

## Structure d'une Phase 'Haute Température' du Nitrate d'Argent

PAR PAULETTE MEYER

Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Bâtiment 510, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, France

ET JEAN-JACQUES CAPPONI

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166X, 38042-Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 18 février 1981, accepté le 8 avril 1982)

### Abstract

The high-temperature  $\text{AgNO}_3$  modification is stable above 432 K. The space group is  $R3m$  with rhombohedral cell dimensions  $a_{\text{rh}} = 4.125(5) \text{ \AA}$  and  $\alpha = 78.1(1)^\circ$  at 444 K. The hexagonal cell has  $a_H = 5.196(6)$  and  $c_H = 8.49(1) \text{ \AA}$ . The structure has been refined to  $R = 0.047$  for 149 observed reflections. The stacking of the Ag atoms is the same as that of the metastable rhombohedral phase previously found [Meyer, Rimsky & Chevalier (1976), *Acta Cryst.* B32, 1143–1146]. The difference between the two modifications lies in the stacking of the  $\text{NO}_3^-$  anions.

Le nitrate d'argent cristallise à température et pression ordinaires dans le système orthorhombique et appartient au groupe  $P2_12_12_1$  (Meyer, Rimsky & Chevalier, 1978). A 432 K elle se transforme en une phase 'haute température' qui fond à 481 K.

Il existe par ailleurs une phase métastable, rhomboédrique (Meyer, Rimsky & Chevalier, 1976) obtenue par deux procédés différents: soit par refroidissement rapide du corps fondu, soit par évaporation d'une solution dans l'eau dans des conditions particulières.

Pour comprendre les raisons d'existence de cette phase, il est nécessaire de connaître, non seulement sa propre structure, mais aussi celle des phases stables. Il nous a donc semblé intéressant de déterminer la structure de la phase haute température, d'autant plus que des observations préliminaires nous ont montré des analogies entre les deux phases.

### I. Observations préliminaires

Des diagrammes de poudre de la phase 'haute température' ont été réalisés par Pistorius (1961). Ses résultats nous ont permis une première comparaison avec la phase métastable, qui appartient au groupe  $R3c$

du système rhomboédrique, avec  $a_H = 5,16$ ,  $c_H = 16,58 \text{ \AA}$  et  $Z = 6$ . Les neuf raies de la phase haute température obtenues par Pistorius correspondent, avec une bonne approximation, à des distances interréticulaires de cette phase et leur indexation dans cette maille nous a montré l'absence systématique des raies  $hkl$  d'indice  $l$  impair.

Notons que Pistorius indexe ses raies dans la maille de la phase 'normale' de  $\text{NaNO}_3$ , voisine de celle de la phase métastable de  $\text{AgNO}_3$ , en laissant subsister l'ambiguïté concernant les raies de  $l$  impair. Cet auteur déclare ne pouvoir affirmer si la maille est bien celle de  $\text{NaNO}_3$  ( $a_H = 5,20$ ,  $c_H = 17,04 \text{ \AA}$ ) ou si elle est moitié, avec  $c_H = 8,5 \text{ \AA}$ .

Des clichés de poudre surexposés, que nous avons réalisés sur une chambre Guinier à focalisation, nous ont confirmé l'absence systématique des raies de  $l$  impair. Ces clichés avaient été réalisés avant l'étude de la structure de la phase métastable, pour nous assurer l'existence de deux phases différentes.

L'absence des raies  $hkl$  avec  $l$  impair, nous amène à envisager pour la phase haute température, une maille de paramètre  $c_H$  moitié de celui de la phase métastable.

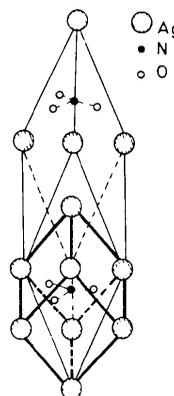


Fig. 1. Maille élémentaire de la phase métastable (rhomboédrique en traits fins) et maille élémentaire de l'empilement d'argent (traits épais).

