



HAL
open science

Mise en évidence du chrome ou du manganèse au degré d'oxydation +V dans quelques nouveaux composés oxygénés

Roger Olazcuaga, Gilles Le Flem, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Roger Olazcuaga, Gilles Le Flem, Paul Hagenmuller. Mise en évidence du chrome ou du manganèse au degré d'oxydation +V dans quelques nouveaux composés oxygénés. *Revue de Chimie Minerale*, 1976, 13, pp.9-23. hal-00131285

HAL Id: hal-00131285

<https://hal.science/hal-00131285>

Submitted on 24 May 2007

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.

Mise en évidence du chrome ou du manganèse
au degré d'oxydation + V
dans quelques nouveaux composés oxygénés

par

Roger OLAZCUAGA,
Gilles LE FLEM et Paul HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence.

RÉSUMÉ. — L'utilisation de modes de synthèse basés sur la réactivité des oxydes alcalins Na_2O et K_2O nous a permis de stabiliser le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse comme phases A_3XO_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}$) et ABXO_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}$). Toutes sont isotypes des orthovanadates correspondants. L'élément de transition, dont le degré + V a été déterminé par mesures magnétiques, est toujours caractérisé par un environnement oxygéné tétraédrique.

SUMMARY. — Thanks to the reactivity of the Na_2O and K_2O oxides, chromium and manganese have been stabilized with oxidation state + V in A_3XO_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}$) and ABXO_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}$) phases. They are all isotypical with the corresponding orthovanadates. The transition element, whose oxidation state has been characterized by magnetic measurements, always is tetrahedrally surrounded.

L'emploi d'éléments de transition de la première série dans de nombreux domaines de technologie avancée a amené chimistes et physiciens à se pencher sur les problèmes de corrosion que soulevait cette utilisation. Ainsi plusieurs auteurs, à la suite des travaux de W. Klemm, ont-ils étudié plus particulièrement les conditions de stabilisation des degrés d'oxydation peu usuels du chrome (V) et du manganèse (V) par des éléments alcalins (Li), alcalino-terreux ou appartenant aux terres rares [1 à 5]. Les phases ainsi isolées, de type structural très divers : $\text{Li}_3\text{PO}_4\beta$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, spodiosite, apatite, zircon sont isotypes des orthovanadates correspondants.

En revanche les publications relatives aux composés du chrome + V ou du manganèse + V stabilisés par la présence d'un élément alcalin lourd tel que le sodium ou le potassium sont fragmentaires voire divergentes. Ainsi R. Scholder et coll. ont-ils signalé les composés A_3XO_4 ($A = Na, K$; $X = Cr, Mn$) sans préciser toutefois ni leurs caractères cristallographiques ni leurs propriétés physiques [6 à 9]. Seule une mesure de caractérisation magnétique a été réalisée par W. Klemm sur Na_3CrO_4 [10].

Il nous a donc paru intéressant de reprendre la préparation des composés A_3XO_4 ($A = Na, K$; $X = Cr, Mn$) pour lesquels nous envisagions notamment une caractérisation radiocristallographique et magnétique. L'étude a été étendue aux vanadates correspondants A_3VO_4 ($A = Na, K$) qui nous ont servi de composés de référence.

Nous avons ensuite envisagé la possibilité de stabiliser le degré d'oxydation + V du chrome ou du manganèse par la présence simultanée d'un élément alcalin et d'un élément alcalino-terreux dans des phases oxygénées de type $ABXO_4$ ($A = Na, K$; $B = Sr, Ba$; $X = Cr, Mn$). Cette tentative inédite pouvait en effet se justifier par une analogie éventuelle avec les orthovanadates $ABVO_4$ ($A = Na, K$; $B = Sr, Ba$) que nous avons étudiés auparavant [11].

I. — LES COMPOSÉS A_3XO_4 ($A = Na, K$; $X = V, Cr, Mn$)

I.1. Méthode générale de synthèse.

A l'encontre des auteurs précédents qui ont utilisé des préparations indirectes, nous avons choisi dans un souci de pureté, des synthèses à partir de l'oxyde alcalin Na_2O ou K_2O .

Le mélange des produits de départ est broyé en boîte à gants ultra-sèche : lorsque X est le vanadium ou le chrome le mélange est introduit dans un tube d'or scellé sous argon; dans le cas du manganèse le mélange est placé dans une nacelle d'or ou de platine introduite dans un four parcouru par un courant d'oxygène sec [19].

Nos premiers essais ont montré clairement l'existence de deux variétés allotropiques pour tous les composés A_3XO_4 : l'une, β , de basse température, l'autre de haute température dénommée γ par analogie avec celles signalées pour l'orthoarséniate Na_3AsO_4 [12]. Les transformations $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sont réversibles. Le processus suivant nous a fourni des phases pures :

- 1) Préparation après trempe des phases $A_3XO_4 \gamma$ ($A = Na, K$).
- 2) Mise en évidence des phases $A_3XO_4 \beta$ par recuit des variétés γ .

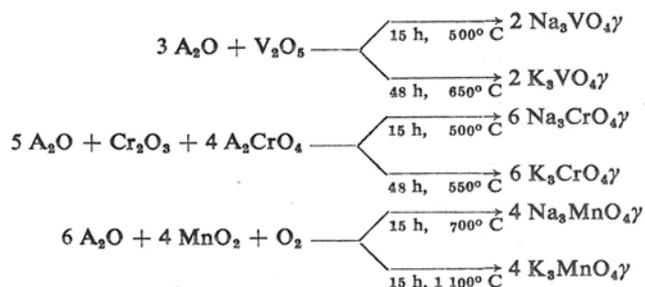
Le tableau I précise les schémas réactionnels.

