

Structure Cristalline et Polymorphisme du Nitrate de Cadmium Anhydre

MICHÈLE LOUËR, DANIEL LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

Université de Rennes, Laboratoire de Cristallographie, E.R.A. n° 139, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes-Cédex, France

Received May 13, 1975; in revised form September 26, 1975

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ undergoes a phase transition at 160°C. The high temperature form is cubic and isomorphic with $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$). The crystal structure of the low temperature phase has been solved by X-ray diffraction at 20°C, using 774 independent reflections collected with a 4-circle diffractometer. The dimensions of the orthorhombic unit cell are: $a \simeq c = 7.5073$ (14) Å, $b = 15.3692$ (35) Å, $Z = 8$, space group $Pca2_1$. The structure has been refined to the final weighted $R = 0.044$. The cadmium atoms are nearly in a face-centered arrangement. Each cadmium is octahedrally surrounded by six oxygen, the Cd-O distances varying from 2.34 to 2.46 Å. Each nitrate group belongs through its three oxygens to three different octahedra. The structural change cubic $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ orthorhombic $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ is characterized by a small rotation of NO_3 groups in their plane; the face-centered array of cadmium atoms is only slightly modified. The coordination of cadmium atoms changes from 12 to 6, and the approximate doubling of parameter (b) as well as the difference of symmetry can be explained by two different directions of rotation of the NO_3 groups situated in the same plane.

Introduction

Le nitrate de cadmium anhydre $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ subit une transformation polymorphique réversible à 160°C (1). La variété stable à haute température, isomorphe des nitrates des métaux bivalents $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$) (2-4), est de symétrie cubique $m\bar{3}$, alors que la phase stable à température ambiante cristallise dans le système orthorhombique. Le présent article rend compte de la structure cristalline de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ à 20°C et des relations cristallographiques entre les deux phases.

Partie Experimentale et Données Cristallographiques

Les cristaux de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ont été préparés à partir des données du système ternaire $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 50°C (5), dans un

dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique. Ce sont de fines plaquettes incolores, très hygroscopiques, ne dépassant pas 0.2 mm dans leur plus grande dimension. Pour l'étude radiocristallographique, un monocristal a été introduit dans un tube de Lindemann scellé contenant de l'huile de paraffine parfaitement desséchée. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambre de Weissenberg et de précession, ont été affinés selon une méthode de moindres carrés, après indexation du diagramme de poudre.

Données cristallographiques

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $M = 236.4$, groupe de Laue, mmm . Paramètres: $a \simeq c = 7.5073$ (14) Å; $b = 15.3692$ (35) Å, $V = 866.2$ Å³. $d_m = 3.61$ (3), $d_{\text{calc}} = 3.61$ g \times cm⁻³. $Z = 8$; groupe spatial $Pca2_1$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur diffractomètre automatique NONIUS

Description de la Structure

Les atomes de cadmium sont disposés suivant un arrangement cubique faces centrées

légèrement déformé (Fig. 1a). L'écart maximum aux plans des faces du cube schématisé en pointillés sur la figure est de 0.09 Å; le

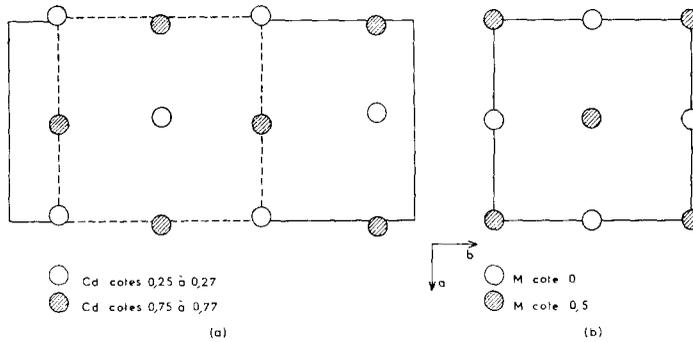


Fig. 1. Comparaison entre la disposition des atomes métalliques dans la variété orthorhombique (a) et dans la variété cubique (b).

TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON^a

Environnement des atomes de cadmium			
Moyenne 2.333 Å		Moyenne 2.344 Å	
Cd _{1III} O8 _I	2.348 (23) Å	Cd _{2II} O5 _I	2.363 (21)
Cd _{1III} O12 _I	2.416 (24)	Cd _{2II} O7 _{IV}	2.338 (16)
Cd _{1III} O3 _I	2.272 (18)	Cd _{2II} O4 _{IV}	2.385 (20)
Cd _{1III} O11 _{III}	2.209 (19)	Cd _{2II} O1 _{IV}	2.397 (17)
Cd _{1III} O9 _{III}	2.465 (17)	Cd _{2II} O6 _{III}	2.236 (18)
Cd _{1III} O10 _{IV}	2.286 (23)	Cd _{2II} O2 _{II}	2.343 (22)
Moyenne 3.120 Å		Moyenne 3.118 Å	
Cd _{1III} O7 _I	3.093 (16)	Cd _{2II} O4 _I	3.012 (19)
Cd _{1III} O10 _I	3.158 (22)	Cd _{2II} O9 _{IV}	3.073 (17)
Cd _{1III} O11 _I	3.076 (17)	Cd _{2II} O6 _{IV}	3.170 (18)
Cd _{1III} O12 _{III}	3.217 (24)	Cd _{2II} O2 _{IV}	2.940 (21)
Cd _{1III} O8 _{III}	2.928 (23)	Cd _{2II} O5 _{III}	2.156 (21)
Cd _{1III} O11 _{IV}	3.253 (20)	Cd _{2II} O3 _{II}	3.157 (17)
Groupements nitrate			
N ₁ O ₁	1.206 (29) Å	O ₁ N ₁ O ₂	118.7° (1.5)
N ₁ O ₂	1.188 (30)	O ₁ N ₁ O ₃	118.2 (1.6)
N ₁ O ₃	1.199 (27)	O ₂ N ₁ O ₃	123 (2)
N ₂ O ₄	1.241 (29)	O ₄ N ₂ O ₅	120.4 (1.7)
N ₂ O ₅	1.196 (33)	O ₄ N ₂ O ₆	116.8 (2.5)
N ₂ O ₆	1.250 (34)	O ₅ N ₂ O ₆	122.8 (2.6)
N ₃ O ₇	1.236 (26)	O ₇ N ₃ O ₈	116.3 (2.3)
N ₃ O ₈	1.246 (30)	O ₇ N ₃ O ₉	121.3 (1.9)
N ₃ O ₉	1.305 (28)	O ₈ N ₃ O ₉	122.3 (2.3)
N ₄ O ₁₀	1.298 (33)	O ₁₀ N ₄ O ₁₁	121.4 (2.4)
N ₄ O ₁₁	1.267 (36)	O ₁₀ N ₄ O ₁₂	119.1 (1.5)
N ₄ O ₁₂	1.246 (37)	O ₁₁ N ₄ O ₁₂	119.4 (1.6)

^a Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Code de symétrie: I - xyz ; II - $\bar{x}\bar{y}\frac{1}{2} + z$; III - $\frac{1}{2} - xy\frac{1}{2} + z$; IV = $\frac{1}{2} + x\bar{y}z$.

