

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1457–1462

Structure du Nitrate d'Argent à Pression et Température Ordinaires. Exemple de Cristal Parfait

PAR PAULETTE MEYER

Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Université Paris-Sud, Bâtiment 510, Centre d'Orsay, 91045 Orsay, France

ET ALEXANDRE RIMSKY ET RAYMOND CHEVALIER

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Paris V1, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 14 octobre 1977, accepté le 21 novembre 1977)

The stable phase of silver nitrate at room temperature and pressure is orthorhombic. It belongs to the class 222, and space group $P2_12_12_1$, with $a = 10.125$ (2), $b = 7.335$ (2) and $c = 6.992$ (2) Å. This phase is of special interest because it is a perfect crystal and thus the dynamic theory must be used to interpret the X-ray diffraction pattern. The structure is described by Ag–Ag pairs separated by a distance of 3.22 Å, which is slightly longer than the Ag–Ag distance in metallic silver.

Nous avons été amenés à redéterminer la structure de la phase stable du nitrate d'argent, en vue d'une étude comparative avec la phase instable (Meyer, Rimsky & Chevalier, 1976).

Notre travail avait pour but d'obtenir, à partir de moyens expérimentaux plus perfectionnés, une précision meilleure que celle donnée par Lindley & Woodward (1966).

Nos mesures, faites avec un diffractomètre automatique, ont été utilisées pour effectuer un affinement (ORFLS, Busing, Martin & Levy, 1962) en partant des coordonnées atomiques données par Lindley & Woodward (1966). L'affinement ne converge pas. D'où une remise en question de la structure.

Aperçu chronologique des travaux publiés sur la structure du nitrate d'argent

Zachariasen (1928) a déterminé, à partir d'études radiocristallographiques, les paramètres orthorhombiques. La morphologie lui a permis de mettre en évidence la classe 222, avec quatre groupes possibles ($D_2^{1,2,3,4}$) compatibles avec les extinctions observées. Les moyens de l'époque n'ont pas permis de déterminer la structure.

Niggli (1959) a résolu une première approche de la structure, en déterminant la position des atomes d'argent, et en imaginant les positions que devraient logiquement occuper les atomes d'azote et d'oxygène (NO_3). Les extinctions conduiraient au groupe holoèdre

$Pbca$, de la classe mmm , ce qui est contraire à l'étude goniométrique qui impose la classe 222. Cela signifie que certaines extinctions sont des pseudoextinctions. Niggli (1959) détermine la position des atomes d'argent à partir des pics Ag–Ag qui dominent dans la fonction de Patterson. Ces atomes font apparaître un complexe réticulaire $Abma$. Il idéalise les positions des groupements NO_3 en les plaçant au centre d'octaèdres d'argent. La structure serait centrosymétrique pour Ag et N. L'absence de centre de symétrie serait due à l'alternance d'orientation des NO_3 , ce qui interpréterait également les pseudoextinctions.

Lindley & Woodward (1966) résolvent totalement la structure. Ils indiquent le groupe $Pbca$, bien que soulevant le problème de la morphologie non centrée citée par Groth (1921) et confirmée par Niggli (1959). Ils donnent comme preuve d'existence du centre de symétrie le fait qu'ils affinent dans le groupe $Pbca$ avec $a = 6,997$, $b = 7,325$, $c = 10,118$ Å. Ils ont déterminé la structure à l'aide de 209 réflexions indépendantes (150 du type $k + l$ pair) estimées visuellement sur des clichés de Weissenberg. Les atomes d'argent sont placés dans des plans parallèles à ac à des côtes voisines de $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ et font apparaître une face A pseudocentree. Les argents contribuent uniquement aux réflexions $k + l = 2n$, les taches $k + l = 2n + 1$ étant très faibles. Leur hypothèse conduit à une valeur $R = 0,122$ (avec une pondération des valeurs de F). Une Fourier-différence totale donne un bruit de fond élevé dans le plan des argents. Dans ce bruit, on distingue des pics auxquels on ne peut donner de signification chimique (un pic de l'ordre de $2,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

Tentatives de détermination de la structure

Nous donnons un aperçu de nos différents essais pour montrer comment, en négligeant d'analyser finement certains points, des propriétés importantes pouvaient passer inaperçues.

