



**HAL**  
open science

## Preparation et etude de chromates d'aluminium appartenant au systeme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$

Yannick Cudennec, A. Bonnin

### ► To cite this version:

Yannick Cudennec, A. Bonnin. Preparation et etude de chromates d'aluminium appartenant au systeme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1974, 36 (2), pp.273-282. <10.1016/0022-1902(74)80007-2>. <hal-03002830>

**HAL Id: hal-03002830**

**<https://hal.science/hal-03002830v1>**

Submitted on 12 Nov 2020

**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.



HAL Authorization

PREPARATION ET ETUDE DE CHROMATES D'ALUMINIUM  
APPARTENANT AU SYSTEME TERNAIRE  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Y. CUDENNEC et A. BONNIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Département de Chimie et de Métallurgie de l'I.N.S.A., 35 031. Rennes Cedex, France

(Received 23 March 1972)

[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80007-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80007-2)

**Résumé** - Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a été étudié de  $110^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ . Les diagrammes d'équilibre de  $110^\circ\text{C}$  et de  $150^\circ\text{C}$  ont été déterminés partiellement. Quatre phases solides originales ont été mises en évidence: deux hydroxychromates hydratés  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  et un chromate bichromate d'aluminium hydraté existant sous deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$ :  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Une étude cristallographique thermogravimétrique et spectrophotométrique i.r. a été effectuée pour chacun des composés.

Les résultats obtenus sont discutés et comparés à ceux observés pour les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Abstract** - The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  system is investigated over the temperature range from  $110^\circ\text{C}$  to  $150^\circ\text{C}$ . The  $110^\circ\text{C}$  and  $150^\circ\text{C}$  isotherms are partly determined. Four new solid phases are synthesized; two aluminium hydroxychromates:  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  and an hydrated aluminium chromate bichromate which occurs in two crystalline forms:  $\alpha$  and  $\beta$ :  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . A crystallographic, thermogravimetric and i.r. spectrophotometric study is carried out for each compound.

The results obtained are discussed and compared with those observed for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  systems.

## INTRODUCTION

Dans le passé de nombreux auteurs Mauss [1], Fairie [2], Eliot et Storer [3], Schulze [4], Groger [5] ont tenté de préparer des chromates d'aluminium. La méthode commune à tous ces travaux consiste à dissoudre, à température ordinaire, un gel d'alumine hydratée fraîchement préparé dans une solution d'acide chromique, puis à évaporer à sec la liqueur obtenue, ou à lui ajouter un chromate alcalin, de manière à précipiter d'éventuels chromates d'aluminium. En se fondant sur la seule analyse chimique, ces divers auteurs annoncent la mise en évidence de plusieurs composés mais l'identité, voire l'existence de ces chromates d'aluminium reste très incertaine. Moissan [6] en effet estime que parmi toutes ces substances, seul le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$  mérite d'être cité

et pourtant l'existence de ce même composé est contestée par Groger [5]. Des travaux plus récents traitent de la préparation des chromates d'aluminium; Orlow [7] tente de préparer, mais sans succès, de tels composés à partir de solutions de sulfate d'aluminium et de chromate de sodium.

Calcagni [8] reprend les travaux anciens cités plus haut et pense de la même manière obtenir un bichromate basique d'aluminium qu'il représente par la formule  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Briggs [9] utilise comme produit de départ une solution de chlorure d'aluminium et de chromate de sodium. Le précipité que laisse déposer cette solution portée à  $100^\circ\text{C}$  est chauffé ensuite en tube scellé à  $200^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{CrO}_3$  et d'eau. Cet auteur obtient ainsi une poudre jaune pâle à laquelle, au regard de l'analyse chimique il attribue la formule  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ .

Enfin plus récemment Raychoudhury [10] procède par double décomposition entre  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  en présence d'une faible quantité d'eau glacée. La solution obtenue concentrée à basse température laisse déposer selon cet auteur, des cristaux de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'ensemble des essais que nous avons effectués nous permet de mettre en doute l'existence des chromates d'aluminium antérieurement signalés.

A basse température en effet, même lorsque les temps de réaction sont sensiblement prolongés, les systèmes réalisés à l'aide d'acide chromique et de gel d'alumine hydraté ne conduisent qu'à des mélanges amorphes : c'est pourquoi, comme nous le verrons plus loin, nous n'avons pour l'instant étudié ce système ternaire qu'à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ .

