



HAL
open science

Etude par diffraction X de la structure du chromate dichromate de bismuth et de potassium monohydraté

A Riou, Y Gerault, Yannick Cudennec

► To cite this version:

A Riou, Y Gerault, Yannick Cudennec. Etude par diffraction X de la structure du chromate dichromate de bismuth et de potassium monohydraté. *Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry*, 1982, 38, pp.1693 - 1696. 10.1107/s0567740882006979 . hal-03207535

HAL Id: hal-03207535

<https://hal.science/hal-03207535>

Submitted on 25 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.

Etude par Diffraction X de la Structure du Chromate Dichromate de Bismuth et de Potassium Monohydraté

Par A. Riou, Y. Gérault et Y. Cudennec

*Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie,
20 av. des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes CEDEX, France.*

(Reçu le 30 mars 1987, accepté le 5 janvier 1982)

Abstract

$\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the centrosymmetric triclinic space group P-1 with $a = 6.853$ (4), $b = 7.280$ (4), $c = 10.703$ (5) Å, $\alpha = 80.50$ (4), $\beta = 88.70$ (3), $\gamma = 85.71$ (4)° and $D_m = 3.79$ (1), $D_x = 3.182$ g.cm⁻³ for $M_r = 598$ and $Z = 2$. The crystal structure of this new compound has been determined by Patterson methods and refined by least squares to $R = 0.039$ and $R_w = 0.048$ with 2877 independent reflections. The structure contains $[\text{Bi}_2\text{O}_{14}]$ bidodecahedra linked together by $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ and $[\text{CrO}_4]$ groups to build complex layers in the ab plane where $[\text{CrO}_4]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ and $[\text{Bi}_2\text{O}_{14}]$ groups coexist.

Introduction

L'étude systématique du quaternaire $\text{M}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ avec M alcalin ou pseudo alcalin, a permis de mettre en évidence de nombreux composés nouveaux. Nous pouvons classer ces nouvelles phases en trois séries distinctes: (1) les chromates de formules $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$ dont l'une des structures, celle de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, a été déterminée (Riou & Roullet, 1979); (2) les dichromates de formules $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, la structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, ayant été déterminée (Riou & Roullet, 1980), celle des composés $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ avec $M = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ doit paraître prochainement; (3) les chromates-dichromates de formule $\text{MBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont aucun représentant n'est connu à ce jour.

La présente étude est consacrée à la détermination structurale d'un composé du type chromate dichromate: $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Actuellement, mis à part les composés du fer et de l'aluminium qui sont isotopes: $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Gérault & Bonnin, 1976) et $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cudennec, 1977), aucune structure renfermant simultanément du chrome(VI) sous forme chromate et dichromate n'a été résolue. D'autres structures sont en cours de résolution: le composé isotype de l'ammonium $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ainsi que le composé $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ qui sert de produit de départ dans l'étude du quaternaire (Gérault & Lecerl 1979).

Partie expérimentale

Le composé $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu par évaporation lente à 323 K d'un système renfermant 1,4 % de K_2O , 7 % de Bi_2O_3 , 30 % de CrO_3 et 61,6 % de H_2O . La masse totale du système est d'environ 3 g. Les premiers monocristaux se forment dès que la concentration en CrO_3 devient égale à 40 %. Par cette technique les cristaux obtenus peuvent atteindre plusieurs dixièmes de mm de long.

Ces cristaux sont de couleur orangée et de forme parallélépipédique. Le cristal utilisé pour la détermination structurale a une section de $0,055 \times 0,045$ mm et une longueur de 0,093 mm soit un volume de $2,3 \times 10^{-4}$ mm³, son coefficient d'absorption étant de $\mu = 194,53$ cm⁻¹.

L'étude radiocristallographique préliminaire a été menée sur chambres photographiques de Buerger et de Weissenberg. Les paramètres de la maille ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions optimisées sur diffractomètre automatique CAD-4 Nonius.

