



HAL
open science

Détermination structurale du chromate de thallium trivalent $Tl_2(CrO_4)_3$

A Riou, Y Gérard, Yannick Cudennec

► **To cite this version:**

A Riou, Y Gérard, Yannick Cudennec. Détermination structurale du chromate de thallium trivalent $Tl_2(CrO_4)_3$. Revue de Chimie Minérale, 1986. hal-03192639

HAL Id: hal-03192639

<https://hal.science/hal-03192639>

Submitted on 8 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Détermination structurale du chromate de thallium trivalent $Tl_2(CrO_4)_3$

par

A. RIOU, Y. GÉRAULT et Y. CUDENNEC

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie,
I. N. S.A., 20 avenue des Buttes-de-Coësmes, 35043 Rennes Cedex, France.

RÉSUMÉ. - L'étude structurale du chromate de thallium (III) $Tl_2(CrO_4)_3$ a été effectuée. Ce chromate est orthorhombique et de groupe spatial Pbcn. Les paramètres cristallins sont: $a = 12,869(2)$; $b = 8,716(5)$; $c = 3,6989(13)$ Å; $V = 975,7(6)$ Å³; $D_m = 5,07(2)$; $D_c = 5,151$ Mg.m⁻³; $Z = 4$. La structure a été déterminée par diffraction X, grâce à un enregistrement sur diffractomètre automatique et affinée à la valeur $R = 0,049$ pour 626 réflexions. Le polyèdre de coordination du thallium est un octaèdre distordu, celui du chrome est un tétraèdre. Les octaèdres TlO_6 associés par paires sont reliés par les tétraèdres CrO_4 pour former un enchaînement tridimensionnel. La structure de $Tl_2(CrO_4)_3$ peut être décrite comme un empilement compact peu distordu d'oxygène où les atomes métalliques occupent certains sites octaédriques et tétraédriques. La comparaison de cette structure à celle de l'oxyde Cr_5O_{12} , montre qu'elles sont isotypes.

ABSTRACT. - The crystal structure study of the thallium (III) chromate $Tl_2(CrO_4)_3$, has been performed. This chromate is orthorhombic, space group Pbcn. The cell parameters are: $a = 12,869(2)$; $b = 8,716(5)$; $c = 3,6989(13)$ Å; $V = 975,7(6)$ Å³; $D_m = 5,07(2)$; $D_c = 5,151$ Mg.m⁻³; $Z = 4$. The X-ray analysis data were obtained from an automatic diffractometer and the structure was refined to $R = 0.049$ for 626 reflections. The coordination polyhedron of thallium is a distorted octahedron, the chromium one is a tetrahedron. The paired TlO_6 octahedra are linked together by CrO_4 tetrahedra to build up a tridimensional linking. The $Tl_2(CrO_4)_3$ structure can be described as a slightly distorted close-packed array of oxygen atoms where the metallic atoms occupy some octahedral and tetrahedral sites. The comparison of this structure with the Cr_5O_{12} , oxide structure shows that they are isomorphous.

INTRODUCTION

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude chimique et structurale de chromates simples ou doubles de thallium monovalent [1], [2], [3]. En revanche, il existe à notre connaissance très peu de travaux concernant les chromates de thallium trivalent. Au plan structural, seule était connue la structure d'un chromate double $Tl^I Tl^{III}(CrO_4)_2$ [4]. Dans deux mémoires récents, plusieurs chromates doubles, hydratés ou non, de thallium trivalent ont été mis en évidence. Ces composés

ont pour la plupart, même stoechiométrie et même structure que certains chromates doubles de fer [5], [6]. Dans une étude chimique récente [3] consacrée au chromates de bismuth et de thallium le chromate de thallium $Tl_2(CrO_4)_3$ a été annoncé. Le présent mémoire est consacré à la détermination structurale et à l'étude de ce nouveau chromate de thallium trivalent.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