Rappelons que la maille métastable est un rhomboèdre contenant deux groupements  $\text{AgNO}_3$ , les sommets et le centre de ce rhomboèdre étant occupés par un atome d'argent. Les groupements  $\text{NO}_3$  occupent alternativement, le long de  $c_H$ , deux positions équivalentes générées par le miroir  $c$  [Fig. 1 et Fig. 3(2b)]. L'empilement des atomes d'argent a pour maille le petit rhomboèdre de la Fig. 1. Le fait d'avoir un paramètre  $c_H$  moitié, nous fait entrevoir, pour la phase haute température, une maille rhomboédrique correspondant à celle de l'empilement d'argent, tous les groupements  $\text{NO}_3$  occupant la même position au sein de ces rhomboèdres. Nous pouvons présumer les groupes spatiaux conformes à cette hypothèse qui sont:

- $R3$ , groupe pour lequel les  $\text{NO}_3$  peuvent occuper une orientation quelconque;
- $R32$ , pour lequel les oxygènes seraient sur l'axe binaire;
- ou encore  $R3m$  avec les oxygènes situés dans les miroirs, la côte des groupements  $\text{NO}_3$  pouvant être quelconque dans les trois cas.

Il nous restait à vérifier nos hypothèses en faisant une détermination précise de la structure sur un monocristal.

## II. Etude de la structure

### (1) Conditions expérimentales

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100. Le cristal étudié était une sphère de 0,2 mm de diamètre, collé à l'aide d'une colle minérale sur une baguette de quartz de même diamètre. La collecte a été effectuée à 444 K. Le cristal a été porté et maintenu à cette température dans un courant d'air comprimé, à l'aide d'un dispositif réalisé au laboratoire de Cristallographie de Grenoble par Roger Argoud et Jean-Jacques Capponi.

### (2) Mesure des intensités diffractées

Les mesures ont été effectuées avec la raie  $K\alpha$  de l'argent. Une légère diminution des intensités en fonction du temps nous a conduit à relever les mesures en deux collectes, les valeurs de  $\theta$  s'échelonnant de 5 à 20° pour la première, de 20 à 25° pour la seconde. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. L'effet de l'absorption a été considéré comme négligeable, l'échantillon étant sphérique, avec  $\mu R = 0,73$ .

### (3) Détermination de la structure

149 réflexions indépendantes ont été mesurées dans l'élément asymétrique.

Pour le calcul de la fonction de Patterson, les intensités observées ont été 'apodisées' de façon à éliminer les effets de diffraction dus à la limitation du spectre observé.

La fonction de Patterson a confirmé une de nos hypothèses. Elle a mis en évidence l'appartenance de cette phase au groupe  $R3m$  (les oxygènes étant donc dans les miroirs) et nous a indiqué la cote des groupements  $\text{NO}_3$ .

Quelques cycles d'affinement [programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962)] portant sur les coordonnées  $x$  et  $z$  des oxygènes et  $z$  de l'azote, ainsi que sur les facteurs de température (anisotropes pour l'argent, isotropes pour l'azote et l'oxygène) nous ont conduit à une valeur de l'indice résiduel  $R = 0,047$  ( $R$  pondéré = 0,038) pour l'ensemble des 149 réflexions mesurées.\*

### (4) Résultats

Les atomes d'argent occupent les sommets du rhomboèdre constituant la maille élémentaire, Fig. 3(1a). Le groupement  $\text{NO}_3$  forme un triangle équilatéral perpendiculaire à l'axe du rhomboèdre. L'azote, centre du triangle, se trouve sur cet axe, légèrement décalé par rapport au centre. La projection de la structure sur le plan (00.1) est représentée sur la Fig. 3(1b). Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont donnés dans le Tableau 1.

