,063 \pm 0,004$ Å, avec $\alpha=78,83 \pm 0,11^\circ$. Ces argents forment ainsi un assemblage compact de type ABC . Les groupements NO_3 forment un triangle équilatéral, perpendiculaire à l'axe ternaire. L'azote, centre de ce triangle, se trouve sur cet axe, légèrement décalé par rapport au centre du rhomboédre. L'orientation de ces triangles change alternativement d'un rhomboédre à l'autre le long de c , pour occuper les positions équivalentes générées par le miroir c .

La maille élémentaire rhomboédrique contient deux AgNO_3 . Elle a pour paramètres $a=6,278 \pm 0,003$ Å et $\alpha=48,53 \pm 0,10^\circ$. Les sommets et le centre du rhomboédre sont occupés par un atome d'argent (Fig. 3).

Chaque atome d'argent se trouve entouré d'un octaédre de NO_3 (Fig. 4). Cette figure montre également l'octaédre formé par les atomes d'oxygène les plus proches de l'argent, avec les distances:

$\text{Ag} \cdots \text{O}$: $2,448 \pm 0,047$ $2,547 \pm 0,045$ $3,024 \pm 0,024$ Å
 $\text{O} \cdots \text{O}$: $3,218 \pm 0,022$ $3,705 \pm 0,051$ $3,960 \pm 0,083$ Å.

Chaque groupement NO_3 est entouré d'un octaédre d'argent (Fig. 5) dont les côtés sont de $4,063 \pm 0,004$ et $5,160 \pm 0,009$ Å, et les distances $\text{Ag}-\text{O}$ citées plus haut.

Les positions atomiques sont données dans le

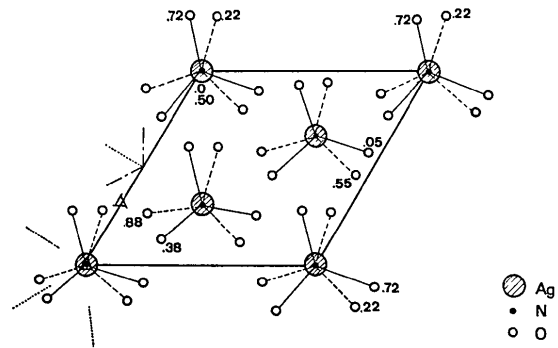


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (00.1).

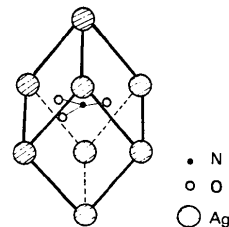


Fig. 2. Empilement compact des argents.

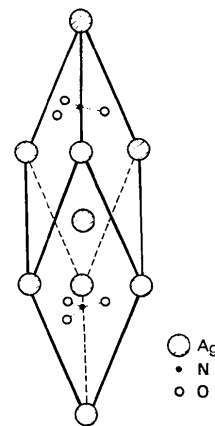


Fig. 3. Maille élémentaire rhomboédrique.

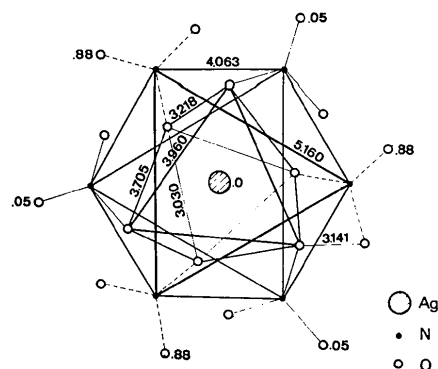


Fig. 4. Environnement d'un atome d'argent.

* Dans toutes les figures, les niveaux des atomes ou groupements d'atomes sont donnés en fraction de maille.

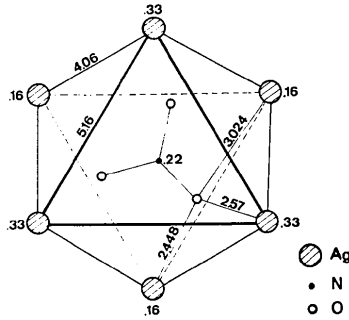


Fig. 5. Environnement d'un groupement NO₃.