$Tl_2(CrO_4)_3$ est préparé à partir d'un mélange de trioxyde de chrome CrO_3 et de nitrate de thallium (III) $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ dans un rapport $Cr/Tl = 4$. A ce mélange finement broyé, on ajoute de l'eau à raison de 1 ml d'eau pour 10 g de solide. Après 2 jours de réaction à $40^\circ C$ sous la pression atmosphérique, on obtient, après lavage du mélange à l'acétone, une poudre constituée de $Tl_2(CrO_4)_3$, pur. Pour permettre la croissance des cristaux jusqu'à une taille suffisante pour une étude cristallographique, il a été nécessaire de se placer en milieu plus dilué et de prolonger les temps de réaction. Dans ces conditions un phénomène de réduction partielle affecte le thallium trivalent conduisant à la formation de $Tl^I Tl^{III}(CrO_4)_2$. L'obtention de monocristaux de bonne qualité s'avère donc délicate.

Les monocristaux de couleur jaune ou brune se présentent sous la forme de plaquettes pseudo-hexagonales ou d'octaèdres suivant les préparations. Le monocristal utilisé pour l'étude structurale a la forme d'une bipyramide octaédrique presque régulière dont les sommets sont distants de 0,182 mm. Une étude cristallographique préliminaire sur chambres photographiques a permis de déterminer les paramètres de la maille et le groupe spatial. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions optimisées sur diffractomètre automatique CAD4 Nonius. Les intensités ont été collectées avec les conditions d'enregistrement consignées dans le tableau I. Les calculs ont été effectués sur PDP11/60 avec la bibliothèque de programmes SDP [8]. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz Polarisation et compte tenu du haut pouvoir absorbant du cristal ($\mu = 365 \text{ cm}^{-1}$), des corrections d'absorption ont été effectuées. Enfin, l'affinement des paramètres de position atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été conduit par une méthode de moindres carrés à matrice totale.

DÉTERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les positions des atomes de thallium et de chrome ont été déterminées par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Un premier affinement effectué sur les positions du chrome et du thallium conduit à un facteur de confiance R de 0,15. Les positions des atomes d'oxygène ont été obtenues grâce aux cartes de densité électronique tridimensionnelles, puis nous avons effectué un affinement global des positions, du coefficient d'extinction secondaire et des coefficients d'agitation thermique anisotrope (β_{ij}). Ces dernières valeurs (β_{ij}) n'étaient significatives qu'après avoir effectué les corrections d'absorption. Après plusieurs cycles d'affinement, le facteur de confiance R s'est stabilisé à 0,049 ($R_w = 0,058$). Les valeurs des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique sont consignées dans le tableau II.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline de $Tl_2(CrO_4)_3$, (fig. 1) comporte deux types de polyèdres de coordination: le thallium présente un environnement octaédrique $[TlO_6]$ alors que les deux atomes de chrome indépendants, qui sont chacun entourés par 4 atomes d'oxygène, forment le tétraèdre classique $[CrO_4]$.

Les distances et angles caractéristiques des différents polyèdres de coordination sont indiqués au tableau III.

a) Environnement des atomes

Les valeurs des distances et des angles caractéristiques de l'octaèdre $[TlO_6]$ révèlent une dispersion sensible des longueurs de liaison Tl-O. On peut noter en effet, la présence de trois liaisons Tl-O courtes qui s'établissent entre le thallium et les oxygènes O(1), O(3), O(4): $[(Tl-O)_{moyen} = 2,189 \text{ \AA}]$ et de trois liaisons longues formées avec O(1'), O(5) et O(6) $[(Tl-O)_{moyen} = 2,265 \text{ \AA}]$. Ces écarts