### (5) Description de la structure

Chaque atome d'argent est situé dans un octaèdre de  $\text{NO}_3$  [Fig. 3(1a)]. L'atome d'argent se trouve lié à neuf oxygènes proches voisins, trois des groupements  $\text{NO}_3$  étant liés par deux de leurs oxygènes ( $\text{Ag}-\text{O} = 2,726 \text{ \AA}$ ), les trois autres par un oxygène ( $\text{Ag}-\text{O} = 2,737 \text{ \AA}$ ). De même chaque groupement  $\text{NO}_3$  est

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36896: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques (maille hexagonale) et facteurs de température ( $\times 10^4$  sauf  $B_{\text{eq}}$ )

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Ag	0	0	0	6,7 (0,3)*
O	1334 (11)	-1334 (11)	4239 (10)	7,9 (0,2)
N	0	0	4269 (19)	4,1 (0,3)

\* Facteurs de température anisotropes. Les paramètres  $\beta_{ij}$  sont définis par:  $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$
668 (6)	668 (6)	256 (3)	334 (3)	0	0

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

$Ag^I-Ag^{II}$	4,125	$Ag^{IV}-O^{VI}$	2,726 (11)
$Ag^I-Ag^{III}$	6,405	$Ag^V-O^I$	2,737 (11)
$Ag^{II}-Ag^{IV}$	5,196	$N^I-O^{VI}$	1,201 (19)
		$O^{VI}-O^{VI}$	2,079 (16)

Code de symétrie

- |   |   |
|---|---|
| (i) $x, \bar{x}, z$   | (v) $x - \frac{2}{3}, \bar{x} - \frac{1}{3}, z + \frac{2}{3}$ |
| (ii) $x + \frac{2}{3}, \bar{x} + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$  | (vi) $-2x, \bar{x} - \frac{1}{3}, z + \frac{2}{3}$            |
| (iii) $x + \frac{1}{3}, \bar{x} - \frac{1}{3}, z + \frac{2}{3}$ | (vii) $x, 2x, z$  |
| (iv) $x - \frac{1}{3}, \bar{x} - \frac{2}{3}, z + \frac{1}{3}$  |   |

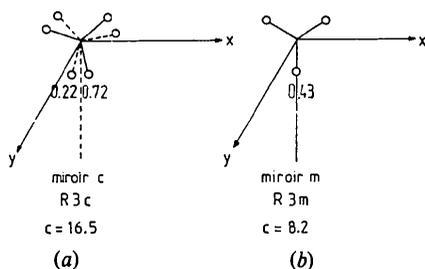


Fig. 2. Orientation des groupements NO<sub>3</sub> [projection sur le plan (00.1)] (a) dans la phase métastable, (b) dans la phase haute température.

entouré d'un octaèdre d'argent, chaque oxygène étant lié à trois atomes d'argent [Fig. 3(1c)] et chaque NO<sub>3</sub> à neuf Ag.

Les distances interatomiques sont données dans le Tableau 2.

### III. Caractères particuliers de cette phase

Il est d'abord intéressant de la comparer à la phase métastable.

Ces deux phases possèdent le même empilement d'argent constitué par le rhomboèdre qui est la maille élémentaire de la phase haute température. Elles se différencient par l'orientation des groupements NO<sub>3</sub>:

– dans la phase métastable, l'orientation des triangles NO<sub>3</sub> change alternativement d'un rhomboèdre à l'autre le long de c, pour occuper les positions équivalentes générées par le miroir c [Fig. 2(a)].

– dans la phase haute température, tous les groupements NO<sub>3</sub> ont la même orientation. Le miroir a glissement est devenu un miroir vrai, dans lequel se trouvent localisés les atomes d'oxygène [Fig. 2(b)]. Les groupements NO<sub>3</sub> occupent donc la position moyenne entre les deux orientations de la phase métastable.