L'enregistrement des intensités a été effectué sur ce même diffractomètre; les conditions d'enregistrement sont consignées au Tableau 1. La résolution de la structure a été conduite à l'aide de la chaîne de programmes ,SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1978). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Etant donné le fort coefficient d'absorption, les données initiales ont été corrigées de ce phénomène par une méthode d'intégration numérique tridimensionnelle de Gauss, les pas de la grille étant $6 \times 10 \times 6$. Les positions atomiques du bismuth ont été trouvées par dépouillement de la fonction de Patterson tridimensionnelle, celles des autres atomes par l'exploitation des fonctions de Fourier 'différence'. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été réalisé par une méthode de moindres carrés à matrice complète. Les conditions d'affinement sont données au Tableau 2. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont consignés au Tableau 3.*

Description de la structure

La structure de $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ est reproduite en perspective sur la Fig.1. Elle comporte trois types de polyèdres de coordination des cations. Chaque atome de chrome se trouve au centre d'un tétraèdre, ceux-ci se regroupent parfois deux à deux pour donner le groupement dichromate. Chaque atome de bismuth est au centre d'un dodécaèdre très irrégulier; ces polyèdres se regroupent deux à deux pour donner un groupement discret de Bi_2O_{14} . Chaque atome de potassium se trouve au centre d'un polyèdre complexe à huit sommets.

Environnement du chrome

Il existe trois atomes de chrome indépendants dans cette structure. Le premier d'entre eux Cr(1) se trouve au centre d'un tétraèdre chromate CrO_4 . L'oxygène O(1) de ce tétraèdre n'est lié qu'au potassium ce qui explique la courte distance de la liaison Cr(1)-O(1); les oxygènes O(2) et O(4) sont communs à des bipolyèdres environnant le bismuth; les deux distances Cr(1)-O(2) et Cr(1)-O(4) sont comparables aux distances observées généralement dans les chromates. Par contre, la distance Cr(1)-O(3) est nettement plus élevée; cela peut s'expliquer par le fait que O(3ⁱ) est l'oxygène qui forme avec son symétrique O(3^v) la charnière du bipolyèdre du bismuth. L'encombrement autour de cet atome est important et il y a donc allongement de la liaison Cr-O et diminution du coefficient d'agitation thermique de l'oxygène.

Les deux autres atomes de chrome indépendants sont liés par un oxygène pour former un groupement dichromate; ces deux tétraèdres sont en position éclipsée, cette particularité se retrouve fréquemment tant dans les dichromates que dans les chromates-dichromates. L'angle de liaison Cr(2)-O(8)-Cr(3) est de 118,2°; les distances chrome-oxygène sont plus faibles pour les oxygènes

non liés à un atome de Bi: O(10), O(11), O(6), intermédiaires pour les oxygènes liés aux Bi: O(5), O(7), O(9) et plus grande pour l'oxygène de pontage du groupement dichromate. Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites sur les dichromates de métaux trivalents et d'alcalins. Les distances et les angles entre l'atome de chrome et les plus proches oxygènes sont donnés dans le Tableau 4.

Environnement du bismuth

Le bismuth est entouré de huit oxygènes avec des distances comprises entre 2,249 et 2,687 Å; le polyèdre obtenu est un dodécaèdre très déformé. La particularité de ces environnements est la constitution de bipolyèdres Bi_2O_{14} par la mise en commun d'une arête [O(3)-O(3ⁱ)] de manière comparable aux liaisons observées dans $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (Aurivillius & Löwenhielm, 1964). Les oxygènes O(2), O(3), O(3ⁱ), O(4) sont mis en commun avec des tétraèdres différents du type Cr(1), les oxygènes O(5), O(7) sont mis en commun avec des tétraèdres appartenant à un même groupement dichromate Cr(2)-Cr(3), le dernier oxygène O(9) appartient à un autre groupe dichromate, enfin le dernier sommet est occupé par la molécule d'eau.