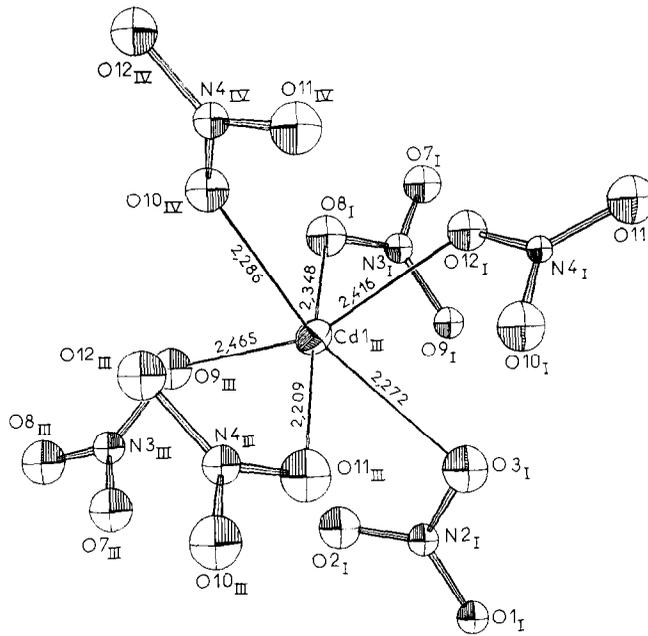


FIG. 2. Environnement du cadmium.

déplacement maximum dans la face du cube, par rapport aux positions 000 et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ est de 0.2 Å.

Le Tableau II reproduit les valeurs des distances Cd-O pour les deux atomes de cadmium indépendants. Cette liste montre l'existence de deux sortes de distances: 6

distances Cd-O de valeur moyenne 2.333 Å pour Cd₁ et 2.344 Å pour Cd₂ et 6 distances de valeur moyenne 3.120 Å pour Cd₁ et 3.118 Å pour Cd₂. La différence relativement importante entre ces deux valeurs conduit à adopter la coordination 6, suivant un octaèdre très déformé, pour chaque atome de cadmium (Fig. 2). Chaque groupement nitrate participe, par ses 3 atomes d'oxygène, à 3 octaèdres différents. Ces derniers, ne mettant en commun ni sommet, ni arête, sont donc reliés entre eux par les atomes d'azote. La Fig. 3 représente une vue en perspective d'une face du cube schématisé Fig. 1a (les atomes d'azote n'y sont pas représentés).

Les groupements nitrate, liés identiquement par leurs 3 atomes d'oxygène, ne subissent pas de déformations, dans les limites de la précision expérimentale, par rapport aux distances et angles caractéristiques de l'ion NO₃ (13; Tableau II).

Relations Cristallographiques entre les Phases Cubique et Orthorhombique de Cd(NO₃)₂

Les analogies entre les diagrammes de diffraction des rayons X de Cd(NO₃)₂

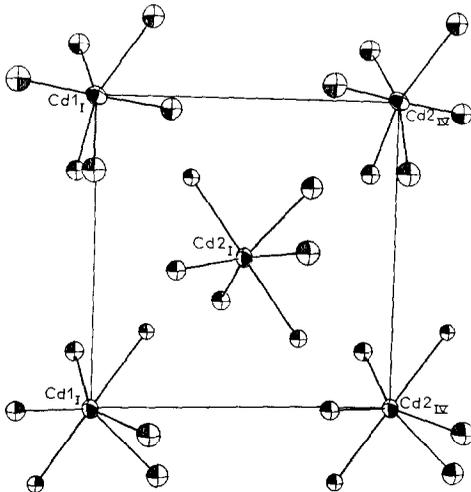
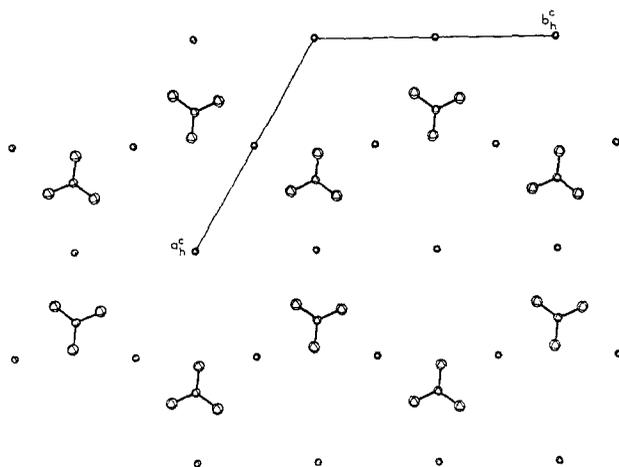


FIG. 3. Disposition cubique faces centrées des atomes de cadmium.