Les expériences de Briggs conduisent à des mélanges de chlorochromates d'aluminium et la poudre jaune pâle qu'il obtient est selon nous un mélange d'alumine et de chlorochromates d'aluminium.

Quant au solide obtenu par Raychoudhury, s'il s'agit bien d'une substance cristallisée, il semble que la formule  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ne soit pas correcte. Le résultat annoncé par cet auteur implique que ce composé soit à solubilité congruente, or tous les chromates d'aluminium et de fer (14) connus à ce jour sont à solubilité non congruente. L'exploration du système  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  à basse température, l'aide de produits de départ différents, est actuellement en cours et les premiers résultats confirment notre point de vue. Cette étude fera l'objet d'un prochain mémoire.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### *Techniques préparatives*

La préparation de ces composés ne peut être envisagée par voie sèche; ce type de réactions impose, en effet, des températures auxquelles ces composés ne sont plus stables. Aussi avons-nous choisi d'opérer dans l'eau, sous pression; comme produits de départ nous avons utilisé le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$ , très soluble dans l'eau et de l'hydroxyde d'aluminium préparé suivant un protocole très strict. Tous les composés préparés appartiennent donc au système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$ .

L'hydroxyde d'aluminium a été obtenu par précipitation d'une solution de nitrate d'aluminium à l'aide d'une solution de soude. Il est possible d'opérer de deux manières différentes: (i) soit d'ajouter au sel d'aluminium une solution de soude jusqu'à pH 9 pour éviter la formation de nitrates basiques d'aluminium qui coprécipitent avec l'hydroxyde; (ii) soit de verser la solution de nitrate d'aluminium dans une quantité calculée de soude. L'hydroxyde se présente sous forme d'un gel très riche en eau dont une fraction importante est éliminée par un refroidissement à  $-15^\circ\text{C}$  suivi d'un réchauffement à la température ambiante. Après lavage et essorage cet hydroxyde d'aluminium est séché sous vide à  $25^\circ\text{C}$ , en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

L'hydroxyde d'aluminium ainsi préparé est exempt de nitrate de sodium et ne contient que très peu d'ions carbonates. Son taux d'alumine est déterminé par un dosage direct de l'aluminium. Après quelques essais préliminaires, deux températures d'étude ont été retenues:  $110^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Au-dessous de  $110^\circ\text{C}$ , en raison de la faible réactivité de l'alumine hydratée utilisée, il ne semble pas

que l'on puisse aboutir à un état d'équilibre quel que soit le temps de réaction. Au-dessus de 150 °C le milieu est le siège de réactions parasites d'oxydoréduction dont l'importance ne peut plus être négligée. Les mélanges correspondant aux divers essais ont une masse généralement comprise entre 20 et 30 g. Nous avons toujours veillé à leur bonne homogénéisation, notamment pour les systèmes pauvres en eau. Ils sont placés en tubes scellés de verre et portés à 110 ou 150 °C pendant une durée jamais inférieure à 3 semaines. Pour des systèmes à faible teneur en eau, ce temps de réaction a même été prolongé jusqu'à plusieurs mois. Au terme de la réaction, les tubes sont refroidis rapidement sous un courant d'eau puis dans l'azote liquide pour figer l'état du système. La solution en équilibre est souvent si visqueuse qu'il est nécessaire de diluer le milieu réactionnel pour isoler la phase solide. Cette dilution n'a pas toujours été réalisée par addition d'eau, qui détruit certains des composés obtenus, mais par addition d'acétone.

### *Techniques analytiques*

Les analyses chimiques des solides comme des solutions saturées ont été effectuées de la manière suivante: les taux de chromate ont été déterminés par oxydoréduction l'aide d'une solution de sel de Mohr ; l'aluminium a été dosé par colorimétrie du complexe rouge groseille d'alizarine sulfonate de calcium et d'aluminium[11]. Cette dernière méthode de dosage assure une précision au moins égale à 1%.

Les isothermes de 110 et 150 °C ont été tracées à partir des analyses chimiques des diverses solutions saturées. Cependant, dans la région pauvre en eau de ce diagramme, ces solutions sont trop visqueuses pour être isolées, leur composition a alors été estimée en se fondant sur les résultats des très nombreux essais effectués. Nous estimons que la marge d'erreur dans laquelle se situe la composition des solutions bisaturées est inférieure  $\pm 1\%$ .