Les distances et les angles de l'environnement immédiat du bismuth sont donnés au Tableau 5.

Environnement du potassium

Le potassium est entouré de huit oxygènes, les distances observées (Tableau 6) sont comprises entre 2,735 et 3,026 Å, ces distances sont en accord avec celles couramment observées dans les chromates et dichromates de métaux trivalents et de potassium. Le polyèdre ainsi formé est un dodécaèdre très déformé.

Rôle de l'eau

Le Tableau 7 donne les distances et les angles entre l'oxygène O(*w*) et tous les autres oxygènes situés à distance inférieure à 3 Å. La présence simultanée des hydrogènes et du bismuth dans cette structure, rend impossible le positionnement par synthèse différence des éléments légers. De plus, au seul examen des valeurs des distances inter-oxygène du Tableau 7, il nous paraît impossible de préciser la position des hydrogènes; néanmoins, il est vraisemblable que des liaisons par pont-hydrogène existent et qu'elles viennent renforcer les autres liaisons qui existent déjà entre les polyèdres du bismuth et du potassium. Une confirmation de cette hypothèse est donnée par l'examen du spectre IR où l'on observe un abaissement sensible des fréquences de vibration $\nu(\text{OH})$: 3420 et 3530 cm^{-1} .

Enchaînement de la structure

Cette structure peut se concevoir comme un enchaînement de bipolyèdres Bi_2O_{14} . Les deux bismuth formant ce bipolyèdre sont pontés par deux groupements dichromates situés de part et d'autre de la droite joignant les atomes Bi^{I} et Bi^{V} . Ce pontage est assuré par deux oxygènes appartenant à deux tétraèdres différents d'un même groupement dichromate formant ainsi un motif $\text{Bi}_2\text{O}_{10}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. En outre, un des tétraèdres du groupement dichromate partage un autre de ses sommets avec un autre bipolyèdre; cet ensemble constitue une chaîne qui se développe suivant une direction parallèle à la diagonale du plan *ab*. Ces diverses chaînes sont reliées entre elles par les groupements chromates pour former des feuillet complexes parallèles au plan *ab* en cote $z = 0$; ces divers feuillet sont reliés entre eux par des ions alcalins (K^+) situés en cote $z = 1/2$.

Conclusion

La présente étude structurale se révèle intéressante à plusieurs titres: elle permet d'étendre nos connaissances structurales des chromates-dichromates dont seulement deux exemples ont été mis en

évidence à ce jour. Elle a permis de confirmer la présence simultanée d'un chromate pour un dichromate ce qui sur le plan des chromates-dichromates constitue une stœchiométrie nouvelle. Elle a par ailleurs permis d'établir la présence de groupements discrets Bi_2O_{14} qui, déjà présents dans la structure de BiOHCrO_4 , ne se retrouvent pas dans le chromate et le dichromate d'argent et de bismuth qui pourtant renferment les ions Bi^{3+} et CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Enfin, cette étude nous a révélé la présence d'un type de feuillet mixte formé de groupements Bi_2O_{14} , de CrO_4 et de Cr_2O_7 , ce qui à notre connaissance n'a pas actuellement d'équivalent sur le plan structural.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36717: 23 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.

Références

- AURIVILLIUS, B. & LÖWENHIELM, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**(8), 1937–1957.
- CUDENNEC, Y. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1711–1713.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 Structure Determination Package*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GERAULT, Y. & BONNIN, A. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **99**, 197–202.
- GERAULT, Y. & LECERF, A. (1979). *C. R. Acad. Sci.* **289**, 41–44.
- RIOU, A. & ROULT, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2494–2499.
- RIOU, A. & ROULT, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1327–1331.

