

Affinement de la structure cristalline du monophosphate d'argent Ag_3PO_4 . Existence d'une forme haute température

Par R. MASSE, I. TORDJMAN et A. DURIF

Laboratoire des Rayons X. C.N.R.S. Grenoble*

(Reçu le 10 janvier 1976)

Abstract

The crystal structure of the well-known monophosphate Ag_3PO_4 was refined until a final R value of 0,042 for 90 independent reflections. The phosphate group PO_4 is a regular tetrahedron. A high-temperature cubic form was identified. This new form is isotypic with γ Na_3PO_4 , $a = 7,720(8)$ Å.

Résumé

La structure cristalline du monophosphate d'argent Ag_3PO_4 , cubique, a été affinée jusqu'à la valeur de $R = 0,042$ pour 90 réflexions indépendantes. Le groupement PO_4 est un tétraèdre régulier. Une forme haute température a été mise en évidence. Elle est cubique, isotype de γ Na_3PO_4 , $a = 7,720(8)$ Å.

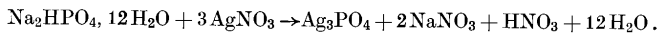
Introduction

La structure cristalline de Ag_3PO_4 a été décrite depuis 1925 par de nombreux auteurs (WYCKOFF, 1925; HELMHOLZ, 1936; HANAWALT *et al.*, 1938; VEGARD, 1947).

Elle n'a jamais été vraiment précisée et les études sur monocristaux font apparaître des raies de diffraction incompatibles avec la description des atomes d'argent, de phosphore et d'oxygène dans les positions spéciales du groupe $P\bar{4}3n$. Nous avons montré que le modèle de WYCKOFF est affiné dans le groupe spatial $P\bar{4}3n$.

Préparation chimique

On dissout dans l'eau l'orthophosphate disodique Na_2HPO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$, puis on ajoute du nitrate d'argent AgNO_3 .



* 166 X – Centre de Tri, 38042 – Grenoble Cedex, France.

L'orthophosphate d'argent Ag_3PO_4 précipite sous forme de poudre fine de couleur jaune. On la redissout ensuite dans une solution d'ammoniaque. En évaporant vers 70°C cette solution, on obtient de beaux cristaux, couleur gris jaune, de forme octaédrique. La préparation est inspirée de celle utilisée par WYCKOFF (1925).

Données cristallographiques

Le paramètre de maille a été affiné par la méthode des moindres carrés à partir de valeurs angulaires recueillies au diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,7107$ Å.

$$a = 6,026(5) \text{ \AA}$$

$$V = 218,8(5) \text{ \AA}^3$$

$$d_x = 6,354 \text{ g/cm}^3.$$

Technique expérimentale

Nous avons enregistré au diffractomètre automatique Philips PW 1100, avec monochromateur, 2477 réflexions non indépendantes.

- dimensions du cristal : $0,10 \times 0,10 \times 0,10 \text{ mm}^3$.
- absorption : $\mu R = 0,6$.
- nombre de réflexions indépendantes : 103 après avoir effectué les moyennes compte-tenu de la symétrie cubique.
- nombre de réflexions utilisées pour l'affinement : 103.
- radiation utilisée : $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,7107$ Å.
- domaine de mesure : $3^\circ < \theta < 40^\circ$.
- vitesse de balayage : $0,04^\circ/\text{sec}$.
- balayage en ω — largeur de balayage : $1^\circ\theta$.

Etude structurale

Comme WYCKOFF (1925) nous avons décrit la structure de Ag_3PO_4 dans le groupe spatial $P\bar{4}3n$. La symétrie cubique est confirmée par l'étude radiocristallographique du cristal.

Ag en position $6d$

P en position $2a$

O en position $8e$.

Un affinement par la méthode des moindres carrés conduit à un résidu cristallographique $R = 12\%$, si l'on attribue des coefficients

isotropes de température à chacun des atomes. Les intensités des réflexions (410), (810), (430) et (621) sont calculées nulles conformément aux conditions de réflexions autorisées par les positions spéciales 6*d*, 2*a* et 8*e*. Elles sont pourtant observées sur les diagrammes de rayons X et ont pu être mesurées au diffractomètre automatique. Elles sont dues aux effets de vibration thermique anisotrope comme le montre le calcul des facteurs de structure. Le facteur de structure peut s'écrire :

$$F_c(hkl) = \sum_{i=1}^{i=n} f_i \times e^{-T_i} \times e^{i\varphi_i}$$

$$\varphi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$T_i = h^2(\beta_{11})_i + k^2(\beta_{22})_i + l^2(\beta_{33})_i + 2hk(\beta_{12})_i + 2hl(\beta_{13})_i + 2kl(\beta_{23})_i.$$