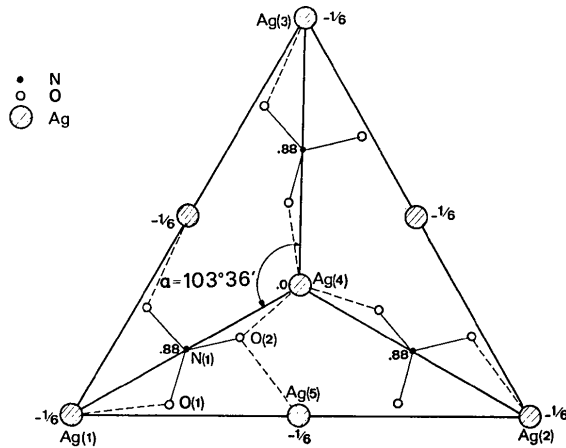


Fig. 6. Cheminement des chaînes de liaison périodiques.

Tableau 1.* Les distances interatomiques figurent dans le Tableau 2.

Interprétation de la morphologie en fonction de la structure atomique

Le cristal que nous avons étudié avait la forme d'une calotte sphérique (fraction de goutte solidifiée) et il ne nous a pas été possible d'entreprendre une étude morphologique.

Cependant le cristal de cette phase β a été décrit par Groth (1921). Il a la forme d'une pyramide trigonale limitée par sa base. Groth a choisi la maille rhomboédrique de manière que la face de la pyramide soit indiquée (100) et la base $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. L'angle du rhomboèdre élémentaire vaut alors 104°. Cette valeur est, dit-il, entachée d'une erreur due à la mauvaise qualité du cristal.

Pour interpréter la morphologie, il faut parcourir dans la structure les chemins définis par les liaisons les plus courtes (Fig. 6).

En partant de l'atome d'argent Ag(1), nous trouvons un oxygène O(1), qui nous conduit à l'azote N(1), et de là nous nous dirigeons vers l'atome d'oxygène O(2).

Si, de O(2) nous rejoignons l'atome Ag(4), nous définissons une chaîne de liaison périodique, définissant

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31399: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques (maille hexagonale) et facteurs de température ($\times 10^4$ sauf B)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{32}
Ag	0	0	0	289 (16)	2890 (16)	38 (2)	144 (8)	0	0
O	2748 (82)	1990 (76)	2208 (17)	$B=3,0 (0,7)$					
N	0	0	2245 (53)	$B=3,0 (1,8)$					

Tableau 2. Distances interatomiques

Cartes de symétrie

i	x	y	z	ii	\bar{y}	$x-y$	z	iii	$y-x$	\bar{x}	z
iv	\bar{y}	\bar{x}	$z + \frac{1}{2}$	v	x	$x-y$	$z + \frac{1}{2}$	vi	$y-x$	y	$z + \frac{1}{2}$
vii	$x + \frac{1}{3}$	$y + \frac{2}{3}$	$z + \frac{2}{3}$	viii	$\bar{y} + \frac{1}{3}$	$x-y + \frac{2}{3}$	$z + \frac{2}{3}$	ix	$y-x + \frac{1}{3}$	$\bar{x} + \frac{2}{3}$	$z + \frac{1}{3}$
x	$\bar{y} + \frac{1}{3}$	$\bar{x} + \frac{2}{3}$	$z + \frac{1}{6}$	xi	$x + \frac{1}{3}$	$x-y + \frac{2}{3}$	$z + \frac{1}{6}$	xii	$y-x + \frac{1}{3}$	$y + \frac{2}{3}$	$z + \frac{1}{6}$
xiii	$x + \frac{2}{3}$	$y + \frac{1}{3}$	$z + \frac{1}{3}$	xiv	$\bar{y} + \frac{2}{3}$	$x-y + \frac{1}{3}$	$z + \frac{1}{3}$	xv	$y-x + \frac{1}{3}$	$\bar{x} + \frac{1}{3}$	$z + \frac{2}{3}$
xvi	$\bar{y} + \frac{2}{3}$	$\bar{x} + \frac{1}{3}$	$z + \frac{1}{3}$	xvii	$x + \frac{2}{3}$	$x-y + \frac{1}{3}$	$z + \frac{1}{3}$	xviii	$y-x + \frac{1}{3}$	$y + \frac{1}{3}$	$z + \frac{1}{3}$

Distances Ag...Ag

Ag _i ...Ag _x	4,063 (4)
Ag _i ...Ag _{i+a}	5,160 (10)
Ag _i ...Ag _{xiii}	6,278 (4)

Distances Ag...O

Ag _i ...O _{xvi}	2,448 (47)
Ag _i ...O _{ix}	2,574 (45)
Ag _i ...O _{viii}	3,024 (47)