La non-conformité de la morphologie décrite par Scacchi (1855), Groth (1895), Zachariassen (1928) et Niggli (1959), avec la classe donnée par Lindley & Woodward (1966) nous a amenés à approfondir le problème des extinctions et à reconsidérer le groupe d'espace.

Les extinctions du groupe $Pbca$ sont à la limite des incertitudes de mesures au diffractomètre et ne nous ont pas permis de déterminer de façon sûre le groupe d'espace.

Position des atomes d'argent

Les positions des atomes d'argent, déduites des pics intenses de la fonction de Patterson, nous ont permis d'envisager les différentes hypothèses pour la position des éléments de symétrie qui sont donnés par le Tableau 1 et la Fig. 1.

Recherche du groupe d'espace

Ces atomes d'argent forment un pseudo complexe réticulaire $Pbca$ mais le groupe $P2_12_12_1$, conforme avec

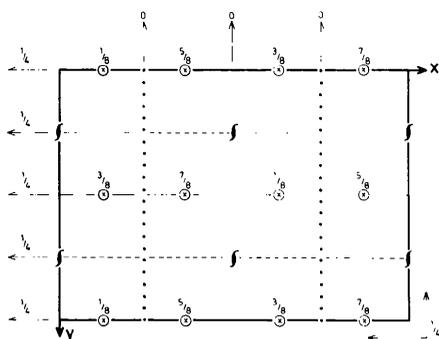


Fig. 1. Eléments de symétrie compatibles avec la position des atomes d'argent.

Tableau 1. Combinaison des différents éléments de symétrie compatibles avec les positions des atomes d'argent

	x	y	z
Opérateur de symétrie	c	m	a
Position	$x_p = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$	$y_p = 0$ et $\frac{1}{2}$	$z_p = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$
Opérateur de symétrie		a	b
Position		$y_p = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$	$z_p = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$
Opérateur de symétrie	2	2	
Position	$z_{A_2} = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}; y_{A_2} = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$	$x_{A_2} = \frac{1}{2}$ et $0; z_{A_2} = \frac{1}{2}$ et 0	
Opérateur de symétrie	2_1	2_1	2_1
Position	$z_{A_1} = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}; y_{A_1} = 0$ et $\frac{1}{2}$	$x_{A_1} = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}; z_{A_1} = \frac{1}{2}$ et 0	$x_{A_1} = \frac{1}{2}$ et $0; y_{A_1} = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$

la morphologie, nous a donné la plus faible valeur de R , bien que le résultat soit peu probant ($R = 0,16$). Les réflexions $hk0: k \neq 2n, 0kl: l \neq 2n$ et $h0l: h \neq 2n$ ne sont donc pas éteintes mais leur très faible valeur est due à la seule participation des atomes d'oxygène et d'azote.

Le problème qui nous préoccupait dorénavant était celui de la mauvaise précision: $R = 0,16$.

Des calculs de densité électronique en fin d'affinement ayant fait apparaître des pics supplémentaires entourant les atomes d'argent, nous fait envisager la possibilité de macles polysynthétiques. Des essais d'observation au microscope électronique n'ont pu aboutir, le nitrate d'argent se décomposant presque instantanément sous l'effet du faisceau d'électrons. C'est pourquoi nous avons testé les hypothèses de macles par mériédrie à l'aide d'un programme d'affinement que nous a donné Laruelle (1976) en envisageant deux orientations d'individus cristallins se déduisant l'un de l'autre par la transformation $x,y,z \rightarrow -x,y,-z$. Les résultats n'ont pas été améliorés.

Informations apportées par d'autres méthodes

Arrivés à ce stade, nous avons utilisé d'autres méthodes en vue, d'une part de tester la validité de la structure à laquelle ont abouti les différents essais et, d'autre part, de déterminer les causes d'impossibilité de résolution de la structure.

ESCA

Par spectroscopie électronique (ESCA), nous avons cherché à vérifier une des caractéristiques de notre hypothèse: le regroupement des atomes d'argent en doublets. Les résultats seront décrits plus loin.