Pour les raies (410), (810), (430) et (621) F_c n'est pas nul contrairement aux conditions de symétrie du groupe $P\bar{4}3n$. Les coefficients T_i pour chaque position équivalente d'un même site cristallographique ont une valeur différente à cause des relations de symétrie existant entre les β_{ij} . Le calcul des F_c pour ces raies montre que seule la contribution de l'argent (6*d*) intervient. L'effet d'anisotropie est dû essentiellement à l'argent, la contribution des autres sites étant nulle. Un affinement effectué sur le paramètre x de position du site d'oxygène et sur les coefficients anisotropes β_{ij} de l'ensemble des sites conduit à un résidu cristallographique $R = 6,9\%$ sur 103 réflexions. Si l'on

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques des atomes

	x	y	z
Ag	0,25	0	0,5
P	0	0	0
O	0,1486(9)	0,1486(9)	0,1486(9)

Tableau 2. Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^4$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	221(4)	103(3)	103(2)	0	0	0
P	65(4)	65(4)	65(4)	0	0	0
O	112(9)	112(9)	112(9)	-29(10)	-29(10)	-29(10)

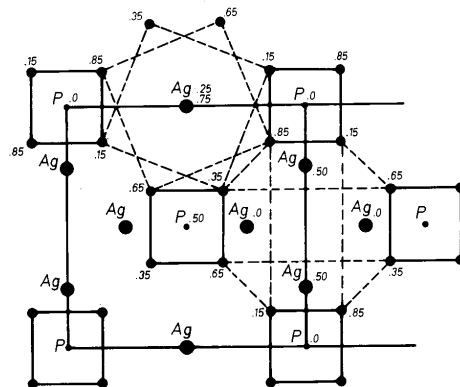
Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

	U	θ_a	θ_b	θ_c
Ag	0,202 Å	0°	90°	90°
	0,138	90	0	90
	0,138	90	90	0
P	0,110	0	90	90
	0,110	90	0	90
	0,110	90	90	0
O	0,162	45	135	90
	0,162	114	114	35
	0,100	54	54	54

U^2 : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration.

$\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique avec les axes cristallographiques a, b, c .

rejette 13 réflexions les moins bien mesurées, $R = 4,2\%$ pour 90 réflexions. Le tableau 1 donne les coordonnées cristallographiques, les tableaux 2 et 3 les facteurs de température anisotropes.

Fig. 1. Projection suivant [001] de la structure Ag_3PO_4

Description de la structure

Ag_3PO_4 est fait de tétraèdres PO_4 et AgO_4 qui se joignent par leurs sommets. Trois tétraèdres mettent un sommet en commun. Le tétraèdre AgO_4 possède la symétrie $\bar{4}mm$. Le tétraèdre PO_4 possède la symétrie du tétraèdre parfait: $\bar{4}3m$. Le tableau 4 donne les distances interatomiques et angles de liaison. La distance P—O est celle habituellement rencontrée dans les monophosphates: 1,54 Å en moyenne. Nous avons ici l'exemple d'un monophosphate ou le tétraèdre PO_4 est régulier.

Tableau 4. Distances interatomiques et angles des liaisons

Tétraèdre Ag-O_4	
$\text{Ag-O} = 2,379(1)$	$\text{O-Ag-O} = 93,76^\circ$
$\text{O-O} = 3,473(1)$	$\text{O-Ag-O} = 150,19$
$\text{O-O} = 4,598(1)$	
Tétraèdre PO_4	
$\text{P-O} = 1,551(3)$	$\text{O-P-O} = 109,48^\circ$
$\text{O-O} = 2,533(3)$	

Données cristallographiques de la forme haute-température

Une étude par microanalyse thermique différentielle de Ag_3PO_4 montre une transformation réversible à 520°C . À l'aide d'une chambre haute-température Siemens modifiée par LISSALDE (1974), un enregistrement du diffractogramme de poudre de Ag_3PO_4 a été effectué

