

Structure du Carbonate d'Argent

PAR R. MASSE, J. C. GUITEL ET A. DURIF

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

(Reçu le 31 octobre 1978, accepté le 19 février 1979)

Abstract. Ag_2CO_3 , monoclinic, $P2_1/m$, $a = 4.852$ (4), $b = 9.553$ (8), $c = 3.255$ (4) Å, $\beta = 91.96^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 6.07$ Mg m $^{-3}$. The structure has been determined by the Patterson method and refined to an R of 0.05. The interest of this determination is the evidence of large anisotropic thermal vibration of the Ag atoms.

Introduction. La structure cristalline du carbonate d'argent, Ag_2CO_3 , aurait été établie par Eldridge (1943), d'après Donohue & Helmholtz (1944). En fait, ces auteurs n'en ont donné qu'un modèle approché décrit dans le groupe spatial $P2_1$. Leurs travaux sur Ag_2CO_3 n'ont pas été publiés dans une revue scientifique et depuis aucune étude ne s'est attachée à préciser sa structure.

Notre travail nous a conduit à établir la structure dans le groupe spatial $P2_1/m$ et à mettre en évidence un effet thermique anisotrope important de l'atome d'argent.

Cet effet thermique a dû gêner Eldridge (1943) dans la recherche de la structure, à une époque où l'on ne possédait pas la théorie de la vibration thermique anisotrope. Les cristaux de carbonate d'argent ont été obtenus en laissant évaporer une solution de Ag_2CO_3 dans l'ammoniaque. Vogel (1863) a fait une étude chimique et morphologique du carbonate d'argent. La maille cristalline a été mesurée par Hanawalt, Rinn & Frevel (1938), Eldridge (1943) et le National Bureau of Standards (1962).

La maille obtenue au diffractomètre automatique à la radiation $\lambda(\text{Ag } K\bar{\alpha}) = 0,5608$ Å est donnée dans l'*Abstract*.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, à la longueur d'onde $\lambda(\text{Ag } K\bar{\alpha})$, avec monochromateur. Les dimensions du cristal sont: $0,06 \times 0,11 \times 0,16$ mm. Le coefficient linéaire d'absorption est $\mu = 3,2$ mm $^{-1}$. Nous n'avons pas fait de correction d'absorption. Nous avons enregistré les raies de diffraction: $I(hkl)$ et $I(\bar{h}\bar{k}l)$, $I(\bar{h}kl)$ et $I(h\bar{k}l)$, et fait les moyennes sur ces ensembles pour compenser les effets d'absorption.

Les données expérimentales sont: domaine de mesure: $3\text{--}25^\circ$ (θ); mode de mesure: balayage en ω , largeur de balayage 2° (θ), vitesse de balayage $0,04^\circ$ s $^{-1}$; nombre de réflexions mesurées: 801; nombre de réflexions conservées après les moyennes effectuées:

438; nombre de réflexions utilisées pour l'affinement: 416.

Une sommation de Patterson tridimensionnelle révèle la position atomique de l'atome d'argent. Une sommation de Fourier donne les positions des sites d'oxygène et de carbone. A ce stade, le facteur de confiance est 0,22. Nous avons obtenu tous les sites de la structure. Un affinement par la méthode des moindres carrés (Prewitt, 1966) conduit à une valeur $R_F = 0,19$. Un affinement du modèle dans le groupe spatial $P2_1$ diverge. Le meilleur résultat est obtenu dans le groupe $P2_1/m$.

Une série de Fourier-différence confirme l'absence de tout autre atome, mais révèle autour du site de l'atome d'argent une forte délocalisation de la densité électronique de 0,5 Å de part et d'autre de la position obtenue pour l'atome d'argent, dans une direction perpendiculaire en moyenne au plan $(10\bar{1})$.

Nous avons repris l'affinement à $R_F = 0,19$, en affinant les facteurs thermiques anisotropes de tous les atomes. Le facteur de confiance passe de $R_F = 0,19$ à $R_F = 0,069$ pour 438 réflexions. Pour 416 réflexions conservées respectant le critère $(F_o - |F_c|)/\sigma \leq 7$, σ étant la pondération, nous obtenons $R_F = 0,05$.*

L'effet d'anisotropie thermique de l'atome d'argent est remarquablement démontré par la variation spectaculaire du facteur de confiance, lorsqu'on affine le modèle obtenu pour $R_F = 0,19$ en introduisant les coefficients thermiques anisotropes. Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34280: 8 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. Paramètres des positions atomiques

	x	y	z	Positions dans le groupe $P2_1/m$
Ag	0,2109 (2)	0,0781 (1)	0,2191 (2)	4(f)
O(1)	-0,018 (2)	0,25	0,889 (3)	2(e)
O(2)	0,390 (1)	0,6342 (7)	0,334 (2)	4(f)
C	0,270 (3)	0,75	0,261 (4)	2(e)