Les composés $A_3XO_4 \beta$ et γ tous fortement hygroscopiques sont conservés en tubes de verre scellés sous vide — vanadates, blanc — chromates + V et manganates + V pulvérolents, vert foncé.

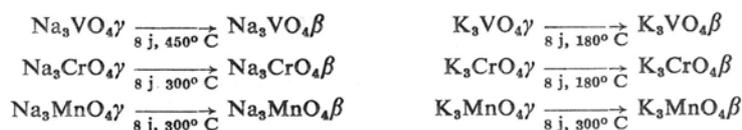
TABLEAU I

Synthèse des phases A_3XO_4 (A = Na, K; X = V, Cr, Mn)

Ⓐ Variétés de haute température $A_3XO_4\gamma$ (A = Na, K; X = V, Cr, Mn)



Ⓑ Variétés de basse température $A_3XO_4\beta$ (A = Na, K; X = V, Cr, Mn)



1.2. Étude cristallographique.

1.2.1. LES VARIÉTÉS DE HAUTE TEMPÉRATURE $A_3XO_4\gamma$

1.2.1.1. Données cristallographiques.

Les spectres Debye-Scherrer ont un très petit nombre de raies. Nous les avons indexés (tableau II), sur la base d'une maille cubique par isotypie avec le silicate Na_2CaSiO_4 [13].

TABLEAU II

| | Symétrie | Paramètre (Å) | Groupe d'espace | Z |
|-------------------|----------|-----------------------|-----------------|---|
| Na_2CaSiO_4 | cubique | $a = 7,497$ | $P2_13(T^4)$ | 4 |
| $Na_3VO_4\gamma$ | » | $a = 7,620 \pm 0,007$ | » | » |
| $Na_3CrO_4\gamma$ | » | $a = 7,615 \pm 0,007$ | » | » |
| $Na_3MnO_4\gamma$ | » | $a = 7,595 \pm 0,007$ | » | » |
| $K_3VO_4\gamma$ | » | $a = 8,304 \pm 0,008$ | » | » |
| $K_3CrO_4\gamma$ | » | $a = 8,307 \pm 0,008$ | » | » |
| $K_3MnO_4\gamma$ | » | $a = 8,251 \pm 0,008$ | » | » |

1.2.1.2. Description de la structure.

La structure de Na_2CaSiO_4 se décrit habituellement à partir de la forme haute température de la cristobalite [13]. Elle est constituée de files dans

lesquelles alternent des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{CaO}_4]$ de taille différente liés par un sommet commun. Les files se développent parallèlement aux faces des diagonales du cube élémentaire, les atomes de sodium se plaçant dans les sites vacants de coordination 12.

La structure des phases $\text{A}_3\text{XO}_4\gamma$ se déduit de la précédente par substitution des groupements $[\text{XO}_4]$ aux groupements tétraédriques $[\text{SiO}_4]$, le tiers des atomes alcalins occupant les autres tétraèdres. Les atomes alcalins restants se placent dans les sites de coordination 12, assurant ainsi la cohésion du réseau (fig. 1).

L'introduction d'un élément alcalin de grande taille dans une partie des sites tétraédriques implique une dilatation importante de la maille cubique qui se traduit par un accroissement notable du paramètre (tableau II) : 8,304 Å pour $\text{K}_3\text{VO}_4\gamma$, 7,620 Å pour la phase homologue du sodium.

I.2.2. LES VARIÉTÉS DE BASSE TEMPÉRATURE $\text{A}_3\text{XO}_4\beta$

Deux types structuraux apparaissent suivant l'élément alcalin :

I.2.2.1. Les phases $\text{Na}_3\text{XO}_4\beta$.

Les spectres de poudre ont été indexés par isotypie avec $\text{Li}_3\text{PO}_4\beta$ et $\text{Na}_3\text{AsO}_4\beta$ de symétrie orthorhombique (tableau III).

TABLEAU III

| | Symétrie | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Groupe d'espace | Z |
|--------------------------------|----------|-----------------|------------------|-----------------|----------------------------|---|
| $\text{Li}_3\text{PO}_4\beta$ | orthor. | 6,12 | 10,48 | 4,93 | $\text{Pmnb}(D_{2h}^{16})$ | 4 |
| $\text{Na}_3\text{AsO}_4\beta$ | » | $7,05 \pm 0,01$ | $11,97 \pm 0,01$ | $5,57 \pm 0,01$ | » | » |
| $\text{Na}_3\text{VO}_4\beta$ | » | $7,04 \pm 0,02$ | $12,10 \pm 0,03$ | $5,57 \pm 0,02$ | » | » |
| $\text{Na}_3\text{CrO}_4\beta$ | » | $7,04 \pm 0,02$ | $12,04 \pm 0,03$ | $5,53 \pm 0,02$ | » | » |
| $\text{Na}_3\text{MnO}_4\beta$ | » | $7,02 \pm 0,02$ | $12,01 \pm 0,03$ | $5,50 \pm 0,02$ | » | » |

La figure 2 donne la projection sur le plan xOy de la maille des phases $\text{Na}_3\text{XO}_4\beta$. Les tétraèdres $[\text{NaO}_4]$ sont groupés par trois dans la direction $[100]$, formant ainsi des motifs $[\text{Na}_3\text{O}_8]$ tels que chaque oxygène est entouré par trois Na et un élément X. La seconde règle de Pauling est alors respectée, la charge de chaque oxygène étant bien égale à la somme des charges des cations environnants.