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
2 0 0	107,1	109,9	8 2 0	19,0	19,3	6 1 1	45,4	44,2	4 2 2	45,4	44,0	8 0 2	12,5	12,4
4	166,9	172,9	9	36,4	35,5	3 2 1	91,6	91,6	6	76,1	76,0	7 2 2	19,8	17,9
6	82,6	81,4	3 3 0	17,2	18,4	4	99,8	111,9	8	25,5	25,7	8	15,2	15,1
8	74,7	75,9	4	11,0	16,9	5	62,7	62,3	10	24,5	25,6	4 3 3	59,1	58,7
10	27,8	26,2	5	27,2	28,1	6	15,5	17,4	3 3 2	66,3	64,5	6	30,4	36,8
1 1 0	56,9	46,2	6	57,9	63,7	7	32,1	37,0	4	89,1	77,7	5 4 3	14,9	16,3
2	193,8	194,9	7	25,9	27,8	8	33,0	36,1	5	51,8	50,3	6	38,9	35,5
3	42,2	81,0	8	13,9	15,8	9	25,0	24,6	7	38,8	37,0	6 5 3	25,4	24,8
4	14,5	26,1	10	16,1	20,0	10	16,8	11,7	8	27,8	26,5	7 6 3	12,1	12,6
5	36,8	15,5	4 4 0	55,1	145,3	4 3 1	18,5	16,2	9	23,0	21,4	8	14,8	17,6
6	65,5	73,8	6	40,0	39,4	6	27,8	26,5	4 4 2	39,8	38,8	4 4 4	84,8	87,8
7	14,2	14,8	8	50,6	45,1	10	10,6	11,4	5	62,0	68,2	5	11,9	11,4
8	14,9	17,8	10	27,7	26,5	5 4 1	18,6	20,3	6	11,1	12,2	6	38,3	37,8
9	15,0	15,1	5 5 0	23,5	23,0	6	44,0	40,2	7	41,4	46,6	8	39,8	30,4
10	18,2	25,3	6	81,8	45,3	7	16,0	16,0	8	14,6	14,7	8 5 4	29,6	35,0
2 2 0	50,2	49,9	7	14,2	14,4	10	13,1	11,6	9	26,7	29,5	7 6 4	21,8	19,7
3	126,9	129,4	7 6 0	31,7	27,9	6 5 1	27,6	26,1	5 3 2	40,0	40,2	8	11,0	11,0
4	76,8	76,1	8	20,5	20,2	7 6 1	21,5	21,9	7	27,4	27,8	6 5 5	19,9	18,6
5	91,3	85,9	9	18,8	17,8	8	16,2	19,6	8	24,0	21,0	7 6 5	12,5	12,8
6	12,9	13,4	2 1 1	105,9	108,5	9	11,6	11,5	9	16,9	17,8			
7	59,0	54,6	4	42,5	42,2	2 2 2	164,9	194,4	6 6 2	39,6	41,8			

Tableau 6. Depouillement d'un diagramme de poudre Ag_3PO_4 forme haute température

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
111	4,45	4,46	12
200	3,85	3,86	7
220	2,730	2,729	100
311	2,326	2,327	5
222	2,227	2,228	10
400	1,931	1,930	7
422	1,576	1,576	7
440	1,364	1,365	2

à $610^\circ \pm 5^\circ\text{C}$. Le support de l'échantillon était un film de platine. Les raies de diffraction (111) et (200) du platine ont servi de référence pour la mesure. La radiation utilisée est: $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$.

La maille est cubique faces centrées: $a = 7,720 \pm 0,008 \text{ \AA}$. Ag_3PO_4 forme haute-température est isotype de $\gamma \text{Na}_3\text{PO}_4$ forme haute-température (PALAZZI *et al.*, 1971). Le tableau 6 donne le depouillement d'un diagramme de poudre.

Références

- J. D. HANAWALT, H. W. RINN and L. K. FREVEL (1938), Chemical analysis by x-ray diffraction. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 457—512.
- L. HELMHOLZ (1936), The crystal structure of silver phosphate. *J. Chem. Physics* **4**, 316—322.
- F. LISSALDE (1974), Thèse. Université Scientifique et Médicale de Grenoble. N° Ordre, CNRS. 9435.
- M. PALAZZI, FR. REMY et H. GUERIN (1971), Polymorphisme des orthoarsénates et orthophosphates trisodiques anhydres. *C.R. Acad. Sc. [Paris]* **272 C**, 1127.
- L. VEGARD (1947), The crystal structure of Ag_3PO_4 and Ag_3AsO_4 . *Skrifter Norske Videnskaps. Akad. [Oslo] I. Mat. Naturv.* **K1. 1947**, N° 2, 67—72.
- R. W. G. WYCKOFF (1925), Kristallstruktur des Silberphosphats und Silberarsenats. *Z. Kristallogr.* **62**, 529—539. — Crystal structure of silver phosphate and silver arsenate. *Amer. J. Sci.* **10**, 107—118.