Topographies aux rayons X

Par des topographies aux rayons X, nous avons cherché à voir si les cristaux présentaient des défauts pouvant justifier des modifications d'intensité de diffraction. A notre grande surprise, ces topographies au lieu de nous montrer des défauts ou des macles ont mis

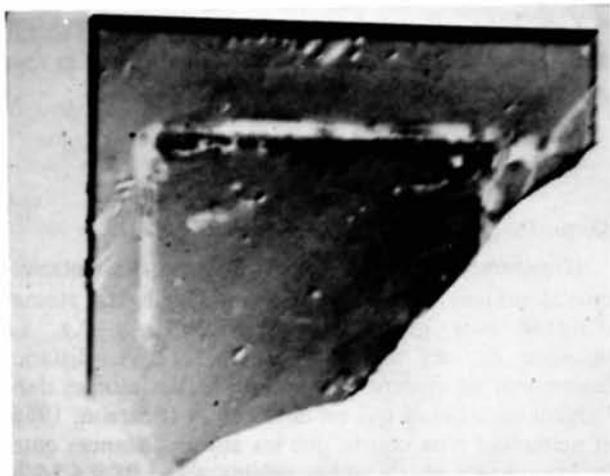


Fig. 2. Topographie (réflexion 020).

en évidence un cristal parfait (Fig. 2), ce qui nous a montré que la théorie cinématique n'était pas applicable et qu'il fallait s'orienter vers la théorie dynamique pour effectuer des corrections d'extinction.

Parallèlement, une technique particulière d'affinement nous a amenés à la même conclusion. Nous avons constaté que dans tous les essais d'affinement, les positions atomiques restaient pratiquement inchangées. Nous avons précisé la position des atomes d'argent en utilisant uniquement les réflexions aux grands angles tels que $\sin \theta/\lambda > 0,40 \text{ \AA}^{-1}$. L'objectif ainsi recherché était de n'utiliser que les harmoniques d'ordre supérieur, dont les amplitudes sont sensibles à de petits déplacements atomiques, et pour lesquels les atomes légers ont une contribution très faible. La position des argents ainsi fixée, on introduit dans l'affinement tous les atomes en conservant le même filtre 'passe-haut'. Avec les 3126 plans utilisés sur 4530 plans mesurés, l'affinement converge en donnant une valeur de $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ de 0,08. Si maintenant on supprime le filtre 'passe-haut', en réintroduisant les réflexions aux petits angles, le calcul d'affinement prend un régime de relaxation et diverge.

Essai d'affinement avec correction d'extinction

Nous avons ainsi pu voir que les plans de bas indice étaient certainement entachés d'erreurs pouvant s'expliquer par le phénomène d'extinction. Nous disposons du programme d'affinement *ORXFLS3* (Busing, Martin & Levy, 1971) introduisant un facteur d'extinction. Un affinement avec l'ensemble des réflexions dans le groupe $P2_12_12_1$ nous a conduits à $R = 0,056$ pour $F > \frac{5}{100} \times F(\text{maximum})$. Les atomes n'ont pas changé de position de façon significative mais le coefficient d'extinction prend une valeur notable et corrige les intensités des réflexions de forte amplitude et de basse fréquence.

Résultats

Nous avons enregistré le demi-espace réciproque jusqu'à la valeur $\sin \theta/\lambda = 0,80 \text{ \AA}^{-1}$ (4530 réflexions) sur un diffractomètre automatique à quatre cercles, avec la raie $K\alpha$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. L'effet de l'absorption a été considéré comme négligeable, l'échantillon étant isométrique ($\mu = 1,5$).

Le réseau est orthorhombique avec $a = 10,125 (2)$, $b = 7,335 (2)$ et $c = 6,992 (2) \text{ \AA}$. Le groupe de recouvrement est $P2_12_12_1$. Les atomes d'azote et d'oxygène ont été placés par la méthode de l'atome lourd, en effectuant des calculs de densité électronique avec un filtre passe-bas apodiseur pour éliminer les effets de diffraction dus à la limitation du spectre réciproque vers les hautes fréquences. Nous avons affiné les positions et les facteurs de température (anisotrope pour Ag, isotropes pour N et O) à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés (*ORXFLS3*) utilisant un terme de correction d'extinction (Coppens & Hamilton, 1970) suivant le modèle de Zachariasen (1967). Nous avons utilisé ce programme, bien que l'extinction introduite soit du type secondaire, et donc non conforme à l'état physique du cristal, qui est parfait. La théorie de l'extinction primaire n'a encore pas été suffisamment étudiée en fonction de certaines caractéristiques expérimentales (forme du cristal, angle d'incidence du faisceau par rapport aux faces, etc.) pour pouvoir être introduite dans un programme d'affinement. La forme de la variation du coefficient d'extinction secondaire en fonction de l'amplitude des facteurs de structure d'une part, et de l'angle de Bragg d'autre part, se rapproche suffisamment de celle de l'extinction primaire pour que nous obtenions une bonne approximation.