I.2.2.2. Les phases $\text{K}_3\text{XO}_4\beta$.

Elles ont été indexées sur la base d'une maille quadratique à partir du modèle du peroxyde de chrome (+ V) $\text{K}_3\text{Cr}(\text{O}_2)_4$ (tableau IV) [14]. Dans

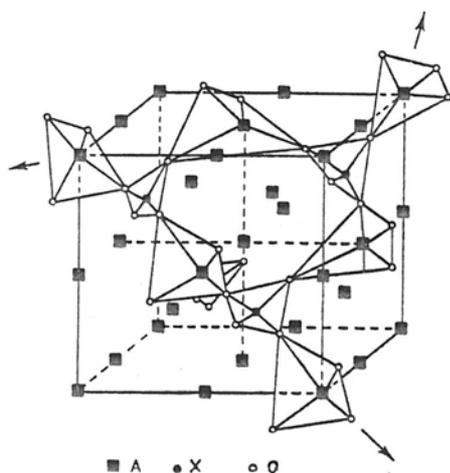


Fig. 1.

Fig. 1. — Structure des phases A₃XO₄γ (A = Na, K; X = V, Cr, Mn).

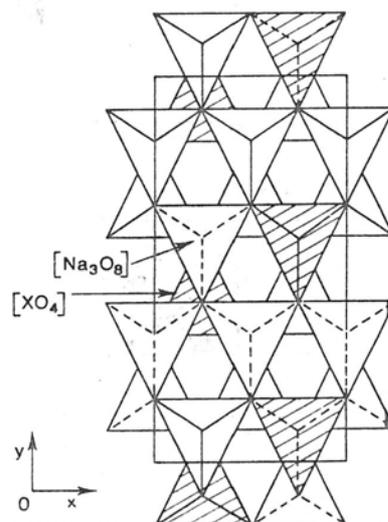


Fig. 2.

Fig. 2. — Structure des phases Na₃XO₄β (X = V, Cr, Mn) en projection sur le plan (001).

TABLEAU IV

| | Symétrie | Paramètres (Å) | Groupe d'espace | Z |
|---|----------|--|--|---|
| K ₃ Cr(O ₂) ₄ | quadr. | $\begin{cases} a = 6,703 \pm 0,003 \\ c = 7,632 \pm 0,003 \end{cases}$ | I $\bar{4}2m$ (D _{2d} ¹¹) | 2 |
| K ₃ VO ₄ β | » | $\begin{cases} a = 5,93 \pm 0,01 \\ c = 8,11 \pm 0,02 \end{cases}$ | » | » |
| K ₃ CrO ₄ β | » | $\begin{cases} a = 5,91 \pm 0,01 \\ c = 8,10 \pm 0,02 \end{cases}$ | » | » |
| K ₃ MnO ₄ β | » | $\begin{cases} a = 5,90 \pm 0,01 \\ c = 8,01 \pm 0,02 \end{cases}$ | » | » |

le réseau de ce dernier chaque atome de chrome est entouré par quatre anions peroxyde O₂²⁻, les ions potassium occupant d'autres sites tétraédriques plus volumineux (fig. 3). Nous avons supposé que dans la structure des phases K₃XO₄β les atomes O viennent occuper les centres de gravité des groupements peroxyde. A partir des positions ainsi définies et du groupe d'espace I $\bar{4}2m$ un calcul permet de comparer les intensités théoriques obtenues pour K₃VO₄β aux intensités mesurées [15]; les résultats, en bon accord, confirment l'hypothèse envisagée.

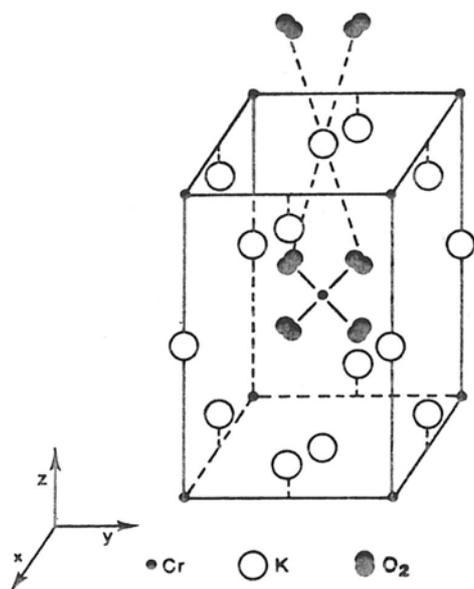


Fig. 3.

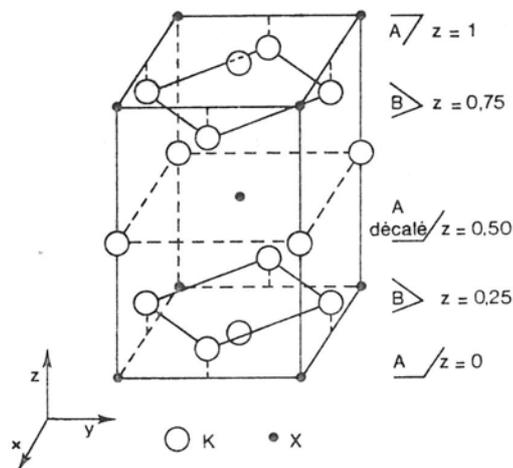


Fig. 4.

Fig 3. — Vue en perspective de la maille élémentaire de $K_3Cr(O_2)_4$ faisant apparaître l'environnement du chrome et du potassium.

Fig. 4. — Maille élémentaire des phases $K_3XO_4\beta$ ($X = V, Cr, Mn$) (seuls les cations ont été représentés).