significatifs entre les longueurs de liaisons Tl-O indiquent une certaine asymétrie d'environnement de Tl^{3+} qui est certainement en rapport avec la structure électronique externe complexe de ce cation. La distorsion de l'octaèdre $[TlO_6]$ se manifeste aussi au niveau des angles interliaisons O-Tl-O dont les écarts atteignent $11,9^\circ$ par rapport à l'octaèdre régulier. Le tétraèdre chromate présente 4 liaisons dont la longueur varie sensiblement en fonction de l'environnement de l'oxygène. Le tétraèdre $[Cr(1)O_4]$ possède en effet quatre liaisons de longueurs comprises entre 1,564 Å et 1,783 Å. La longueur la plus courte Cr-O(2) correspond à un oxygène libre non partagé avec le thallium alors que la liaison la plus longue Cr-O(1) se forme avec l'oxygène déjà lié à 2 atomes de thallium différents. Des liaisons de longueurs intermédiaires sont formées à partir d'oxygène servant au pontage entre le chrome et un seul atome de thallium. C'est ce que l'on observe également dans le cas de $[Cr(2)O_4]$ pour lequel tous les oxygènes sont liés à un seul atome de thallium ce qui explique des distorsions plus faibles comprises entre 1,616 et 1,652 Å. De telles déformations du tétraèdre chromate liées à l'environnement de l'oxygène ont été systématiquement observées dans des structures de chromates précédemment étudiées [9] [10]. La valeur moyenne de la distance Cr-O : 1,643 Å est en bon accord avec les valeurs habituelles. Les angles interliaisons O-Cr-O dont les valeurs sont comprises entre 106° et $111,2^\circ$ ne subissent que de faibles écarts par rapport à la valeur théorique.

b) Enchaînement de la structure

Tous les atomes d'oxygène, à l'exception de O(2), servent au pontage entre les atomes de chrome et de thallium; O(1) est lié à un atome de chrome et deux atomes de thallium; alors que O(3), O(4), O(5) et O(6) sont liés à un atome de chrome et un atome de thallium. Les octaèdres $[TlO_6]$ sont associés par paires puisqu'ils possèdent une arête commune O(1)-O(1'). La distance entre ces deux atomes est d'ailleurs la plus courte distance inter-oxygène observée autour de l'octaèdre $[TlO_6]$. Chaque sommet de l'octaèdre est partagé avec un tétraèdre chromate qui assure parfaitement la jonction entre les paires d'octaèdres ainsi que la cohésion tridimensionnelle de l'édifice structural.

UNE STRUCTURE A EMPILEMENT COMPACT D'OXYGÈNES

La structure de $Tl_2(CrO_4)_3$ peut également être décrite comme un empilement compact assez régulier d'oxygènes où les atomes de thallium et de chrome occupent certains sites octaédriques et tétraédriques. L'examen de la structure montre en effet, que les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées, chaque cube élémentaire de 4,33 Å de côté s'inscrivant dans la maille orthorhombique à raison de 2 cubes élémentaires dans les directions de b et c et 3 dans la direction de a . Les paramètres de la maille élémentaire moyenne « idéale » déduite des paramètres réels sont donc :

$$a_0 = \frac{3}{7}(a + b + c) = 12,98 \text{ \AA} \quad b_0 = c_0 = \frac{2}{7}(a + b + c) = 8,65 \text{ \AA}$$

Comme dans le cas de la structure réelle, la maille contient 48 atomes d'oxygène avec 12 atomes de chrome dans des sites tétraédriques et 8 atomes de thallium occupant des sites octaédriques. On peut déterminer très simplement les positions idéales de ces atomes en respectant les conditions de symétrie du groupe $Pbcn$ à l'intérieur de la maille idéale. Dans le tableau IV sont indiquées les positions idéales ainsi que les écarts de positions par rapport à la structure réelle. On peut remarquer que ces écarts, compris entre 0,11 et 0,45 Å, sont relativement faibles. La longueur moyenne des liaisons Tl-O dans la structure réelle est plus longue de 0,07 Å que la distance Tl-O de la structure idéale, alors que la longueur moyenne de la liaison Cr-O est plus courte de 0,23 Å. Les déplacements des atomes par rapport aux positions idéales proviennent par conséquent de ce que les atomes de chrome et de thallium forment avec l'oxygène des liaisons dont les longueurs sont incompatibles avec un empilement compact parfaitement régulier d'oxygènes.