Tableau 1. *Conditions de l'enregistrement*

Radiation utilisée	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Monochromateur	Lame de graphite
Distance cristal-détecteur	173 mm
Limite d'enregistrement	$\theta \leq 30^\circ$
Balayage	$\omega-2\theta$
Amplitude de balayage	$(1 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
Ouverture	$(2 + 0,35 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$
Nombre de réflexions non nulles enregistrées	3258

Tableau 2. *Conditions de l'affinement*

Nombre d'atomes	17
Nombre de variables	161
Nombre d'observations	2877
Valeur du 'cut-off'	3
Valeur de la pondération, p	0,04
Valeur finale de R	0,039
Valeur finale de R_w	0,048
Erreur dans observation du poids unitaire	1,877

Tableau 3. *Paramètres atomiques ($\times 10^4$, pour Bi $\times 10^5$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)*

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
Bi	34430 (4)	20475 (4)	7843 (2)	1,028 (8)
Cr(1)	-1602 (1)	2426 (1)	-431 (1)	0,80 (3)
Cr(2)	-3605 (2)	5261 (2)	2579 (1)	1,10 (4)
Cr(3)	3999 (2)	8098 (2)	3909 (1)	1,30 (4)
O(1)	-685 (8)	2173 (8)	-1781 (5)	1,8 (2)
O(2)	166 (7)	2123 (8)	661 (5)	1,4 (2)
O(3)	3250 (7)	-767 (7)	1 (5)	1,1 (2)
O(4)	2752 (9)	5532 (7)	516 (6)	1,8 (2)
O(5)	6170 (8)	3250 (7)	2160 (6)	1,8 (2)
O(6)	-1797 (9)	5166 (9)	3502 (6)	2,3 (2)
O(7)	3277 (8)	3066 (7)	-1342 (5)	1,5 (2)
O(8)	5780 (8)	4121 (7)	-3389 (5)	1,4 (2)
O(9)	5644 (9)	326 (8)	-2654 (6)	2,0 (2)
O(10)	8109 (10)	1565 (9)	-4551 (6)	2,4 (2)
O(11)	4256 (10)	1910 (9)	-4896 (6)	2,6 (2)
O(W)	1747 (8)	2793 (8)	2942 (5)	1,8 (2)
K	1402 (3)	-178 (3)	6854 (2)	2,44 (5)

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) autour des atomes de chrome

Cr(1 ^l)	O(1 ^l)	O(2 ^l)	O(3 ^{viii})	O(4 ^{vi})
O(1 ^l)	1,596 (6)	2,685 (8)	2,691 (7)	2,634 (8)
O(2 ^l)	110,1 (3)	1,680 (5)	2,759 (7)	2,719 (7)
O(3 ^{viii})	108,7 (3)	108,7 (3)	1,716 (5)	2,705 (7)
O(4 ^{vi})	110,0 (3)	111,0 (3)	108,4 (3)	1,619 (5)
Cr(2 ⁱ)	O(5 ⁱⁱ)	O(6 ^l)	O(7 ^{vi})	O(8 ^{vi})
O(5 ⁱⁱ)	1,619 (6)	2,644 (9)	2,732 (7)	2,747 (8)
O(6 ^l)	110,8 (3)	1,593 (7)	2,638 (8)	2,742 (8)
O(7 ^{vi})	112,4 (3)	108,0 (3)	1,668 (5)	2,793 (7)
O(8 ^{vi})	108,1 (3)	109,0 (3)	108,5 (3)	1,774 (6)
Cr(3 ^l)	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(9 ⁱⁱⁱ)	O(10 ⁱⁱⁱ)	O(11 ⁱⁱⁱ)
O(8 ⁱⁱⁱ)	1,789 (6)	2,753 (8)	2,790 (9)	2,733 (9)
O(9 ⁱⁱⁱ)	106,6 (3)	1,643 (6)	2,694 (9)	2,649 (9)
O(10 ⁱⁱⁱ)	110,5 (3)	112,1 (3)	1,605 (7)	2,662 (10)
O(11 ⁱⁱⁱ)	106,8 (3)	108,9 (3)	111,6 (3)	1,613 (7)
Cr(2 ^{vi})—Cr(3 ⁱⁱⁱ)		3,057 (2)		
Cr(2 ^{vi})—O(8 ^l)—Cr(3 ⁱⁱⁱ)		118,2 (3)		