La maille des phases $K_3XO_4\beta$ peut alors se décrire comme une suite de couches cationiques A et B parallèles à des plans (001), comportant respectivement à la cote $Z = 0$: 1 Cr et 1 K, à la cote $Z = 0,25$: 2 K, séquence ABAB. Les positions atomiques dans chaque couche A ou B se déduisent des positions homologues des couches immédiatement voisines à l'aide d'une translation $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ (fig. 4).

I.2.3. FILIATION STRUCTURALE DES PHASES $K_3XO_4\beta$ ET $K_3XO_4\gamma$

Le passage de la structure β à γ peut se décrire comme suit : la figure 5 représente sur le plan xOy la projection de deux mailles quadratiques adjacentes de $K_3XO_4\beta$ dont les cotes atomiques ont subi parallèlement à Oz , un déplacement $\Delta z = 0,25$. Une rotation des tétraèdres oxygénés de 45° autour de l'axe \vec{c} , fait apparaître la projection de $K_3XO_4\gamma$ sur le plan xOy (fig. 6). Le déplacement des atomes O entraîne effectivement l'apparition de sites de coordination 12 pour 2 atomes K sur 3. L'un de ces sites a été tracé à titre d'exemple.

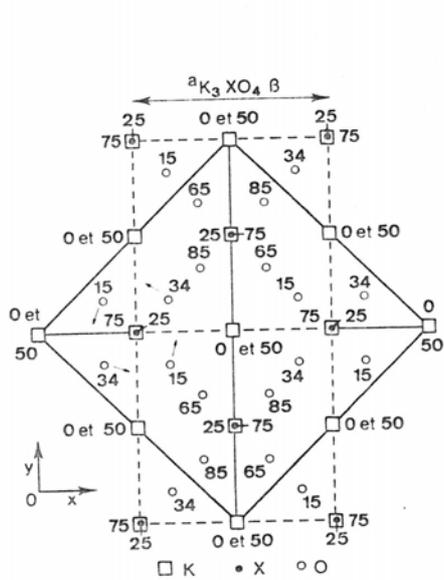


Fig. 5.

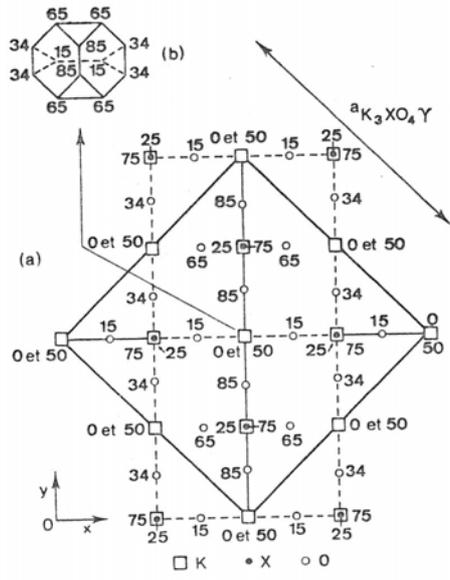


Fig. 6.

Fig. 5. — Projection de deux mailles élémentaires adjacentes de la phase $K_3XO_4\beta$ ($X = V, Cr, Mn$) sur le plan xOy .

Fig. 6. — a) Projection sur le plan xOy de la maille de la phase $K_3XO_4\gamma$ ($X = V, Cr, Mn$),
b) Environnement du potassium (50) dans la phase $K_3XO_4\gamma$.

I.3. Caractérisation magnétique.

Les figures 7 et 8 représentent la variation thermique de χ_m^{-1} des phases

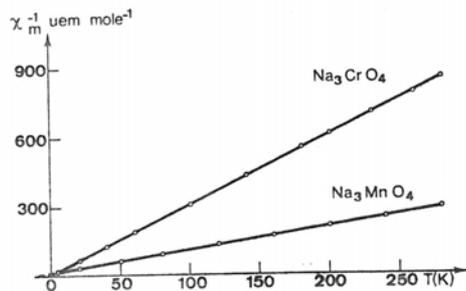


Fig. 7.

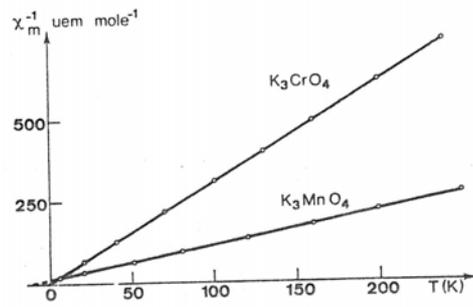


Fig. 8.

Fig. 7. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de Na_3CrO_4 et Na_3MnO_4 .

Fig. 8. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de K_3CrO_4 et K_3MnO_4 .

Na_3CrO_4 , Na_3MnO_4 , K_3CrO_4 et K_3MnO_4 . Les courbes révèlent un comportement paramagnétique dans le domaine de température étudié. Les moments magnétiques effectifs s'écartent peu des valeurs calculées en l'absence de contribution orbitale (tableaux V et VI).

Le degré d'oxydation + V est ainsi confirmé pour chrome et manganèse, l'absence de contribution orbitale pouvant se justifier par l'environnement tétraédrique de l'élément de transition.