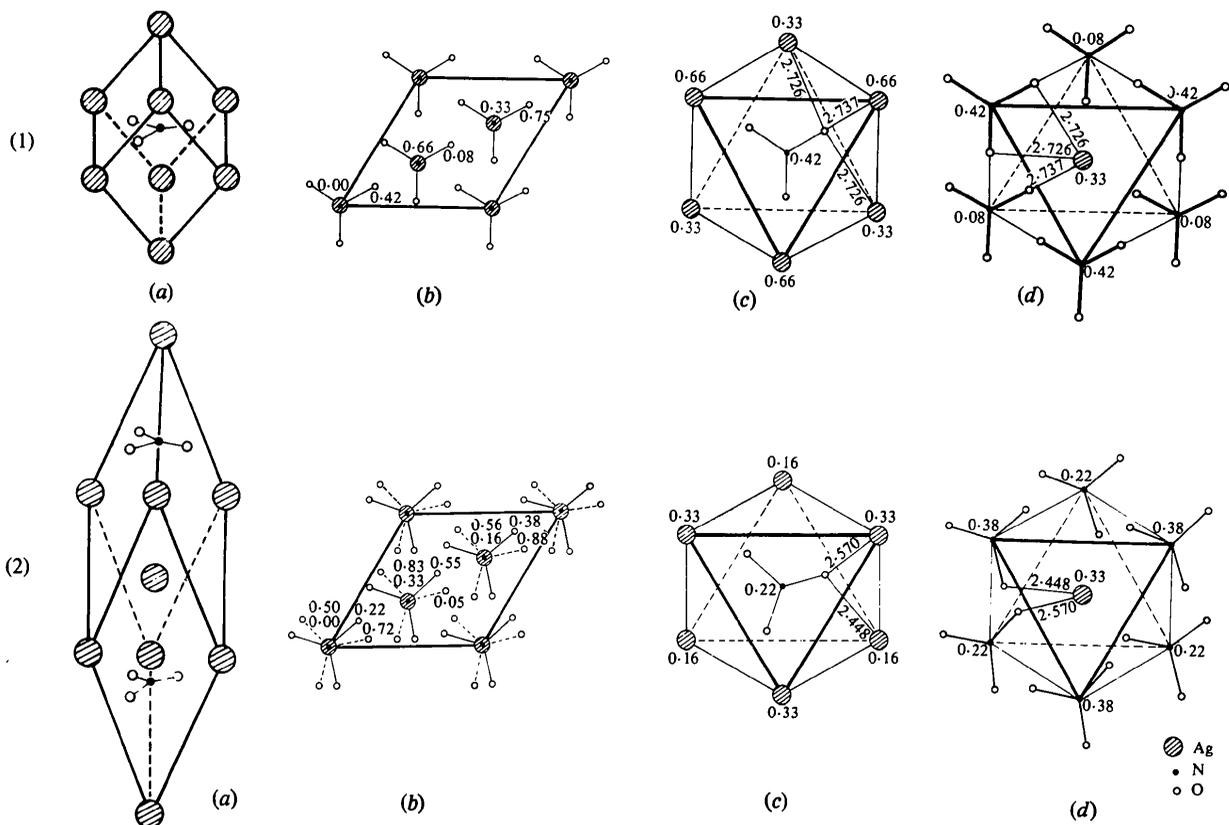


Fig. 3. Comparaison de la phase haute température (1) à la phase métastable (2). Pour chaque phase est donnée (a) la maille, (b) la projection de la structure sur le plan (00.1), (c) l'environnement d'un groupement NO<sub>3</sub>, (d) l'environnement d'un atome d'argent.

