Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 9 (1936)
Heft: VII

Artikel: La structure du bromure d'ammonium à basses températures
Autor: Weigle, J. / Saini, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110641

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

La structure du bromure d'ammonium à basses températures

par **J. Weigle** et **H. Saini.**

(15. VII. 36)

On sait que le bromure d'ammonium subit autour de -40^0 C une transformation allotropique qu'on a attribuée au passage de l'état de vibration du groupe NH_4 à celui de rotation à l'intérieur de la structure cristalline. Cette transformation est accompagnée d'une contraction se différenciant en cela de la transformation semblable que subit le chlorure d'ammonium à -30^0 C qui, elle, donne lieu à une dilatation. Nous avons pensé que l'étude aux rayons X sous grandes incidences de cette transformation pourrait donner des renseignements utiles pour la compréhension du phénomène.

Du reste, SIMON et VON SIMSON[1]) ont déjà montré que le réseau ne semblait pas changer de symétrie; par contre HETTIG[2]) a pu mettre en évidence qu'à basses températures le NH_4Br devenait biréfringent et nos premières mesures[3]) nous ont indiqué aussi un changement de symétrie. Entre temps, KETELAAR[4]) a donné pour le γ NH_4Br (stable au-dessous de -40^0 C) une structure tétragonale. Celle-ci toutefois ne correspond pas exactement avec celle que nous avons trouvée[5]) et, comme notre méthode a quelque originalité, nous avons pensé bien faire en la publiant. On trouvera dans un article de MENZIES[6]) concernant le spectre Raman lors de la transformation des indications bibliographiques très complètes sur ce sujet. Il est intéressant de noter que MENZIES parvient aussi à la conclusion que le γ NH_4Br ne doit pas être cubique.

Nous avons construit pour ces expériences une chambre à vide du type SEEMANN-BOHLIN, représentée sur la figure 1. Elle

---

[1]) SIMON et VON SIMSON, Naturw. **14**, 880, 1926.

[2]) HETTIG, Z. phys. Chem. A, **168**, 353, 1934.

[3]) WEIGLE et SAINI, C. R. Soc. de Phys. Genève **51**, 147, 1934.

[4]) KETELAAR, Nature **134**, 250, 1934.

[5]) Nos résultats ont été succintement indiqués dans C. R. Soc. de Phys. Genève **51**, 225, 1934.

[6]) MENZIES et MILLS, Proc. Roy. Soc. **148**, 407, 1935.

*

était directement reliée à la pompe vidant le tube à rayons X. Le tube très mince de maillechort ayant une conductibilité thermique de l'ordre de celle du verre, cette chambre à vide constitue en fait un vase Dewar. Lorsque ce tube est rempli d'air liquide par exemple, nous avons pu obtenir une température constante dans la substance pendant plus d'une demi-heure sans avoir à rajouter de réfrigérant. Dans d'autres cas, une circulation d'acétone refroidie par de la neige carbonique nous a permis de maintenir cette température constante à mieux de 0,1°. Le diamètre de la chambre étant d'environ 12 cm., la dispersion moyenne sur le

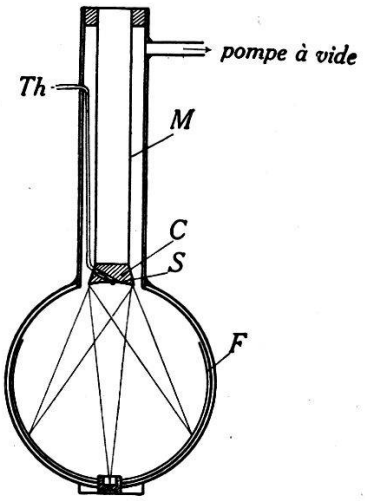

Fig. 1.
Chambre de type Seemann-Bohlin pour les diagrammes de poudres cristallines à différentes températures.
F film photographique, *S* substance, *C* bloc de cuivre, *M* tube de maillechort, *Th* thermocouple.

film photographique est d'environ 2 ux/mm, donc relativement grande. C'est du reste cette qualité de notre appareil qui nous a permis de voir certains détails qui avaient échappé à Ketelaar en particulier.

Les lignes K_α du cuivre (filtrées par une feuille de nickel) nous ont uniquement servi au cours des mesures. On trouvera celles-ci résumées dans la figure 2 pour trois températures. A 18° C le réseau est cubique avec

$$a = 4.051 \; 10^{-8} \text{ cm.}$$

Mais en-dessous de $-40°$ C, à $-71{,}5°$, température à laquelle les mesures furent faites, on trouve que chacune des lignes simples du réseau cubique s'est décomposée en plusieurs autres et qu'en outre de nouvelles lignes simples apparaissent à mi chemin environ entre les lignes précédentes.