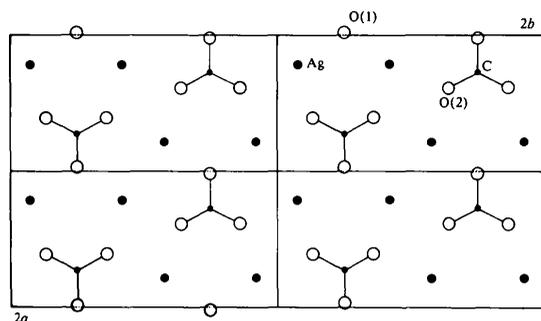


Fig. 1. Projection suivant c de quatre mailles cristallines de la structure du carbonate d'argent.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^{\circ}$)

Ag—O(1)	2,254 (7)	O(1)—Ag—O(2)	158,6 (2)
Ag—O(2)	2,239 (7)	O(1)—Ag—O(2)	83,7 (2)
Ag—O(2)	2,479 (7)	O(1)—Ag—O(2)	120,4 (2)
Ag—O(2)	2,697 (7)	O(2)—Ag—O(2)	90,7 (2)
Ag—Ag	2,907 (2)	O(2)—Ag—O(2)	78,1 (2)
Ag—Ag	3,124 (2)	O(2)—Ag—O(2)	77,8 (2)
Ag—Ag	3,284 (2)		
Ag—Ag	3,483 (2)		

Groupement CO_3^{2-}

C—O(1)	1,318 (16)	O(2)—O(1)	2,238 (11)
C—O(2)	1,272 (9)	O(2)—O(2)	2,211 (14)
O(1)—C—O(2)	119,6 (8)	O(2)—C—O(2)	120,8 (8)

Discussion. La structure du carbonate d'argent est représentée en projection suivant c sur la Fig. 1. Les triangles CO_3 forment avec les atomes d'argent des files parallèles aux cotes approximatives $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Les plans des triangles CO_3 aux cotes $\frac{1}{4}$ sont parallèles aux plans des triangles CO_3 aux cotes $\frac{3}{4}$ par symétrie. Ces plans font un angle de 22° environ avec le plan ab . Si π est un plan passant par la droite b et parallèle aux plans des triangles CO_3 , on a $\pi/ab = 22^{\circ}$.

Le groupement CO_3 forme un triangle presque équilatéral. L'atome d'argent a quatre voisins dont deux à une distance plus courte, mais ce voisinage tétraédrique est très déformé comme le montre les angles $\angle\text{O}(i)\text{—Ag—O}(i)$ (Tableau 2). L'ensemble des atomes

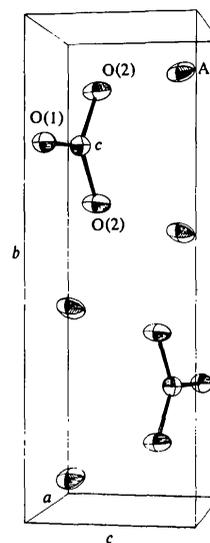


Fig. 2. Perspective de la structure mettant en évidence la direction préférentielle de vibration thermique de l'ensemble des atomes.

d'argent et d'oxygène vibrent suivant une direction propre à peu près normale au plan π .

La Fig. 2, représentant une perspective de la structure réalisée à l'aide du programme *ORTEP* de Johnson (1965), met en évidence le phénomène global de vibration thermique des atomes d'argent et d'oxygène suivant une direction commune privilégiée normale au plan π .

Références

- DONOHUE, J. & HELMHOLTZ, L. (1944). *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 295–298.
- ELDRIDGE, J. E. (1943). Thesis, Dartmouth College, England.
- HANAWALT, J. D., RINN, H. W. & FREVEL, L. K. (1938). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 457–512.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- National Bureau of Standards (1962). *Natl Bur. Stand. US Monogr.* 25. Section 1. US Department of Commerce.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- VOGEL, H. (1863). *Poggendorff's Ann.* **118**, 145–155.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1429–1432

Ammonium Tetrafluoroberyllate(II)

BY ANITA GARG AND R. C. SRIVASTAVA

Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kanpur, India

(Received 3 February 1978; accepted 23 February 1979)

Abstract. $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 7.6367$ (3), $b = 5.9072$ (2), $c = 10.4316$ (3) Å, $V = 470.56$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.707$ Mg m⁻³, $M_r = 120.97$.

0567-7408/79/061429-04\$01.00

The structure has been refined by X-ray diffraction data to a conventional reliability index R ($= \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$) of 0.049. The BeF_4 ion forms an almost

© 1979 International Union of Crystallography