Tl₂(CrO₄)₃ ET LES COMPOSÉS M₂(XO₄)₃ DISCUSSION

La structure de Tl₂(CrO₄)₃ a été comparée à des composés de même stoechiométrie avec lesquels on pouvait envisager une isotypie. Certains composés, tels Al₂(WO₄)₃ [11] [12] et Sc₂(WO₄)₃ [13] ainsi que des tungstates et molybdates de terres rares [4] possèdent des structures assez proches de Tl₂(CrO₄)₃. Ces phases ont en effet des paramètres de maille assez comparables et le même groupe spatial. Elles ne sont toutefois pas isotypes, car elles diffèrent par l'enchaînement et aussi par le réseau d'oxygènes qui, bien que possédant des regroupements anioniques compacts c. f. c., présente des discontinuités, d'où il résulte une structure moins compacte. C'est au moment d'achever ce travail qu'il a été découvert que curieusement, Tl₂(CrO₄)₃ est isotype de Cr₅O₁₂ dont la préparation et la structure sont dues à Wilhelmi [5]. Cet oxyde est obtenu par décomposition vers 250°C de CrO₃ sous très forte pression d'oxygène (2 à 3 kbar). Bien que présenté comme un oxyde Cr₅O₁₂ est en réalité un chromate de chrome (III) de formule Cr₂(CrO₄)₃, ce qui permet de mieux comprendre l'analogie avec Tl₂(CrO₄)₃. Dans la structure de Cr₅O₁₂, les distances Cr^{VI}-O sont très comparables à celles observées dans Tl₂(CrO₄)₃ (tableau V), les liaisons Cr^{III}-O sont en revanche plus courtes et plus homogènes que les liaisons Tl^{III}-O. Le réseau anionique d'oxygènes dérive également d'un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygènes, mais cet empilement est un peu plus régulier, puisque les écarts des positions atomiques entre la structure réelle et la structure idéale sont compris entre 0,11. et 0,32 Å seulement. Dans Cr₅O₁₂ la distance Cr^{III}-O est identique à celle calculée à partir de la structure idéale alors que la distance Cr^{VI}-O observée est plus faible de 0,1 Å. On peut donc admettre que c'est l'octaèdre [Cr^{III}O₆] qui induit la position des oxygènes dans le réseau et que les écarts par rapport à un empilement régulier sont dus au tétraèdre [Cr^{VI}O₄] dont les liaisons sont trop courtes pour permettre un empilement idéal. Le cas de Tl₂(CrO₄)₃ est un peu différent en ce sens que le rayon ionique de Tl³⁺ est supérieur de 0,32 Å à celui de Cr³⁺ ce qui explique des distances Tl^{III}-O réelles plus élevées que dans la structure idéale et surtout des liaisons Cr-O sensiblement plus faibles, d'où il résulte une distorsion plus importante du réseau d'oxygènes.

Les différences entre les deux structures proviennent donc essentiellement de l'écart de rayon ionique existant entre Cr³⁺ et Tl³⁺ et l'isotypie de ces deux chromates paraît même quelque peu surprenante. Il est aussi singulier de constater que l'on puisse obtenir sous la pression atmosphérique une phase isotype d'une autre phase de forte densité (toutes proportions gardées) générée seulement sous de très fortes pressions. Il est intéressant par ailleurs, de remarquer que Tl₂(CrO₄)₃, que l'on doit considérer normalement comme un sel, possède en réalité une structure de type oxyde. Le cas du chromate de thallium n'est pas unique puisque AgBi(CrO₄)₂ [16] qui possède une structure dérivée de la scheelite est également une structure de type oxyde.

REFERENCES

- [1] CROOKES, *Chem. News*, 1863, **8**, p. 255.
- [2] A. BONNIN, *Thèse Rennes*, 1970.
- [3] A. LECERF, Y. CUDENNEC, A. RIOU et Y. GÉRAULT, *C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. II*, 1983, **296**, p. 1047.
- [4] N. I. BASHILOVA, Ya. M. NESTEROVA et Yu. Ya. KHARITONOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1968, **13**, p. 792.