Code de symétrie

(i) x, y, z	(vi) $-x, 1 - y, -z$
(ii) $-1 + x, y, z$	(vii) $-x, -y, 1 - z$
(iii) $1 - x, 1 - y, -z$	(viii) $-x, -y, -z$
(iv) $1 - x, -y, 1 - z$	(ix) $x, y, 1 + z$
(v) $1 - x, -y, -z$	(x) $-1 + x, y, 1 + z$

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) autour de l'atome de bismuth

Bi ^l	O(2 ^l)	O(3 ^l)	O(3 ^y)	O(4 ^l)	O(5 ^l)	O(7 ^l)	O(9 ^y)	O(W ^l)
O(2 ^l)	2,248 (5)	3,025 (7)	4,610 (7)	3,137 (8)	4,627 (8)	3,023 (7)	3,772 (8)	2,822 (8)
O(3 ^l)	82,2 (2)	2,352 (6)	2,720 (7)	4,695 (8)	4,606 (8)	2,922 (7)	3,029 (9)	4,453 (8)
O(3 ^y)	146,7 (2)	67,1 (2)	2,563 (5)	4,358 (7)	3,163 (8)	3,048 (7)	3,262 (8)	4,913 (8)
O(4 ^l)	82,2 (2)	149,4 (2)	118,2 (2)	2,516 (5)	3,160 (8)	2,891 (8)	4,563 (7)	3,100 (8)
O(5 ^l)	139,1 (2)	132,0 (2)	74,1 (2)	74,7 (2)	2,687 (6)	4,306 (8)	2,933 (8)	3,153 (8)
O(7 ^l)	83,8 (2)	78,3 (2)	77,8 (2)	74,0 (2)	120,1 (2)	2,277 (5)	4,617 (8)	4,656 (8)
O(9 ^y)	105,8 (2)	77,7 (2)	80,6 (2)	132,1 (2)	69,1 (2)	152,5 (2)	2,477 (6)	2,836 (8)
O(W ^l)	69,3 (2)	124,4 (2)	139,2 (2)	73,2 (2)	72,0 (2)	139,8 (2)	66,6 (2)	2,679 (6)

Bi^l—Bi^y 4,0985

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) autour de l'atome de potassium

K ⁱ	O(1 ^{ix})	O(2 ^{vii})	O(5 ^{iv})	O(9 ^{ix})	O(10 ^v)	O(10 ^v)	O(11 ^{ix})	O(W ^{vii})
O(1 ^{ix})	2,734 (6)	3,156 (8)	4,896 (8)	4,566 (8)	3,204 (9)	5,332 (9)	4,714 (9)	4,131 (9)
O(2 ^{vii})	66,4 (2)	3,015 (5)	3,263 (8)	4,797 (8)	4,690 (8)	5,243 (8)	5,888 (8)	2,822 (8)
O(5 ^{iv})	126,0 (2)	68,6 (2)	2,762 (5)	2,933 (8)	5,445 (8)	3,769 (9)	4,389 (8)	3,909 (8)
O(9 ^{ix})	104,8 (2)	105,1 (2)	60,7 (2)	3,026 (7)	5,548 (9)	4,438 (10)	2,649 (9)	5,738 (9)
O(10 ^v)	70,2 (2)	106,5 (2)	152,9 (2)	142,1 (2)	2,839 (7)	3,544 (9)	4,243 (10)	3,346 (8)
O(10 ^v)	147,6 (2)	128,0 (2)	85,0 (2)	98,8 (2)	77,6 (2)	2,818 (7)	3,245 (10)	3,668 (8)
O(11 ^{ix})	110,6 (2)	156,7 (2)	99,2 (2)	52,2 (2)	93,2 (2)	67,8 (2)	2,997 (7)	5,690 (9)
O(W ^{vii})	92,8 (2)	56,3 (2)	86,0 (2)	146,7 (2)	70,4 (2)	78,7 (2)	145,3 (2)	2,964 (6)