Le réseau du γ NH_4Br n'est donc plus cubique, mais la déformation doit être très petite, la maille a dû rester simple. L'apparition de lignes intermédiaires entre les réflexions cubiques semble à première vue indiquer que la maille, au lieu d'avoir la dimension a, a maintenant un côté de grandeur $a\sqrt{2}$. Mais en déformant cette maille de façon à obtenir la « Aufspaltung » des lignes cubiques, on obtient un diagramme beaucoup trop riche en lignes. Au contraire, en prenant comme maille élémentaire un tétragone de base carrée, de côté $a\sqrt{2}$ et de hauteur a dont on change tant soit peu la hauteur, on peut rendre compte de façon satisfaisante de toutes les lignes observées.

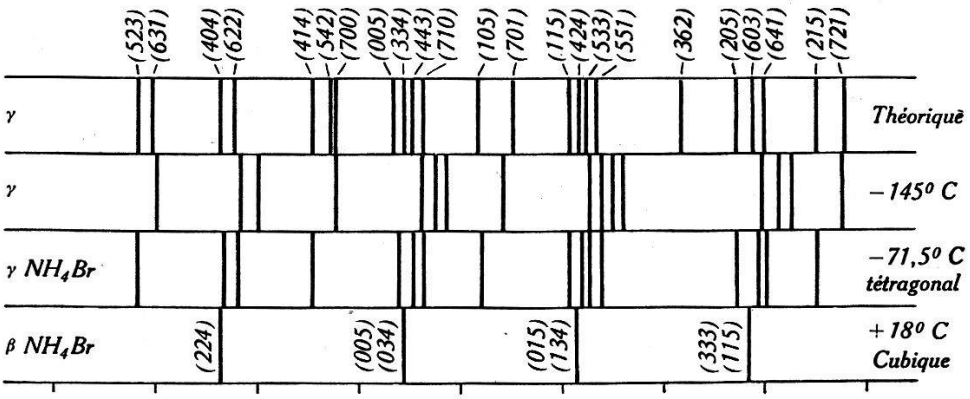

Fig. 2.

Position des réflexions de CuKα sur différents plans de NH_4Br.
Θ est l'angle de BRAGG (compris entre 65° et 90°). Les plans auxquels les reflexions sont dues sont donnés par leurs indices h_1 h_2 h_3.

Pour déterminer la déformation de ce tétragone, nous avons procédé par une méthode semblable à celle de HULL et DAVEY[1]).

L'équation de BRAGG pour le réseau tétragonal s'écrit:

$$4 \sin^2 \Theta = \lambda^2 \left(\frac{h_1^2 + h_2^2}{a_1^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2} \right)$$

ou, avec $a_1 = a\sqrt{2}$ et $a_3 = a\,(1 + \Delta)$

$$2 \log \sin \Theta = \log \frac{\lambda^2}{8\,a^2} + \log \left(h_1^2 + h_2^2 + 2\,h_3^2\,(1 - \Delta)\right).$$

Dans la figure 3, nous avons tracé les valeurs de $\log\,(h_1^2 + h_2^2 + 2\,h_3^2\,(1 - \Delta))$ en fonction de Δ autour de $\Delta = 0$ puisque la déformation du tétragone doit être petite. En déplaçant, sur ce diagramme, une règle sur laquelle on a porté les valeurs de 2 log sin Θ (figure 2), on peut ainsi déterminer $\left(\frac{\lambda^2}{8\,a^2}\right)$ et Δ.

[1]) HULL et DAVEY, Phys. Rev. **17**, 549, 1921.

Nous avons trouvé ainsi les valeurs ci-dessous:

T	$a_1 = a\sqrt{2}\,10^8$	$a_3\,10^8$	a_3/a_1
$-71{,}5^0$	5,713	4,055	0,7098
-145^0	5,697	4,046	0,7102

Pour rendre compte des intensités observées, nous avons dû placer les atomes dans les positions suivantes:

$$\mathrm{Cl}\,(o, o, u;\ \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \bar{u}) \text{ et } \mathrm{N}\,(\tfrac{1}{2}, o, \tfrac{1}{2};\ o, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}).$$

avec $u = 0{,}02$.