- [5] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GÉRAULT, *C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. II*, 1982, **294**, p. 781.
- [6] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GÉRAULT, *C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. II*, 1982, **295**, p. 19.
- [7] D. T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, p. 104.
- [8] B. A. FRENZ, 1978, in: *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD et G. C. BASSI, p. 64, Delft Univ. Press.
- [9] A. RIOU, *Thèse, Rennes*, 1975.
- [10] A. RIOU, G. ROULT, Y. GÉRAULT et Y. CUDENNEC, *Rev. Chim. min.*, 1984, **21**, p. 732.
- [11] D. C. CRAIG et N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.*, 1968, **B 24**, p. 1250.
- [10] A. RIOU, G. ROULT, Y. GÉRAULT et Y. CUDENNEC, *Rev. Chim. min.*, 1984, **21**, p. 732.
- [11] D. C. CRAIG et N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.*, 1968, **B 24**, p. 1250.
- [12] J. J. DE BOER, *Acta Cryst.*, 1974, **B 30**, p. 1878.
- [13] S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, p. 2745.
- [14] K. NASSAU, H. J. LEVINSTEIN et G. M. LOIACONO, *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, p. 1805.
- [15] K. A. WILHELMI, *Acta Chem. Scand.*, 1965, **19**, p. 165.
- [16] A. RIOU et G. ROULT, *Acta Cryst.*, 1979, **B 35**, p. 2494.

(Reçu le 13 novembre 1985).

TABLEAU I

Données expérimentales.

Dm	Flottation, bromobenzène
Radiation utilisée	MoK α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Distance cristal-détecteur	173 mm
Monochromateur	Lame de graphite
Limite d'enregistrement	$1^\circ < \theta < 27^\circ$
Balayage	$\omega - 2\theta$
Amplitude de balayage	$(1,0 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
Ouverture	$(2,4 + 0,50 \text{ tg } \theta)\text{mm}$
Diffractomètre	CAD4, Nonius
Nombre de réflexions collectées	1 221
$h; k; l$	0 à 16; 0 à 11; 0 à 11
Trois réflexions de référence	Pas de variation significative
Dimensions du cristal	$174 \times 174 \times 182 \text{ }\mu\text{m}$
Fonction minimisée	$\Sigma w (\Delta F)^2$
Nombre d'atomes affinés	9
Nombre de variables affinées	79
Nombre d'observations	626
$I > 2\sigma(I)$	
Valeur de la pondération	0,05
Valeur finale de R	0,049
Valeur finale de R _w	0,058
Erreur dans l'observation de poids unitaire	1,83
Coefficient d'extinction secondaire	$5,27 \times 10^{-8}$
Facteurs de diffusion	Cromer & Waber [7]

TABLEAU II

Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique
anisotrope et isotrope équivalents de $\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_3$:

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j.$$

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}
Tl	0,09054(5)	0,7526(1)	0,39546(7)	0,00163(4)	0,00251(8)
Cr(1)	0,3316(3)	0,3807(4)	0,0265(4)	0,0018(2)	0,0028(4)
Cr(2)	0	0,3878(6)	0,25	0,0028(3)	0,0018(5)
O(1)	0,583(1)	0,272(2)	0,355(2)	0,0014(7)	0,004(2)
O(2)	0,759(1)	0,981(2)	0,369(2)	0,002(1)	0,003(2)
O(3)	0,740(1)	0,270(2)	0,579(2)	0,0017(7)	0,007(2)
O(4)	0,427(1)	0,226(2)	0,643(2)	0,004(1)	0,010(3)
O(5)	0,598(1)	0,491(2)	0,585(2)	0,003(1)	0,003(2)
O(6)	0,427(1)	-0,006(2)	0,357(2)	0,003(1)	0,003(2)