Les charges des éléments ont été déterminées par ESCA (Blaise, Meyer & Legras, 1977). La comparaison avec NaNO_3 a montré l'analogie pour les deux composés, des charges portées par N et O à l'intérieur du groupement NO_3 . Bien que, contrairement à NaNO_3 , la structure n'impose pas ici la symétrie ternaire pour le groupement NO_3 , les trois oxygènes

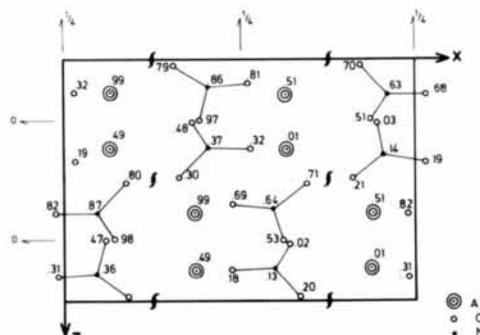
Fig. 3. Projection de la structure sur le plan xOz .

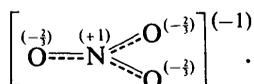
Tableau 2. Les paramètres atomiques ($\times 10^4$, sauf β)

	x	y	z	$\beta(\text{\AA}^2)$
Ag(1)	1290 (1)	9892 (1)	1346 (1)	*
Ag(2)	8701 (1)	87 (1)	8659 (2)	*
N(1)	4094 (9)	3660 (12)	3658 (12)	1,72 (14)
N(2)	5934 (8)	6440 (10)	6143 (11)	1,88 (12)
O(1)	5269 (5)	3238 (7)	3710 (7)	2,12 (8)
O(2)	3240 (9)	2953 (12)	4874 (10)	2,38 (13)
O(3)	3634 (6)	4767 (9)	2605 (9)	2,25 (8)
O(4)	4747 (6)	6903 (8)	5920 (9)	3,18 (11)
O(5)	6768 (12)	7088 (19)	5172 (14)	4,08 (22)
O(6)	6181 (7)	5253 (12)	7502 (12)	3,62 (14)

* Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont:

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag(1)	54 (1)	132 (2)	205 (2)	9 (1)	19 (1)	-1 (1)
Ag(2)	66 (1)	134 (2)	203 (2)	16 (1)	24 (1)	15 (2)

sont équivalents et portent chacun statistiquement une charge $-\frac{2}{3}$ et l'azote une charge +1 conformément au schéma



L'affinement nous a conduit à une valeur de R de 0,058 avec $\sigma(F) = 2,68$, où $\sigma(F)/\sum F_j = 2,68/464 = 0,00554$.

Les positions atomiques sont données par le Tableau 2 et la projection des positions atomiques sur la face xOz est représentée Fig. 3.*

Description de la structure

Disposition des atomes d'argent

Groupement par doublets. L'examen des distances interatomiques (Tableau 3) montre que les atomes d'argent sont groupés par doublets Ag—Ag. La distance de ces atomes est de 3,22 Å, distance légèrement supérieure à celle séparant les atomes dans l'argent métallique, qui est de 2,899 Å (Pearson, 1966) et nettement plus courte que les autres distances entre les atomes d'argent proches voisins, soit 3,98 à 4,26 Å. Cette particularité des atomes d'argent de se grouper par paires a été testée par spectroscopie électronique ESCA (Blaise, Meyer & Legras, 1977) en comparant le spectre Ag 4d du nitrate d'argent et de l'argent métallique, par analogie avec des travaux portant sur