L'étude des monocristaux des diverses phases préparées a été effectuée à l'aide des techniques habituelles : clichés de Laue, de Weissenberg et de Buerger. Ces clichés ont été réalisés à l'aide de la radiation  $K\alpha$  du molybdène; ils ont permis de déterminer le groupe spatial et les paramètres des mailles cristallines. Les diagrammes de poudre ont été réalisés à l'aide du rayonnement  $K\alpha$  du chrome. Les masses volumiques ont été déterminées dans le bromobenzène suivant la méthode de la poussée d'Archimède.

Les études thermogravimétriques ont été effectuées soit à l'aide d'une thermobalance soit à température constante. Dans ce dernier cas nous avons utilisé des masses d'échantillon relativement importantes de manière à bénéficier d'une plus grande précision. Les produits de dégradation ont toujours été refroidis en atmosphère sèche.

La préparation des échantillons nécessaires à l'étude infrarouge s'est faite de la manière suivante: le composé, finement broyé, est mis en suspension dans une huile de paraffine très pure et est ensuite placé entre deux lames de bromure de potassium. Pour les composés hygroscopiques l'échantillonnage a été réalisé en boîte sèche.

## **RESULTATS**

### *Les diverses phases solides*

De l'ensemble des analyses chimiques et radiocristallographiques, il ressort que l'étude de ce système à 110 °C et 150 °C a permis la mise en évidence de 4 phases solides originales. Il s'agit de deux hydroxychromates de formule:  $Al_2(OH)_4CrO_4 \cdot 1H_2O$  et  $Al(OH)CrO_4 \cdot 1H_2O$  et deux phases que nous avons appelées  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont deux variétés allotropiques d'un sel d'aluminium de formule:  $Al_2(CrO_4)_2Cr_2O_7 \cdot 3H_2O$ .

$Al_2(OH)_4CrO_4 \cdot 1H_2O$  se présente sous forme d'une poudre jaune d'or qu'il est parfois difficile d'isoler tant elle est fine. Ce composé apparaît dans un large domaine de concentrations et pour des températures comprises entre 80 et 180 °C. Un mélange constitué de 14%  $Al_2O_3$ , 38%  $CrO_3$  et 48%

H<sub>2</sub>O porté à 110°C pendant 3 semaines laisse déposer un abondant précipité de Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub>.1H<sub>2</sub>O qui est facilement récupérable par filtration, puis séchage à l'acétone.

Al(OH)CrO<sub>4</sub>.1H<sub>2</sub>O apparaît dans un domaine de compositions très étroit et pour des températures comprises entre 130 et 160 °C. Il se présente sous forme d'un feutrage d'aiguilles très fines de couleur jaune claire. Un système constitué de 14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 66% CrO<sub>3</sub> et 20% H<sub>2</sub>O, chauffé à 150 °C pendant 2 mois permet d'obtenir une quantité importante de Al(OH)CrO<sub>4</sub>.1H<sub>2</sub>O bien cristallisé.

Les deux phases solides α et β sont obtenues à 110 °C et 150 °C dans un domaine relativement étroit. La variété α se présente sous forme d'aiguilles rouges tandis que la forme β cristallise en plaquettes rectangulaires dont le plus grand côté peut atteindre 3 à 4/10 de mm.

A 110 °C, la phase α est obtenue au bout de 3 mois à partir d'un système constitué par 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 76% CrO<sub>3</sub> et 14% H<sub>2</sub>O. Un système contenant 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 68% CrO<sub>3</sub> et 20% H<sub>2</sub>O conduit dans les mêmes conditions à la phase β. La récupération de ces deux phases revêt quelques difficultés car elles sont toutes deux hygroscopiques. Les mélanges au sein desquels elles prennent naissance sont extrêmement visqueux à température ambiante, c'est pourquoi afin d'isoler ces phases, elles ont été diluées à l'aide d'acétone préalablement desséché sur CaCl<sub>2</sub> anhydre.