	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Béq (\AA^2)
Tl	0,00181(8)	-0,0000(2)	-0,00060(9)	0,0004(2)	0,80(1)
Cr(1)	0,0017(3)	-0,0010(5)	-0,0002(5)	0,0004(8)	0,84(5)
Cr(2)	0,0015(5)	0	-0,0002(7)	0	0,94(8)
O(1)	0,001(1)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,001(3)	0,8(3)
O(2)	0,007(2)	0,005(3)	0,000(2)	-0,001(3)	1,5(3)
O(3)	0,007(2)	0,005(3)	-0,001(2)	-0,008(4)	1,8(3)
O(4)	0,003(2)	0,003(3)	0,000(2)	-0,002(4)	2,2(4)
O(5)	0,004(2)	0,002(2)	0,000(2)	-0,005(3)	1,4(3)
O(6)	0,003(2)	0,003(3)	0,000(2)	-0,003(4)	1,4(3)

TABLEAU III

Distances interatomiques (\AA), angles ($^\circ$) et leurs écarts-types.

Tl-O(1) : 2,187(12)	O(1)-Tl(O(1')) : 78,1(5)
Tl(O(1')) : 2,264(10)	O(1)-Tl-O(3) : 98,8(4)
Tl-O(3) : 2,201(12)	O(1)-Tl-O(4) : 171,2(5)
Tl-O(4) : 2,178(14)	O(1)-Tl-O(5) : 90,0(5)
Tl-O(5) : 2,243(15)	O(1)-Tl-O(6) : 85,8(4)
Tl-O(6) : 2,287(13)	O(1')-Tl-O(3) : 176,8(4)
moyenne : 2,227	O(1')-Tl-O(4) : 93,3(5)
	O(1')-Tl-O(5) : 88,8(5)
	O(1')-Tl-O(6) : 87,3(5)
	O(3)-Tl-O(4) : 89,7(5)
	O(3)-Tl-O(5) : 92,2(5)
	O(3)-Tl-O(6) : 91,5(5)
	O(4)-Tl-O(5) : 92,0(5)
	O(4)-Tl-O(6) : 91,7(5)
	O(5)-Tl-O(6) : 174,8(5)
Cr(1)-O(1) : 1,783(12)	O(1)-Cr(1)-O(2) : 109,2(6)
Cr(1)-O(2) : 1,564(13)	O(1)-Cr(1)-O(3) : 111,2(7)
Cr(1)-O(3) : 1,619(14)	O(1)-Cr(1)-O(5) : 108,2(6)
Cr(1)-O(5) : 1,640(13)	O(2)-Cr(1)-O(3) : 108,8(8)
moyenne : 1,652	O(2)-Cr(1)-O(5) : 110,1(7)
	O(3)-Cr(1)-O(5) : 109,3(6)
	moyenne : 109,5
Cr(2)-O(4) : 1,652(15)	O(4)-Cr(2)-O(4') : 106,0(10)
Cr(2)-O(4') : 1,652(15)	O(4)-Cr(2)-O(6) : 110,5(7)
Cr(2)-O(6) : 1,616(13)	O(4)-Cr(2)-O(6') : 110,0(7)
Cr(2)-O(6') : 1,616(13)	O(4')-Cr(2)-O(6) : 110,0(7)
moyenne : 1,634	O(4')-Cr(2)-O(6') : 110,5(7)
	O(6)-Cr(2)-O(6') : 110,0(10)
	moyenne : 109,5

TABLEAU IV

Positions atomiques idéalisées de $\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_3$ par rapport à un réseau cubique à faces centrées d'oxygènes. Groupe spatial Pbcn . Paramètres de maille : $a_0 = 12,98 \text{ \AA}$, $b_0 = c_0 = 8,65 \text{ \AA}$. Les écarts (Δ) par rapport à la structure réelle sont indiqués en dernière colonne.

	x_0	y_0	z_0	Δ (Å)
Tl	$\frac{1}{12}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}$	0,20
Cr(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{8}$	0	0,24
Cr(2)	0	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	0,11
O(1)	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	0,26
O(2)	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{3}{8}$	0,21
O(3)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{8}$	0,45
O(4)	$\frac{5}{12}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{8}$	0,29
O(5)	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8}$	0,40
O(6)	$\frac{5}{12}$	0	$\frac{3}{8}$	0,21

TABLEAU V

Comparaison des distances interatomiques entre les structures de $\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_3$ (colonne de gauche) et Cr_5O_{12} (colonne de droite).