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33265: 57 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 3. Distances interatomiques

		x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
Ag(1)—Ag(2)	3,227 (2) Å	0,1291	0,9895	0,1347	-0,1298	1,0090	-0,1340
Ag(1)—Ag(2)	3,991 (2)	0,1291	0,9895	0,1347	0,1298	0,4910	0,3660
Ag(1)—Ag(2)	4,011 (2)	0,1291	0,9895	0,1347	0,1298	1,4910	0,3660
Ag(1)—Ag(2)	4,260 (2)	0,1291	0,9895	0,1347	0,3702	0,9910	0,6340
Ag(1)—Ag(2)	4,269 (2)	0,1291	0,9895	0,1347	0,3702	0,9910	-0,3660
Ag(1)—Ag(1)	4,787 (2)	0,1291	0,9895	0,1347	0,3709	1,4895	-0,1347
Ag(2)—O(1)	2,384 (5)	0,8702	0,0090	0,8660	0,9735	-0,1756	0,6283
Ag(2)—O(4)	2,448 (7)	0,8702	0,0090	0,8600	0,9747	0,3080	0,9082
Ag(2)—O(3)	2,470 (6)	0,8702	0,0090	0,8660	0,6376	0,0219	0,7594
Ag(1)—O(5)	2,491 (14)	0,1291	0,9895	0,1347	0,1818	1,2885	-0,0174
Ag(2)—O(2)	2,503 (10)	0,8702	0,0090	0,8660	0,8273	-0,2972	1,0128
Ag(1)—O(1)	2,521 (5)	0,1291	0,9895	0,1347	0,0265	0,6756	0,1283
Ag(1)—O(5)	2,548 (14)	0,1291	0,9895	0,1347	0,3182	0,7885	0,0174
Ag(2)—O(2)	2,593 (10)	0,8702	0,0090	0,8660	0,6726	0,2028	0,9872
Ag(1)—O(4)	2,638 (7)	0,1291	0,9895	0,1347	0,0253	1,1920	0,4082
Ag(1)—O(6)	2,639 (8)	0,1291	0,9895	0,1347	-0,1176	1,0261	0,2514
Ag(1)—O(6)	2,686 (8)	0,1291	0,9895	0,1347	0,3824	0,9739	0,2486
Ag(2)—O(6)	2,702 (8)	0,8702	0,0090	0,8660	0,8824	0,0261	1,2514
N(1)—O(1)	1,255 (9)	0,4066	0,3678	0,3645	0,5265	0,3244	0,3717
N(1)—O(2)	1,283 (12)	0,4066	0,3678	0,3645	0,3274	0,2972	0,4872
N(1)—O(3)	1,180 (9)	0,4066	0,3678	0,3645	0,3624	0,4781	0,2594
N(2)—O(4)	1,230 (10)	0,5904	0,6448	0,6149	0,4747	0,6920	0,5918
N(2)—O(5)	1,249 (16)	0,5904	0,6448	0,6149	0,6818	0,7115	0,5174
N(2)—O(6)	1,306 (11)	0,5904	0,6448	0,6149	0,6176	0,5261	0,7486
O(1)—O(2)	2,180 (11)	0,5265	0,3244	0,3717	0,3274	0,2972	0,4872
O(2)—O(3)	2,103 (11)	0,3274	0,2972	0,4872	0,3624	0,4781	0,2594
O(1)—O(3)	2,153 (6)	0,5265	0,3244	0,3717	0,3624	0,4781	0,2594
O(4)—O(5)	2,163 (15)	0,4747	0,6920	0,5918	0,6818	0,7115	0,5174
O(4)—O(6)	2,183 (10)	0,4747	0,6920	0,5918	0,6176	0,5261	0,7486
O(5)—O(6)	2,209 (16)	0,6818	0,7115	0,5174	0,6176	0,5261	0,7486

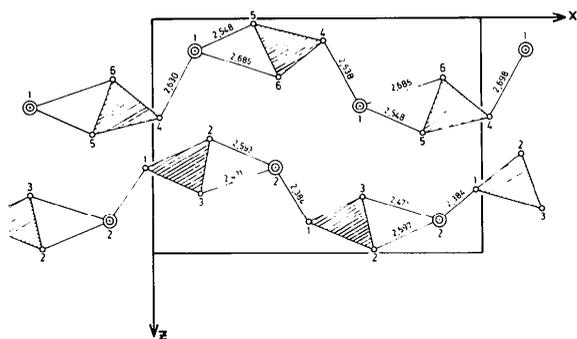


Fig. 9. Projection des chaînes de liaison suivant Oy .

obtenues par dissolution sur la face (100) (Fig. 6) (Scacchi, 1855) sont légèrement inclinées par rapport aux axes. Ces observations faites en 1855 n'ont jusqu'à ce jour pas été infirmées (Groth, 1895; Zachariassen, 1928; Niggli, 1959).