TABLEAU V

| | C_{mes} | $p_{\text{eff}}(\mu_B)$ | $p_{\text{théor}}(\mu_B)$ | θ_p |
|---------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|------------|
| Na_3CrO_4 | 0,34 | 1,65 | 1,73 | — 2 K |
| Na_3MnO_4 | 0,99 | 2,81 | 2,83 | — 10 K |

TABLEAU VI

| | C_{mes} | $p_{\text{eff}}(\mu_B)$ | $p_{\text{théor}}(\mu_B)$ | θ_p |
|--------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|------------|
| K_3CrO_4 | 0,34 | 1,65 | 1,73 | — 2 K |
| K_3MnO_4 | 0,98 | 2,80 | 2,83 | — 12 K |

II. — LES COMPOSÉS ABXO_4 (A = Na, K; B = Sr, Ba; X = V, Cr, Mn)

II.1. Méthode de synthèse.

Le tableau VII résume les modes d'obtention de ces composés.

TABLEAU VII

Synthèse des composés ABXO_4 (A = Na, K; B = Sr, Ba; X = V, Cr, Mn)

- ① ABVO_4 : $\text{AVO}_3 + \text{BO} \xrightarrow[15 \text{ h, } 600^\circ \text{ C}]{} \text{ABVO}_4$ (A = Na, K ; B = Sr, Ba)
- ② ABCrO_4 : $\alpha) 2 \text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cr}^{5+}$
 $\beta) \text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{4+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{5+}$
 $\alpha) 3 \text{A}_2\text{CrO}_4 + \text{BCrO}_4 + 5 \text{BO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow[15 \text{ h, } 500^\circ \text{ C}]{} 6 \text{ABCrO}_4$ (A = Na, K ;
B = Sr, Ba)
 $\beta) \text{A}_2\text{CrO}_4 + \text{B}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow[48 \text{ h, } 650^\circ \text{ C}]{} 2 \text{ABCrO}_4$ (A = Na, K ; B = Sr, Ba)
- ③ ABMnO_4 ; $\text{Mn}^{6+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow 2 \text{Mn}^{5+}$
 $4 \text{BaCO}_3 + 4 \text{MnO}_2 + 4 \text{NaOH} + \text{O}_2 \xrightarrow[15 \text{ h, } 500^\circ \text{ C}]{} 4 \text{NaBaMnO}_4$
 $+ 4 \text{CO}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
 $\text{K}_3\text{MnO}_4 + 2 \text{BO} + \text{MnO}_2 \xrightarrow[15 \text{ h, } 400^\circ \text{ C}]{} 2 \text{KBMnO}_4$
(B = Sr, Ba)

Les orthovanadates $ABVO_4$ s'obtiennent par une méthode inédite : action du métavanadate AVO_3 sur l'oxyde alcalino-terreux BO en tube scellé d'or.

Les composés du chrome + V sont préparés suivant deux processus reposant sur les mécanismes d'oxydo-réduction α et β .

L'obtention des composés du manganèse V est plus délicate. $NaBaMnO_4$ est obtenu par action de la soude en excès sur un mélange équimolaire de MnO_2 et de $BaCO_3$. En revanche, les composés $KBMnO_4$ sont préparés à partir d'un mélange de K_2MnO_4 , d'oxyde alcalino-terreux BO ($B = Sr, Ba$) et de MnO_2 en proportions stœchiométriques.

Quelles que soient les conditions expérimentales le composé $NaSrMnO_4$ n'a pas pu être isolé.

Toutes les phases $ABXO_4$ sont hygroscopiques — vanadates, blanc — chromates + V et manganates + V, vert foncé.

II.2. Étude cristallographique.

Les phases $ABXO_4$ ont des structures dérivant de la forme basse température du sulfate de potassium : $K_2SO_4\beta$. Elles sont liées toutefois à la taille des ions A^+ et B^{2+} , donnant trois cas :

1) les ions A^+ et B^{2+} sont de taille très différente (Na^+ et Ba^{2+}). Il en résulte un ordre cationique avec doublement du paramètre a de la maille de $K_2SO_4\beta$;

2) les ions A^+ et B^{2+} sont de taille voisine (K^+ et Sr^{2+} ou Ba^{2+}). La structure est celle de $K_2SO_4\beta$;

3) les composés $NaSrXO_4$ ($X = V, Cr$) ont plusieurs variétés allotropiques isotypes de $K_2SO_4\beta$ déformé ou non.

II.2.1. LES PHASES $NaBaXO_4$

La différence de taille entre les ions Na^+ et Ba^{2+} entraîne un doublement du paramètre a par rapport à celui de $K_2SO_4\beta$ (tableau VIII). On peut en déduire une distribution ordonnée des ions Na^+ et Ba^{2+} dans la direction Ox .

TABLEAU VIII

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Groupe d'espace | Z | d_{calc} | $d_{obs} \pm 0,02$ |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|---|------------|--------------------|
| $K_2SO_4\beta$ | $7,485 \pm 0,01$ | $5,726 \pm 0,01$ | $10,067 \pm 0,02$ | $Pnma(D_{2h}^{16})$ | 4 | 2,68 | 2,67 |
| $NaBaVO_4$ | $14,66 \pm 0,04$ | $5,81 \pm 0,01$ | $10,03 \pm 0,02$ | $P2_1/m(C_{2h}^2)$ | 8 | 4,28 | 4,27 |
| $NaBaCrO_4$ | $14,72 \pm 0,04$ | $5,80 \pm 0,01$ | $10,04 \pm 0,02$ | » | » | 4,29 | 4,34 |
| $NaBaMnO_4$ | $14,79 \pm 0,04$ | $5,77 \pm 0,01$ | $9,96 \pm 0,02$ | » | » | 4,39 | 4,37 |

Il a été montré que le réseau de $K_2SO_4\beta$ pouvait se décrire comme constitué de deux sortes de files, (A) et (B), se développant dans le plan xOz

parallèlement à l'axe Ox (fig. 9) [16, 17]. La file (A) comprend alternativement des atomes de potassium K_1 en coordination 10 et des groupements $[SO_4]$, la file (B) ne comporte que des atomes de potassium K_2 entourés de 9 oxygènes.