Les résultats de l'analyse chimique de ces divers chromates d'aluminium sont rassemblés au *Tableau 1* où les pourcentages expérimentaux sont confrontés aux pourcentages calculés d'après les formules proposées. On remarque que les phases α et β accusent un déficit la fois en chrome et en aluminium, mais que le rapport Cr / Al est toujours trouvé égal à 2. Cet écart de composition s'explique par la forte hygroscopicité de ces phases, il est d'autant plus restreint que la manipulation à l'air de ces composés, est plus réduite.

#### *Le diagramme d'équilibre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O à 110 et 150 °C*

Comme représentation isotherme de ce système ternaire nous avons choisi le triangle isocèle rectangle, le point figuratif de l'eau étant le sommet de l'angle droit. La composition centésimale d'un système quelconque est immédiatement déduite de l'abscisse et de l'ordonnée de son point figuratif; le pourcentage d'eau est obtenu par différence.

Les *Figures 1 et 2* représentent le diagramme d'équilibre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O à 110 et 150 °C ; les points figuratifs des divers essais réalisés ont été portés sur ces schémas. Le *Tableau 2* donne la composition des diverses solutions saturées. La principale différence entre ces deux isothermes provient de l'existence à 150 °C du composé Al(OH)CrO<sub>4</sub>.1H<sub>2</sub>O dont le domaine se développe au détriment de celui de Al<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 3H<sub>2</sub>O. Il ne nous a pas été possible de déterminer la composition des solutions bisaturées à 110 °C et 150 °C en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x H<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub>.1H<sub>2</sub>O. Dans cette région relativement riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O, il semble que l'on n'atteigne pas l'état d'équilibre puisque les essais réalisés mènent à de l'alumine hydratée et à des solutions de composition variables. L'alumine hydratée obtenue est amorphe et retient des quantités importantes d'ions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

La coexistence dans le domaine de Al<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 3H<sub>2</sub>O, de deux variétés allotropiques α et β a été le résultat le plus difficile à admettre lors de l'étude de ce diagramme. Ce domaine, en effet, peut être divisé en trois régions, la première riche en CrO<sub>3</sub> et pauvre en eau où apparaît la variété α pure, la seconde relativement plus riche en eau et en alumine où β est obtenue pure, la dernière, le reste du domaine, étant caractérisée par la présence simultanée de ces deux variétés. Des systèmes situés dans cette dernière région portés pendant 6 mois à 150 °C donnent toujours naissance à ces deux variétés allotropiques. L'état d'équilibre du système n'est donc pas atteint puisque dans une coupe isotherme d'un diagramme ternaire tracé à pression constante, deux solides ne peuvent pas coexister avec une solution de composition variable. L'une de ces variétés est donc métastable, il ne nous a pas été possible de l'identifier.

### Etude cristallographique

Comme le montrent les clichés de LAUE, la maille cristalline de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  est monoclinique. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés ont pour valeur:

$$a = 9,410 \pm 0,003 \text{ \AA}; \quad b = 9,96 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad c = 14,99 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad \beta = 90,9 \pm 0,1^\circ$$

La masse volumique expérimentale  $2,40 \text{ g/cm}^3$  est en bon accord avec celle calculée pour 8 motifs par maille  $2,42$ . Les extinctions systématiques notées sur les clichés de Weissenberg ( $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$ ) et de Buerger ( $0kl$ ) concernent les taches  $h0l$  qui n'existent que pour  $l = 2n$ . Le groupe spatial est donc  $P2/c$  ou  $Pc$ .

La maille de  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  est orthorhombique. Les paramètres affinés ont pour valeur:

$$a = 7,409 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad b = 19,04 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 13,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

La masse volumique mesurée est  $2,44 \text{ g/cm}^3$ , celle calculée de  $2,48 \text{ g/cm}^3$  pour 16 motifs par maille. Les strates  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $3kl$  ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg, la strate  $h0l$  avec une chambre de Buerger. Les règles d'existence observées  $h + k = 2n$  pour  $hkl$  et  $l = 2n$  pour  $00l$  conduisent au groupe spatial  $C222_1$ .