Distances O...O

O _i ...O _{ii-a}	2,201 (91)
O _{viii} ...O _{vii-a}	3,030 (89)
O _{ix} ...O _{xviii}	3,141 (3)
O _{vii} ...O _{xviii}	3,218 (22)
O _{ix} ...O _{xvi}	3,705 (51)
O _{xvi} ...O _{xviii-a-b}	3,960 (83)

Distances N...O

N _i ...O _i	1,298 (52)
----------------------------------	------------

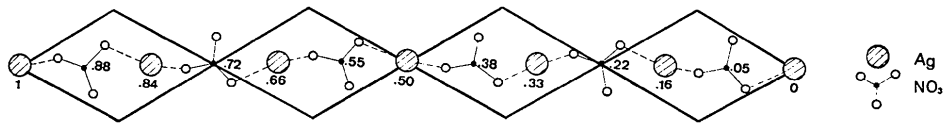
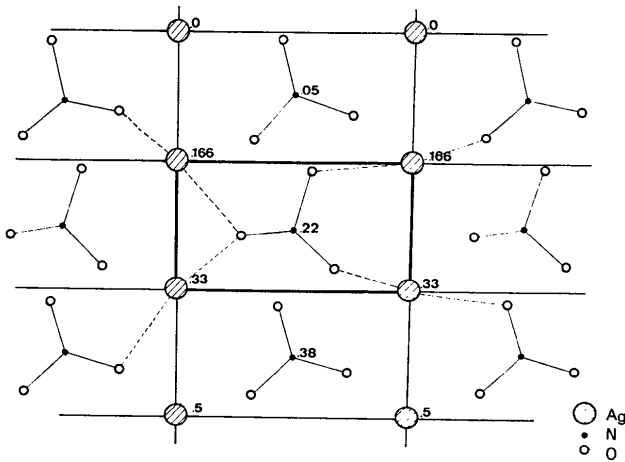
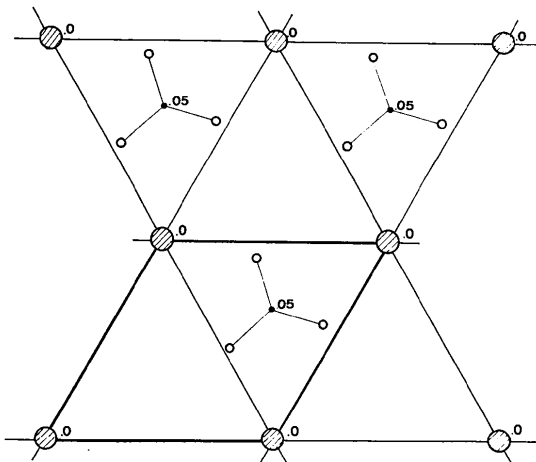


Fig. 7. Chaînes de liaison propres à la face de la pyramide trigonale.

Fig. 8. Maille élémentaire superficielle de la face $(\overline{11}2)$.Fig. 9. Maille élémentaire superficielle de la face $(\overline{11}1)$.

une direction, qui, avec son homologue engendré par l'axe ternaire, définit un plan. Dans la Fig. 7 nous donnons le schéma d'une période de cette chaîne qui s'étend sur quatre mailles.

Ce plan est celui de la face $(10\overline{4})$, ou $(\overline{11}2)$ dans la maille rhomboédrique. Les trois faces équivalentes de ce type définissent la pyramide trigonale décrite par Groth. En effet, l'angle formé par les arêtes de la pyramide trigonale fait $103^{\circ}36'$. Nous retrouvons la valeur de 104° donnée par Groth.

Mais si de O(2) nous choisissons de rejoindre l'atome d'argent Ag(5), qui est au même niveau que l'atome Ag(1), nous parcourons une chaîne de liaison dont le pas et la direction sont ceux de la période a du cristal. Les axes ternaires engendrent les homologues de cette chaîne pour constituer un réseau plan basal qui n'est autre que celui de la face $(\overline{11}1)$.

Pour un motif AgNO_3 , la surface de la maille équivalente de cette face pyramidale est de $20,2 \text{ \AA}^2$, et la surface afférente à la base fait $21,8 \text{ \AA}^2$. La probabilité d'existence des deux faces est donc pratiquement identique (Figs. 8 et 9).

Pour conclure, nous remarquons que la structure est confirmée par la morphologie, et que celle-ci nous permet d'orienter de façon univoque la structure.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- GROTH, P. (1921). *Elemente der Physikalischen und Chemischen Kristallographie*, p. 222. Munich: Oldenbourg.
- MAZIÈRES, C. & VAN'T HOFF, J. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **256**, 12, 2620–2622.
- MEYER, P. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 541–547.