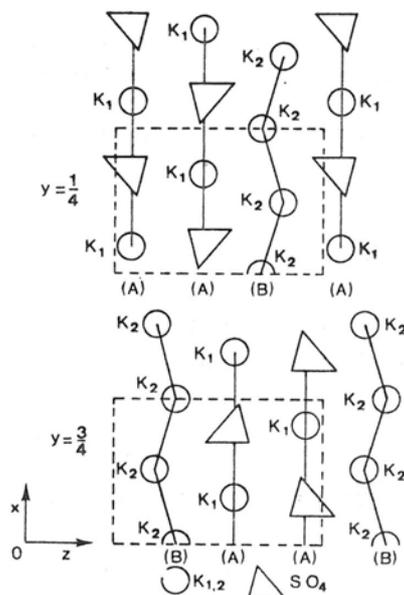


Fig. 9. — Projection de la maille de $K_2SO_4\beta$ sur le plan xOz .

A la cote $y = \frac{1}{4}$ la séquence est (A) (A) (B) (A), à la cote $y = \frac{3}{4}$ elle devient (B) (A) (A) (B).

Le passage de la structure de $K_2SO_4\beta$ à celle des phases $NaBaXO_4$ résulte du remplacement des atomes K par les atomes Na et Ba, le groupement $[XO_4]$ se substituant au groupement $[SO_4]$. Nous avons tenté de préciser cette hypothèse par le calcul en déterminant la position des atomes de sodium et de baryum au sein des files (A) et (B) [19].

Un calcul des intensités des raies X effectué pour tous les cas possibles montre que la distribution la plus vraisemblable correspond à celle des figures 10a et 10b, c'est-à-dire à la présence alternée de Na et de Ba dans chacune des files (A) et (B).

II.2.2. LES PHASES $KBXO_4$ (B = Sr, Ba)

Ces phases sont isotopes de $K_2SO_4\beta$ (tableau IX).

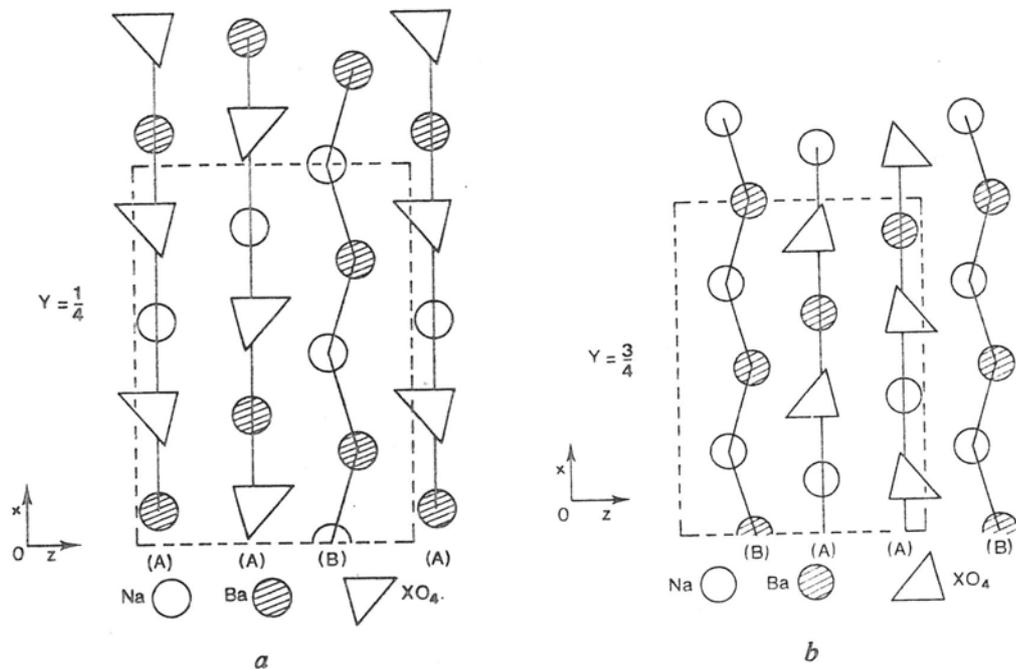


Fig. 10. — *a*) Projection de la maille des phases NaBaXO_4
 ($X = \text{V, Cr, Mn}$) sur le plan xOz (cote $y = \frac{1}{4}$).
b) Projection de la maille des phases NaBaXO_4
 ($X = \text{V, Cr, Mn}$) sur le plan xOz (cote $y = \frac{3}{4}$).

TABLEAU IX

| | $a \pm 0,02 \text{ \AA}$ | $b \pm 0,02 \text{ \AA}$ | $c \pm 0,02 \text{ \AA}$ | Groupe d'espace | Z | d_{calc} | $d_{\text{obs}} \pm 0,02$ |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---|-------------------|---------------------------|
| KSrVO_4 | 7,41 | 5,81 | 9,98 | $\text{Pnma}(D_{2h}^{16})$ | 4 | 3,74 | 3,70 |
| KSrMnO_4 | 7,37 | 5,76 | 9,88 | » | » | — | — |
| KSrCrO_4 | 7,38 | 5,75 | 9,89 | » | » | — | — |
| KBaVO_4 | 7,71 | 5,86 | 10,31 | » | » | 4,15 | 4,11 |
| KBaCrO_4 | 7,72 | 5,83 | 10,27 | » | » | — | — |
| KBaMnO_4 | 7,73 | 5,81 | 10,24 | » | » | — | — |

La maille élémentaire se déduit de celle de $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ par remplacement des groupements $[\text{SO}_4]$ par les groupements $[\text{XO}_4]$, le potassium et l'élément alcalino-terreux occupant les sites de coordinence 9 et 10 (fig. 11).