$\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement monoclinique et orthorhombique. Les paramètres affinés ont pour valeur :

$$\text{Pour } \alpha \quad a = 13,30 \pm 0,003 \text{ \AA}; \quad b = 10,48 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 14,32 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad \beta = 158,15 \pm 0,05^\circ$$

$$\text{Pour } \beta \quad a = 16,46 \pm 0,001 \text{ \AA}; \quad b = 27,76 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad c = 12,806 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

Les masses volumiques expérimentales  $2,49 \text{ g/cm}^3$  ( $\alpha$ ) et  $2,55 \text{ g/cm}^3$  ( $\beta$ ), sont en bon accord avec celles calculées pour 2 motifs par maille  $2,48$  ( $\alpha$ ) et 16 motifs  $2,52$  ( $\beta$ ).

L'étude des strates  $hk0$ ,  $hkl$ ,  $hk2$  (Weissenberg) et  $h0l$ ,  $h1l$  (Buerger) de la variété  $\alpha$  ne fait apparaître qu'une loi d'existence  $l = 2n$  pour les taches de la famille  $h0l$ . Le groupe spatial est donc  $P2/c$  ou  $Pc$ .

Pour la variété  $\beta$ , les règles d'existence  $h + k = 2n$  pour  $hkl$  et  $l = 2n$  pour  $h0l$  observées sur les diagrammes de Weissenberg  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  et de Buerger  $h0l$  conduisent au groupe spatial  $Cmcm$  ou  $Cmc2_1$ .

Les diagrammes de poudre de ces quatre phases originales sont consignés dans les *Tableaux 3-6*. Nous n'avons pas affecté d'indices à toutes les distances interréticulaires de la phase  $\beta$ ; l'examen des divers plans réciproques enregistrés montre en effet que ces distances correspondent à un grand nombre de familles de plans, de telle sorte que cette attribution perd toute signification. Seules ont été attribuées les distances correspondant à une seule famille de plans.

### Thermolyse

Les divers composés préparés ont été soumis à la thermolyse. Ce traitement a permis de mettre en évidence l'eau de cristallisation prévue par l'analyse chimique. Les thermogrammes obtenus à l'aide d'une thermobalance, même à faible vitesse de chauffe, sont moins explicites que ceux réalisés à

température constante. Le départ d'eau se produit en effet lentement et il est fréquent que ces chromates commencent à perdre de l'oxygène avant la fin de la déshydratation. Les thermogrammes présentent alors des paliers peu caractéristiques, aussi avons-nous choisi de présenter les résultats obtenus à température constante. La Fig.3 représente la dégradation thermique à température constante des phases  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ . Dans les 2 cas on obtient les composés anhydres correspondants. Le diagramme de poudre de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$  est original (Tableau 7), celui de  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$  n'a pu être observé puisque ce composé est amorphe. Signalons en outre que ce dernier composé est hygroscopique. Pour les 2 variétés  $\alpha$  et  $\beta$ , la dégradation thermique a été effectuée à l'air, à la température constante de 250 °C. Les courbes obtenues présentent un palier à pente faiblement ascendante correspondant à une perte d'eau allant de 3,2 à 3,3 molécules par groupement formulaire (Fig.4). Il est raisonnable d'admettre que ces phases libèrent 3 molécules d'eau, la perte excédentaire devant être attribuée, d'une part à l'hygroscopicité de ces composés, d'autre part à leur fragilité thermique. Ces chromates, en effet, lors de leur dégradation thermique, subissent toujours une réduction partielle avec libération d'oxygène; ce départ d'oxygène explique que le palier n'est pas strictement horizontal.

Les produits issus de la thermolyse des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont tous deux hygroscopiques. Ils ont été manipulés avec le plus grand soin. Leurs diagrammes de poudre sont de qualité médiocre, ce qui ne saurait surprendre étant donné la température de thermolyse. On a pu conclure, cependant, à leur originalité et à leur identité.

Les clichés de Debye-Scherrer, réalisés sur anticathode de chrome, montrent que la pyrolyse à 600°C pendant 24 heures de ces quatre composés conduit à des solutions solides du type :

$\text{Al}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$  de structure corindon. Les paramètres cristallins ont pour valeur:

–  $\text{Al}_{1,33}\text{Cr}_{0,67}\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ ) :  $a = 4,868 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,310 \pm 0,008 \text{ \AA}$

–  $\text{Al Cr O}_3$  ( $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ ) :  $a = 4,895 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,397 \pm 0,008 \text{ \AA}$

–  $\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{1,33}\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  et  $\beta$ ) :  $a = 4,921 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,503 \pm 0,008 \text{ \AA}$