Tableau 7. Distances (Å) et angles (°) autour de l'oxygène O(W)

O(W ⁱ)	O(2 ⁱ)	O(9 ^v)	O(11 ^{ix})
O(2 ⁱ)	2,822 (8)	3,772 (8)	5,549 (9)
O(9 ^v)	83,6 (2)	2,837 (8)	3,304 (10)
O(11 ^{ix})	154,1 (3)	70,7 (2)	2,872 (8)

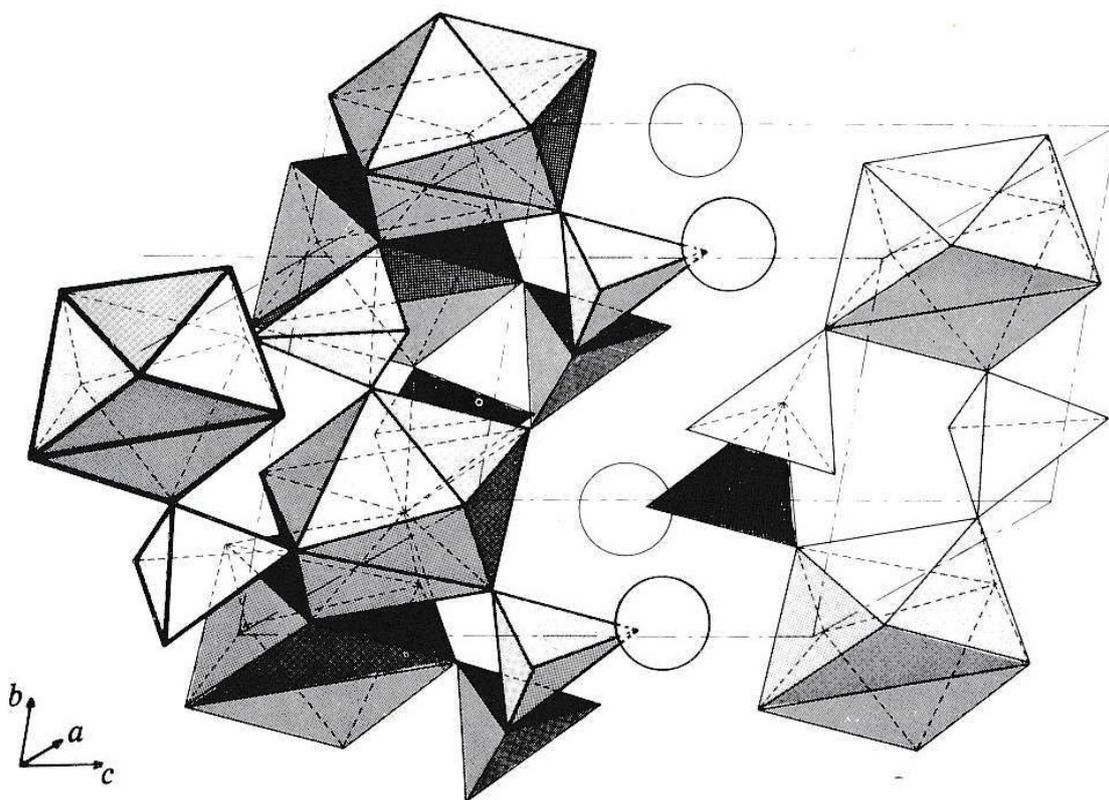


Fig. 1. Vue en perspective de la structure.