Tl-O(1) : 2,187	Cr(3)-O(2) : 1,964
Tl-O(1') : 2,264	Cr(3)-O(2') : 1,989
Tl-O(3) : 2,201	Cr(3)-O(1) : 1,938
Tl-O(4) : 2,178	Cr(3)-O(5) : 1,962
Tl-O(5) : 2,243	Cr(3)-O(3) : 1,965
Tl-O(6) : 2,287	Cr(3)-O(4) : 2,011
moyenne : 2,227	moyenne : 1,972
Cr(1)-O(1) : 1,783	Cr(2)-O(2) : 1,805
Cr(1)-O(2) : 1,564	Cr(2)-O(6) : 1,540
Cr(1)-O(3) : 1,619	Cr(2)-O(1) : 1,678
Cr(1)-O(5) : 1,640	Cr(2)-O(3) : 1,679
moyenne : 1,652	moyenne : 1,676
Cr(2)-O(4) : 1,652 (× 2)	Cr(1)-O(5) : 1,670 (× 2)
Cr(2)-O(6) : 1,616 (× 2)	Cr(1)-O(4) : 1,642 (× 2)
moyenne : 1,634	moyenne : 1,656

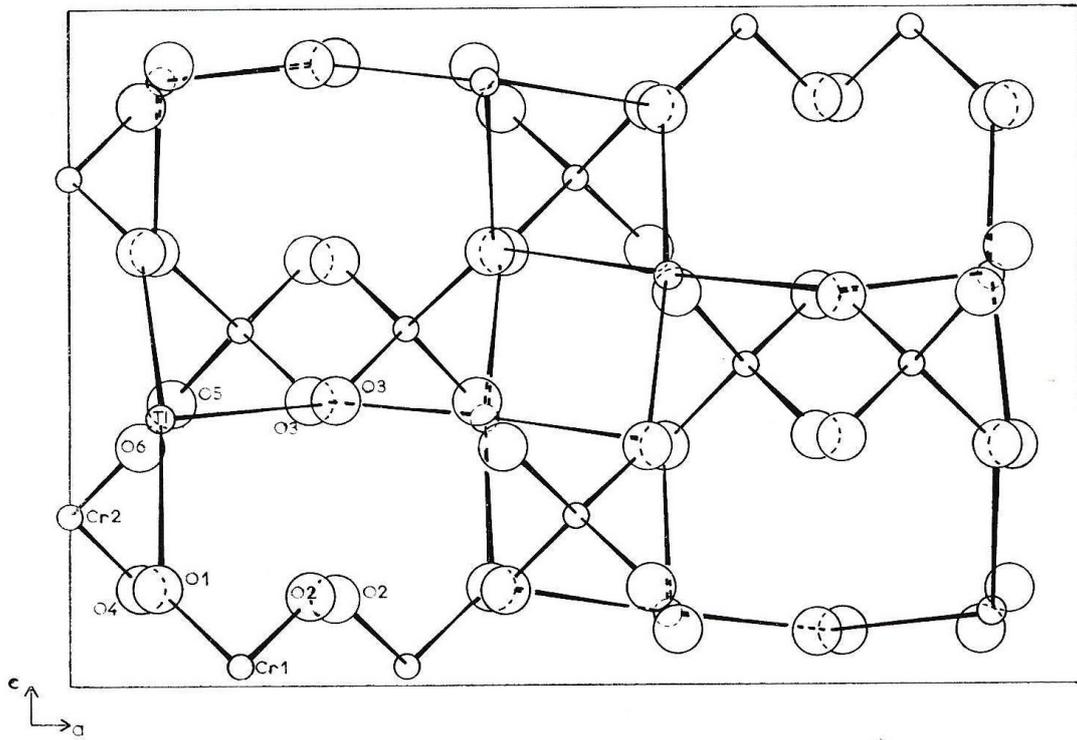


Fig. 1. — Projection de la structure de $Tl_2(CrO_4)_3$ suivant \vec{b} .