Ces valeurs affinées par la méthode des moindres carrés ne suivent pas la loi de Végard; elles diffèrent de celles observées notamment par Thilo, Jander et Seeman [12] lors de l'étude du système  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$  et correspondent systématiquement à des solutions solides plus riches en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette anomalie est selon nous imputable à la température (600 °C) de préparation de ces phases, très inférieure à celle utilisée (1300 °C) par les autres auteurs. Des pyrolyses effectuées à 1000°C viennent à l'appui de cette hypothèse, puisqu'elles mènent à des solutions solides dont les paramètres cristallins s'écartent moins de ceux attendus au regard de la loi de Végard. Il est possible qu'au sein des solutions solides que nous obtenons, il persiste un ordre à courte distance, responsable de la valeur des paramètres observés.

### *Etude infra-rouge*

Les études d'absorption i.r. relatives à ces composés ont eu un but limité. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux vibrations de l'eau de cristallisation. L'attribution des bandes d'absorption des groupements  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne pourra être effectuée avec certitude qu'après la détermination de la structure de ces composés.

Les diagrammes i.r. des divers chromates d'aluminium préparés ainsi que ceux des phases anhydres obtenues par dégradation thermique, sont reproduits à la Fig. 5.

Les bandes d'absorption observées (Tableau 8) se situent dans 3 régions principales du diagramme: (i) la région allant de 600 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  est caractérisée par la présence de bandes correspondant aux vibrations des groupements  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; (ii) la région allant de 1000 à 1700  $\text{cm}^{-1}$  est le

domaine des vibrations de déformation de l'eau de cristallisation  $\nu_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et du groupement hydroxyle  $\nu$  ( $\text{Al-O-H}$ ); (iii) dans la région allant de 3200 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les vibrations de valence de l'eau de cristallisation  $\nu_1$  et  $\nu_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et du groupement hydroxyle  $\nu$  ( $\text{OH}$ ).

Nous remarquons, principalement, pour les quatre chromates d'aluminium hydratés, la présence d'une bande intense située vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribuée à la vibration de déformation  $\nu_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Pour les phases anhydres correspondantes il ne subsiste de cette bande qu'une très faible absorption imputable à des traces d'eau d'humidité. Rappelons, en effet, que la plupart de ces composés anhydres sont hygroscopiques.

Les vibrations du groupement hydroxyle ne sont évidemment observées que pour les hydroxychromates  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ . Ces bandes ne semblent d'ailleurs pas être altérées par la thermolyse de ces composés. Les résultats des études i.r. sont donc en bon accord avec les formules proposées au regard des études chimiques et cristallographiques.

## DISCUSSION

Les divers composés que nous avons préparés et caractérisés lors de l'étude de ce système ternaire sont soit des hydroxychromates soit des composés d'un type nouveau que nous appelons "chromate bichromate" puisqu'ils se singularisent par la présence simultanée, à l'état solide, des groupements  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Les deux hydroxychromates observés  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$ , ne possèdent pas d'équivalents dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [14]. En effet pour ce premier système on constate bien l'existence de composés du type  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  mais les degrés d'hydratation sont très différents; pour le premier type d'hydroxysulfate  $x$  vaut en effet 5 ou 7 [15,13] alors que pour le second,  $x$  est égal à 5 ou 0 [16,17]. Pour le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4$  a été le seul hydroxychromate observé de 70 à 200 °C. Quelques essais effectués à une température supérieure à 150 °C dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , semblent indiquer que les hydroxychromates anhydres  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$  et  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$  ne peuvent être obtenus en équilibre avec une solution.

L'absence de chromate d'aluminium du type  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3, x\text{H}_2\text{O}$  est sans doute la constatation la plus inattendue de cette étude puisque de nombreux sulfates d'aluminium et chromates de fer [14] sont connus. Il nous paraît peu probable que si un chromate d'aluminium de ce type existe, il puisse être préparé dans ces conditions, car aux températures inférieures à celles où nous avons travaillé, les vitesses de réaction sont infiniment lentes pour ne pas dire nulles, alors qu'aux températures supérieures, les phénomènes parasites d'oxydoréduction prennent une telle importance qu'on observe une substitution isomorphe des ions  $\text{Cr}^{3+}$  qui apparaissent, aux ions  $\text{Al}^{3+}$ . Aucune solution solide du type  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}(\text{III})_x(\text{CrO}_4)_3, x\text{H}_2\text{O}$  n'a cependant été observée.