Examinons la projection de la structure suivant la direction Ox (Fig. 7). Nous remarquons que les NO_3 (1,2,3) et (4,5,6) sont liés par des liaisons courtes échelonnées de 2,384 à 2,760 Å aux atomes d'argent $\text{Ag}(1)$ et $\text{Ag}(2)$. Cet ensemble a pour formule $\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2$. Nous trouvons cet ensemble à l'origine de la maille, généré par l'axe 2_1 parallèle à Oz ($x = 0$) donnant approximativement une face centrée. Chacun de ces groupements est lié à ses voisins par des liaisons $\text{Ag}-\text{O}$ dont l'une est très courte (2,384 Å), les autres étant de 2,638, 2,702 et 2,760 Å. On constitue ainsi un ensemble de motifs liés suivant les diagonales de la face, d'où des chaînes périodiques de liaison (p.b.c.) (Hartmann, 1973) définissant la face (100) comme étant du type F . La maille de cette face étant petite, nous avons une grande densité de liaison, d'où l'importance de son développement. Nous avons donc des chaînes de liaison d'orientation $[011]$ et $[0\bar{1}1]$. De même, l'examen de la projection de la structure suivant la direction Oz (Fig. 8) montre que le groupement précédemment décrit se retrouve avec des directions de liaisons périodiques $[\bar{1}10]$ et $[110]$. Dans la projection suivant l'axe Oy (Fig. 9), les groupements considérés ont leur grand axe parallèle à (010) . Ils sont liés entre eux par le truchement d'un NO_3 appartenant à un groupement $\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2$ centré sur les autres faces, et nous retrouvons un enchaînement de liaisons dirigé suivant les directions $[101]$ et $[\bar{1}01]$. Cependant, une autre chaîne de liaison peut être mise en évidence suivant la direction $[100]$.

En résumé, les chaînes de liaisons périodiques

importantes sont $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[111]$, $[\bar{1}10]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$ et $[100]$.

Par conséquent, la morphologie observée des cristaux est interprétée totalement par la structure. Les six premières chaînes de liaison sont matérialisées par les arêtes du cristal.

L'étude de cette structure nous a montré tout l'intérêt que peut apporter la contribution d'autres méthodes à l'étude du spectre de diffraction X.

Nous tenons à remercier chaleureusement M le Professeur P. Laruelle pour les discussions intéressantes et l'aide efficace qu'il nous a accordée, ainsi que M. Labruno avec la collaboration de qui ont été faits les travaux topographiques.

Nous sommes reconnaissants à B. Bachet pour les mesures diffractométriques.

Références

- BLAISE, G., MEYER, P. & LEGRAS, C. (1977). *J. Phys. Lett.* **38**, L183-L185.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS3*. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.
- DALGAARD, G. A. P., HAZELL, A. C. & HAZELL, R. G. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2721-2724.
- GROTH, P. (1895). *Phys. Kristallogr.* p. 392.
- GROTH, P. (1921). *Elemente der Physikalischen und Chemischen Kristallographie*. Munich: Oldenbourg.
- HARTMANN, P. (1973). *Structure and Morphology in Crystal Growth. An Introduction*. Amsterdam: North-Holland.
- LARUELLE, P. (1976). Communication privée.
- LINDLEY, P. F. & WOODWARD, P. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 123-126.
- MASON, M. G. & BAETZOLD, R. C. (1976). *J. Chem. Phys.* **64** (1), 271-276.
- MEYER, P., RIMSKY, A. & CHEVALIER, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1143-1146.
- NIGGLI, A. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 269-282.
- PEARSON, W. B. (1966). *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. II, p. 80. Oxford: Pergamon Press.
- SCACCHI, A. (1855). *Nuovo Cimento*, **1**, 169.
- SCACCHI, A. (1860). *Ann. Phys. Leipzig*, **109**, 367-368.
- ZACHARIASEN, W. (1928). *Untersuchung über die Kristallstrukturen von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3* , Partie 4. Oslo: Skrifter.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558-564.