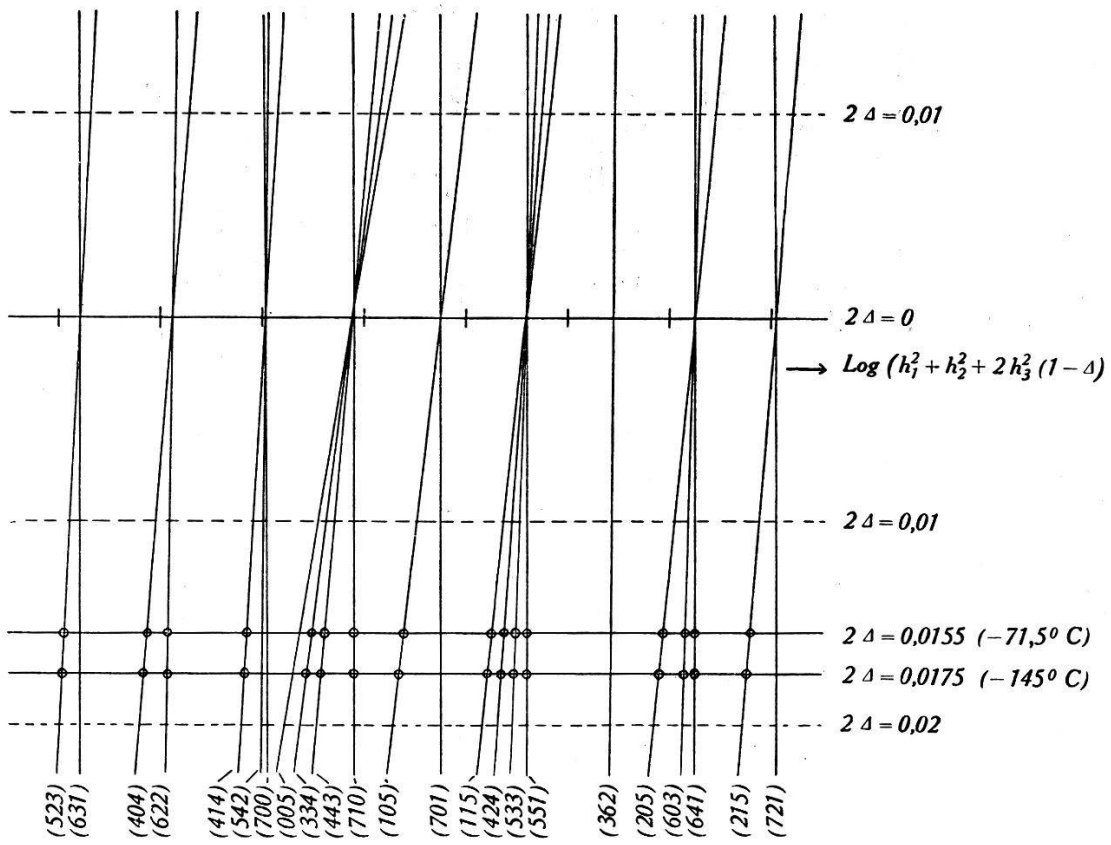

Fig. 3.

Variations de la séparation des lignes en fonction du rapport avec a_3/a_1 dans un réseau tétragonal autour de $a_3/a_1 = 1/\sqrt{2}$. Les lignes marquées d'un point ont seules été observées.

On voit donc que la maille cubique du β NH_4Br (stable entre -40^0 C et 180^0) est très peu déformée lors de la transformation en γ NH_4Br (voir figure 4).

Pour passer d'une maille à l'autre, il suffit de contracter suivant deux de ses axes (de $3^0/_{00}$ environ) le cube primitif, puis de déplacer les ions Cl de 2% le long du troisième axe. Ce dé-

placement des ions doit être alternativement positif et négatif en considérant les ions le long d'un des axes contractés. Cette déformation rend parfaitement compte de la contraction macroscopique observée par SIMON et BERGMANN[1]).

Il est intéressant de noter que c'est seulement grâce à la grande dispersion de notre chambre que nous avons pu voir la «Aufspaltung» qui nous a obligés à prendre un rapport a_3/a_1 différent de 0,707, valeur admise par KETELAAR. On peut remarquer aussi sur la diagramme de la figure 3 que, dans nos conditions expérimentales, une non cubicité de $1^0/_{00}$ environ serait déjà sensible.

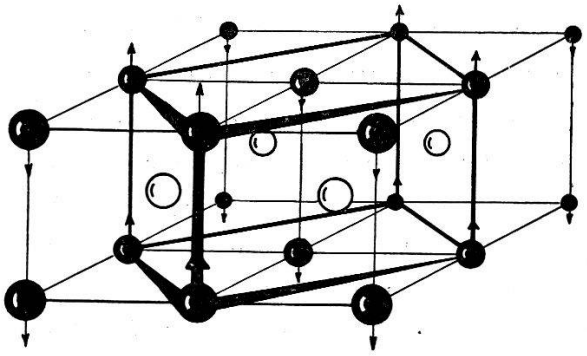

Fig. 4.
Maille élémentaire du γ NH_4Br.
Les traits légers délimitent la maille du β NH_4Br (on voit quatre d'entre elles) les sphères pleines représentent les ions Cl, et les cercles les groupes NH_4. Les flèches indiquent un déplacement u de 2% environ dans leur direction.

Cette transformation pourrait peut-être servir à éclaircir le problème de la structure en mosaïque. En effet, on peut se demander si, dans un cristal macroscopique, l'un des axes du réseau primitivement cubique est privilégié et seul ne se contracte pas lors du passage au réseau tétragonal. Ou si, au contraire, les différents éléments mosaïques constituant le cristal unique choisissent au hasard parmi les trois axes cubiques deux d'entre eux pour les contracter. Dans ce cas, après la transformation, le cristal unique serait formé d'un agrégat de petits cristaux de la grandeur des blocs mosaïques, dont l'axe tétragonal serait orienté indifféremment suivant x, y ou z. Il y a peut-être là une méthode directe pour démontrer l'existence de cette structure mosaïque.

Laboratoire Reiger,
Institut de Physique de l'Université de Genève.

[1]) SIMON et BERGMANN, Z. phys. Chem. B. **8**, 255, 1930.