Un calcul d'intensités théoriques montre que pour KBaVO_4 , K et Ba se répartissent statistiquement dans les sites K_1 ou K_2 . Ce résultat s'explique sans aucun doute par la proximité de leurs rayons ioniques.

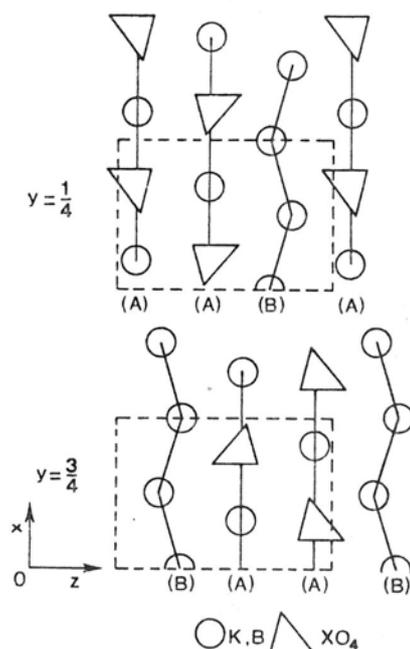


Fig. 11. — Projection de la maille élémentaire des phases KBXO_4 ($\text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) sur le plan $x\text{Oz}$.

II.2.3. LES PHASES NaSrXO_4 ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}$)

Elles ont plusieurs formes allotropiques [18]. Le tableau X rappelle les divers types structuraux mis en évidence.

TABLEAU X

| | Symétrie | Type structural |
|--|----------|--------------------------------|
| NaSrXO_4 m ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}$) | monocl. | $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\beta$ |
| NaSrXO_4 o ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}$) | orthorh. | $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ |
| NaSrVO_4 h | hex. | KNaSO_4 |

La figure 12 représente la projection de la structure de NaSrXO_4 m sur le plan $y\text{Oz}$. La structure, de type $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\beta$, qui est une déformation du type $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$, est constituée de files (A) et (B) se développant dans le plan $y\text{Oz}$ parallèlement à Ox . Les files (A) comprennent une succession régulière de tétraèdres $[\text{XO}_4]$ et d'atomes de strontium ou de sodium, les files (B) ne comportent que les cations Na^+ ou Sr^{2+} . Les phénomènes d'orientation préférentielle ne nous ont pas permis de préciser la distribution cationique dans les deux types de site possibles pour le sodium et le strontium.

Par élévation de température la variété monoclinique m donne, à 540°C , une variété orthorhombique o de type $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$. Les files (A) et (B) sont

conservées, la transformation résulte d'une légère rotation des tétraèdres XO_4 (fig. 13). On est en présence d'une transformation « displacive » au sens de Buerger [20].

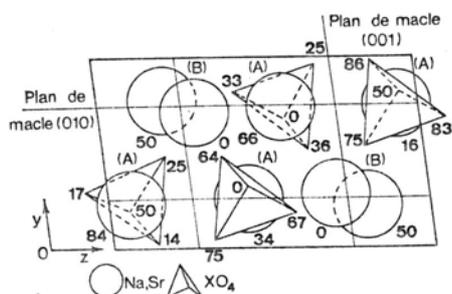


Fig. 12.

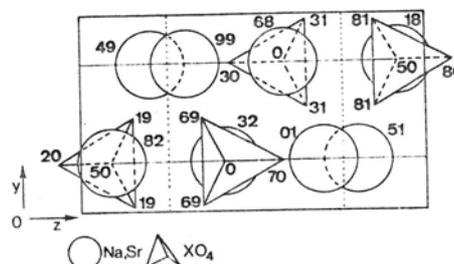


Fig. 13.

Fig. 12. — Structure de $NaSrXO_4 m$ ($X = V, Cr$)
(les cotes sont multipliées par 100).

Fig. 13. — Structure de $NaSrXO_4 o$ ($X = V, Cr$)
(les cotes sont multipliées par 100).

La transformation $m \rightleftharpoons o$ est réversible et très rapide : la variété « ouverte » o donne une variété m et son image m' plus compactes (fig. 14). Les variétés m et m' se déduisent par réflexion des plans de mâcles possibles, ceux-ci parallèles aux plans (010) et (001) se situant respectivement au niveau du miroir et du plan de glissement simple de la variété orthorhombique.

La variété orthorhombique $NaSrVO_4 o$ se transforme à $820^\circ C$ en variété hexagonale h du type aphtitalite (fig. 15) [19]. Cette transformation, qui est réversible, entraîne simplement un alignement des atomes au sein des files (A) et (B).

II.3. Caractérisation magnétique.

Par mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse se manifeste dans les phases $ABXO_4$ que nous avons préparées.

Dans tous les cas les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ suivent les lois de Curie et de Curie-Weiss. Les valeurs observées des moments effectifs sont en bon accord avec celles calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin pour un état $d^1(Cr^{+5})$ ou $d^2(Mn^{+5})$ (tableaux XI et XII).

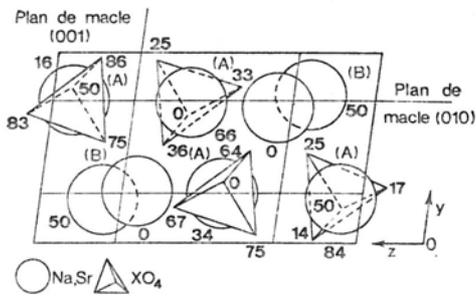


Fig. 14.