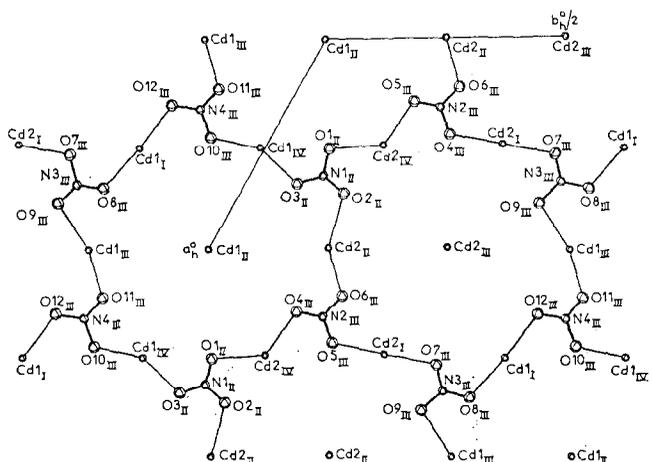
FIG. 4. Plan (111) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ cubique.

cubique ($a = 7.6167(8) \text{ \AA}$ à 165°C) et les nitrates $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}$) de symétrie $m3$, permettent de supposer que ces sels sont isostructuraux. A partir de cette hypothèse, et en tenant compte de la relation linéaire existant entre le rayon ionique du cation M et le côté de la maille cubique (14), nous avons déterminé les paramètres atomiques approximatifs des atomes d'azote et d'oxygène. Les atomes de cadmium sont en position cubique faces centrées ($d|\text{Cd}-\text{Cd}| = 5.38 \text{ \AA}$; Fig. 1b). Les groupements NO_3 sont disposés régulièrement dans les plans (111) (écart approximatif au plan $\pm 0.05 \text{ \AA}$), ainsi que le représente la Fig. 4. Les atomes d'oxy-

gène sont presque le long des lignes $\text{Cd}-\text{Cd}$, à mi-distance, de sorte que chaque atome de cadmium est lié à 12 atomes d'oxygène. L'atome d'azote occupe le centre du triangle équilatéral formé par trois Cd.

Les plans (111), tous identiques, constituent le motif caractéristique de cette structure (Fig. 4).

Le plan correspondant de la maille orthorhombique est représenté sur la Fig. 5. Les atomes de cadmium et les groupements NO_3 s'en écartent légèrement (écart maximum 0.2 \AA). Les distances entre atomes de cadmium sont comprises entre 5.03 et 5.60 \AA , la valeur moyenne 5.34 \AA étant comparable à celle

FIG. 5. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ orthorhombique: plan correspondant au plan représenté Fig. 4.

observée dans la variété cubique, aux déformations de l'arrangement cubique faces centrées et à celles dues à la dilatation thermique près. Sur la Fig. 5, chaque atome est affecté de deux indices, le premier représentant le numéro de la position indépendante et le deuxième celui de la position équivalente.

L'examen des Fig. 4 et 5 permet de dégager deux remarques essentielles (outre la légère déformation de l'empilement des cations):

(1) Dans la variété orthorhombique, chaque atome d'azote reste équidistant de trois atomes de cadmium ($d|N-Cd| = 3.10 \text{ \AA}$), mais les trois atomes d'oxygène des groupements nitrate subissent une légère rotation, dans leur plan, de façon à lier préférentiellement chacun d'eux à un seul atome de cadmium, ce qui entraîne l'existence des deux sortes de distances Cd-O signalées précédemment.

(2) Cette rotation des groupements nitrate ne s'effectue pas toujours dans le même sens (groupements N_{III} et N_{3III} par exemple), vraisemblablement pour des raisons d'ordre stérique. En effet, sur la base d'une rotation dans le même sens de tous les groupements NO_3 appartenant à un même plan, dans la variété cubique, le calcul des distances interatomiques oxygène-oxygène met en évidence des liaisons relativement courtes (2.60 \AA).