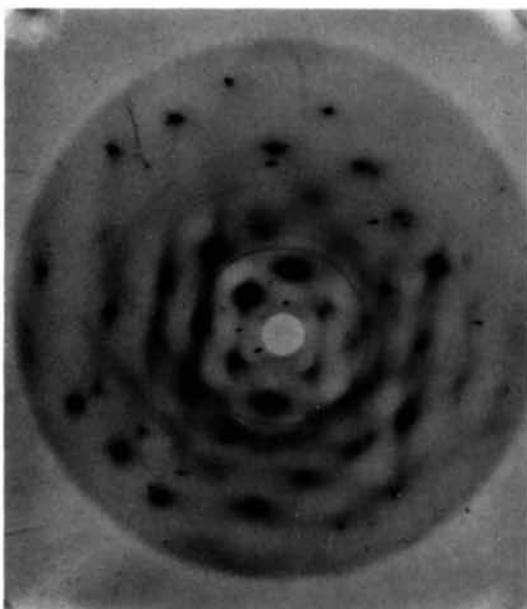


Fig. 4. Diagramme réalisé à 433 K avec un rayonnement Mo  $K\alpha$ . L'axe [00.1] est perpendiculaire au faisceau incident.

Un autre point nous frappe dans la comparaison des deux phases, pour laquelle nous avons donné un tableau récapitulatif (Fig. 3):

— l'orientation plus symétrique des  $\text{NO}_3$  dans la phase haute température entraîne une plus grande homogénéité des liaisons. Comme nous l'avons vu, chaque atome d'argent est lié à neuf oxygènes [Fig. 3(1d)] alors que pour la phase métastable il n'est lié qu'à six oxygènes avec une répartition des liaisons plus

anisotropes [Fig. 3(2d)]. Inversement, chaque oxygène est lié à trois atomes d'argent dans la phase haute température [Fig. 3(1c)] et seulement à deux dans la phase métastable [Fig. 3(2c)]. On peut donc concevoir que l'empilement de la phase haute température est 'mécaniquement' plus stable que celui de la phase métastable.

L'examen de cette structure nous a fait entrevoir la possibilité d'un désordre (orientation des  $\text{NO}_3$  par rapport à celle de la phase métastable, décalage des groupements  $\text{NO}_3$  par rapport au centre du rhomboèdre pouvant entraîner une juxtaposition de mailles 'droites' et de mailles 'gauches', soit dans un désordre total, soit sous forme de domaines).

Nous avons effectivement pu mettre en évidence des traînées de diffusion visibles sur un diagramme de 'Laue monochromatique', réalisé par Françoise Denoyer (Fig. 4).

L'interprétation de cette diffusion demande une étude plus approfondie.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MEYER, P., RIMSKY, A. & CHEVALIER, R. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1143–1146.
- MEYER, P., RIMSKY, A. & CHEVALIER, R. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1457–1462.
- PISTORIUS, C. W. E. T. (1961). *Z. Kristallogr.* 115, 291–296.

*Acta Cryst.* (1982). B38, 2546–2554

## The Structure of $\text{UO}_2\text{DAsO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ at 4 K by Powder Neutron Diffraction

BY A. N. FITCH, A. F. WRIGHT AND B. E. F. FENDER

*Institut Laue–Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble, France*

(Received 6 February 1982; accepted 28 April 1982)

### Abstract

The low-temperature structure of deuterated uranyl hydrogenarsenate tetrahydrate,  $\text{UO}_2\text{DAsO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ , has been determined in space group  $P1$  with  $a = 7.1644$  (1),  $b = 7.1124$  (1),  $c = 17.5537$  (3) Å,  $\alpha = 90.187$  (3),  $\beta = 89.947$  (4),  $\gamma = 90.003$  (4)° and  $Z = 4$  from profile analysis of a powder neutron diffraction

pattern at 4 K. The profile arising from 2098 overlapping reflections, including 41 reflections from contaminating ice, was refined to an  $R_{wp}$  of 4.19 using a new computer program which allows the simultaneous refinement of more than one phase. The structure consists of chains of  $\text{H}_4\text{O}_2$  dimers and  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ions which alternate between layers of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{AsO}_4^{3-}$  ions.