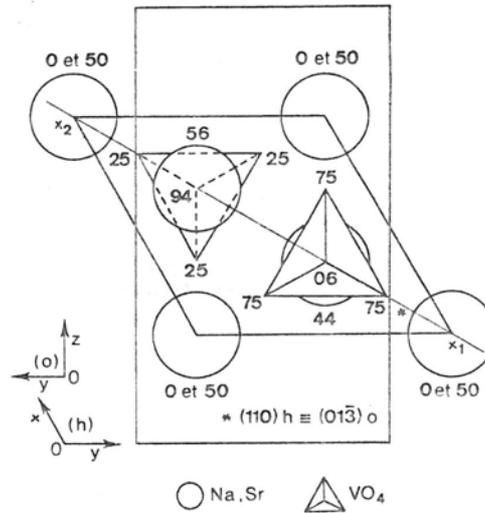


Fig. 15.

Fig. 14. — Structure de $\text{NaSrXO}_4 m'$ ($X = \text{V, Cr}$)
(les cotes sont multipliées par 100).

Fig. 15. — NaSrVO_4 de type aphantalite (les cotes sont multipliées par 100).

TABLEAU XI

| | C_{mes} | $p_{\text{eff}}(\mu_B)$ | $p_{\text{théor}}(\mu_B)$ | θ_p |
|-----------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|------------|
| NaSrCrO_4 | 0,365 | 1,71 | 1,73 | — |
| $\text{NaBaCrO}_4 \ddagger$ | 0,355 | 1,69 | 1,73 | — 4 K |
| NaBaMnO_4 | 0,98 | 2,80 | 2,83 | — 9 K |

TABLEAU XII

| | C_{mes} | $p_{\text{eff}}(\mu_B)$ | $p_{\text{théor}}(\mu_B)$ | θ_p |
|-------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|------------|
| KSrCrO_4 | 0,36 | 1,70 | 1,73 | — 10 K |
| KSrMnO_4 | 0,99 | 2,82 | 2,83 | — 10 K |
| KBaCrO_4 | 0,355 | 1,69 | 1,73 | — 2 K |
| KBaMnO_4 | 0,99 | 2,82 | 2,83 | — 6 K |

III. — CONCLUSIONS

Des modes de synthèse basés sur la réactivité des oxydes alcalins Na_2O et K_2O nous ont permis de stabiliser le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse dans deux séries de composés : A_3XO_4 ($A = \text{Na, K}$; $X = \text{Cr, Mn}$) et ABXO_4 ($A = \text{Na, K}$; $B = \text{Sr, Ba}$; $X = \text{Cr, Mn}$).

Toutes les phases obtenues sont isotypes des orthovanadates correspondants. L'élément de transition, chrome ou manganèse, est toujours caractérisé par un environnement tétraédrique oxygéné.

Le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse a été confirmé par mesures magnétiques. L'absence d'une contribution orbitale au moment magnétique est parfaitement compatible avec l'environnement tétraédrique observé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. KLEMM, *Angew. Chem.*, t. 16, 1954, p. 469.
- [2] E. BANKS et K. L. JAUNARAJA, *Inorg. Chem.*, t. 4, 1965, p. 78.
- [3] W. JOHNSON, *Min. Mag.*, London, t. 32, 1960, p. 408.
- [4] G. BUISSON, F. BERTAUT et M. MARESCHAL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 271, 1964, p. 259.
- [5] H. SCHWARZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 322, 1963, p. 1; t. 322, 1963, p. 15; t. 322, 1963, p. 129; t. 322, 1963, p. 137; t. 322, 1963, p. 275.
- [6] R. SCHOLDER, *Angew. Chem.*, t. 9, 1953, p. 240; t. 16, 1954, p. 461; t. 19, 1958, p. 583.
- [7] R. SCHOLDER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 4, 1965, p. 1112.
- [8] R. SCHOLDER, F. SCHOWCHOW et H. SCHWARZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 363, 1968, p. 10.
- [9] R. SCHOLDER et H. SUCHY, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 308, 1961, p. 295.
- [10] R. SCHOLDER et H. SCHWARZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 326, 1963, p. 1.
- [11] G. LE FLEM et R. OLAZCUAGA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 7, 1968, p. 2769.
- [12] M. PALAZZI, F. REMY et H. GUÉRIN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 272, 1971, p. 1127.
- [13] F. BARTH et E. POSNJAK, *Z. Krist.*, t. 81, 1930, p. 376.
- [14] R. STOMBERG et C. BROSSET, *Acta Chem. Scand.*, t. 14, 1960, p. 441; t. 17, 1963, p. 563.
- [15] K. YVON, W. JEITSCHKO et E. PARTHE, A fortan IV program for the intensity calculation of powder patterns, Univ. of Pennsylvania, 1969.
- [16] M. T. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, t. 62, 1952, p. 925.
- [17] G. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 5, 1966, p. 188; t. 1, 1968, p. 105.
- [18] S. DRAI, R. OLAZCUAGA et G. LE FLEM, *J. Sol. State Chem.*, t. 10, 1974, p. 95.
- [19] R. OLAZCUAGA, Thèse d'État, Université de Bordeaux I, 1974.
- [20] M. BUERGER, *Phase transitions in Solids*, édité par K. Smoluchowski, J. E. Mayer et W. A. Weyl, New York, t. 183, 1951.