Ces deux sens de rotation entraînent la perte de la symétrie d'ordre 3 (Fig. 5) et, dans ces conditions, la symétrie du solide passe directement de $m\bar{3}$ à mmm .

Il est possible également de comprendre les relations paramétriques existant entre les deux variétés, en définissant par:

— $\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c$ les vecteurs du trièdre trirectangle de la variété cubique haute température.

— $\vec{a}_h^c, \vec{b}_h^c, \vec{c}_h^c$ les vecteurs d'un trièdre de type hexagonal de cette même variété. (\vec{c}_h^c dirigé suivant l'axe ternaire, \vec{a}_h^c et \vec{b}_h^c situés dans le plan (111)) (Fig. 4).

— $\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o$ les vecteurs du trièdre trirectangle de la variété orthorhombique basse température.

Le passage de la symétrie $m\bar{3}$ à mmm que nous avons montré précédemment, impose la même orientation aux deux systèmes $\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c$

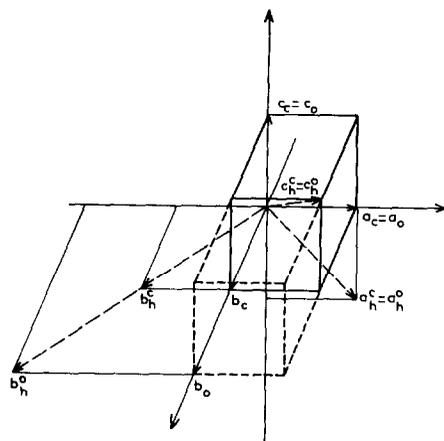


FIG. 6. Correspondance entre systèmes de type hexagonal, cubique et orthorhombique.

et $\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o$. L'examen des Fig. 4 et 5 montre que l'on peut définir, pour la variété basse température, un système d'axes noté $\vec{a}_h^o, \vec{b}_h^o, \vec{c}_h^o$, de même orientation que les axes $\vec{a}_h^c, \vec{b}_h^c, \vec{c}_h^c$ et tel qu'il vérifie les relations paramétriques suivantes:

$$|\vec{a}_h^o| = |\vec{a}_h^c|; \quad |\vec{b}_h^o| = 2|\vec{b}_h^c|; \quad |\vec{c}_h^o| = |\vec{c}_h^c|,$$

puisque les deux sens de rotation des groupements NO_3 imposent le doublement du paramètre b_h^c .

Dans ces conditions, la Fig. 6 montre que, pour rendre compte d'un tel réseau en axes trirectangles, les relations suivantes doivent être vérifiées:

$$a_o = a_c, \quad b_o = 2a_c, \quad c_o = a_c.$$

Ainsi, la légère rotation dans leur plan des groupements NO_3 explique le passage direct de la symétrie cubique à la symétrie orthorhombique lors de la transition et rend compte de la quasi identité des paramètres a et c observée expérimentalement (1).

Bibliographie

1. D. LOUËR ET D. WEIGEL, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 340 (1973).
2. R. W. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 2, Interscience, New York (1963).
3. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **10**, 103 (1957).
4. G. LUTZ, *Z. Krist.* **114**, 232 (1960).
5. A. SIEVERTS ET W. PETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem. Dtsch.* **214**, 396 (1933).

6. J. Y. LE MAROUILLE, thèse, Rennes (1972).
7. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least Squares Program," SFLS-5 (1966).
8. V. VAND, P. F. EILANG, ET R. PEPINSKY, *Acta Crystallogr.* **10**, 303 (1957).
9. F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
10. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. 3, p. 202, Kynoch Press, Birmingham (1962).
11. O. BARS, J. GUILLEVIC, ET D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 48 (1973).
12. A. C. LARSON, *Acta Crystallogr.* **23**, 664 (1967).
13. C. C. ADDISON, N. LOGAN, ET S. C. WALLWORK, *Quart. Rev.* **25**, 289 (1971).
14. D. WEIGEL, thèse, Paris (1960).