La mise en évidence de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  et  $\beta$  est peut être le résultat le plus original enregistré au cours de cette investigation. Ce type de combinaison "chromate bichromate" n'a été que très rarement signalé, et à ce jour jamais confirmé ( en 1925 par Calcagni [8] mais ces travaux ont déjà été discutés plus haut; en 1882 par Wiesner [18] qui aurait préparé  $3(\text{UO}_2\text{CrO}_4)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 14\text{H}_2\text{O}$  mais selon l'auteur, ce composé devrait être considéré comme un produit de décomposition par l'eau d'une combinaison antérieurement obtenue).

La formule retenue pour représenter ces phases  $\alpha$  et  $\beta$  résulte d'un choix puisque la composition chimique est aussi bien compatible avec la formule  $\text{H}_3\text{OAl}(\text{CrO}_4)_2$  qu'avec  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$  et  $\beta$  apparaissent d'ailleurs dans une région du diagramme d'équilibre correspondant à celle où  $\text{H}_3\text{OAl}(\text{SO}_4)_2$  aurait été mis en évidence [19].

C'est au regard de l'ensemble des résultats de la thermolyse et de l'étude spectrophotométrique i.r. que nous avons opté pour la formule "chromate bichromate". En effet la dégradation thermique des

deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  fait apparaître la perte simultanée de 3 molécules d'eau par groupement formulaire: le diagramme de poudre du produit obtenu ainsi que son spectre i.r. sont originaux et n'indiquent pas la présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{CrO}_3$ .

En outre les spectres d'absorption i.r. de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  et  $\beta$  présentent une bande d'absorption à  $1620\text{ cm}^{-1}$  pour le premier et  $1610\text{ cm}^{-1}$  pour le second, bandes d'absorption que nous avons attribuées à la vibration  $\nu_2$  de déformation de l'eau. Pour réaliser cette attribution nous avons étudiés les spectres d'absorption i.r. des composés  $\text{H}_3\text{OFe}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{H}_3\text{OFe}(\text{SO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  [20] que nous avons préparés. Le spectre du sulfate de fer et d'oxonium anhydre présente une bande d'absorption à  $1660\text{ cm}^{-1}$  que l'on retrouve à  $1650\text{ cm}^{-1}$  pour le composé hydraté: nous avons attribué ces bandes d'absorption à la vibration  $\nu_4$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$  puisque pour le sulfate de fer et d'oxonium hydraté il apparaît une seconde bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration de déformation ( $\nu_2$ ) de l'eau.

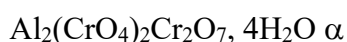
Pour confirmer notre choix, la détermination de la structure de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  a été entreprise comme le seront d'ailleurs ultérieurement celles des autres chromates d'aluminium que nous avons préparés.

Notons enfin que si l'hydroxysulfate d'aluminium et d'oxonium  $\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  et son correspondant  $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  sont d'une préparation facile, ni  $\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_2$  ni  $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_2$  d'ailleurs, n'ont été à ce jour, mis en évidence.

## BIBLIOGRAPHIE

1. A. Mauss. *Annal. Phys.* **11**, 75 (1827).
2. A. J. Fairie, *J. chem. Soc.* **4**, 801 (1852).
3. F. H. Storer et C. W. Eliot, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **5**, 214 (1862).
4. J. Schulze, *Z. anorg. Chem.* **10**, 148 (1895).
5. M. Groger, *Chemie* **35**, 3420 (1902).
6. H. Moissan, *Tr. Chim. miner.* **4**, 664 (1905).
7. N. A. Orlow, *Z. anorg. Chem.* **79**, 365 (1913).
8. G. Calcagni, *Gazz. chim. ital.* **55**, 496 (1925).
9. S. H. Briggs, *J. chem. Soc.* 242 (1929).
10. P.C. Raychoudhury, *J. Indian chem. soc.* **18**, 573 (1941).
11. L. Shapiro et W. W. Brannoch, *Bull. U.S. geol. Surv.* No 1144-A (1962).
12. E. Thilo, J. Jander et H. Seemann, *Z. anorg. Chem.* **279** (17). 2 (1955).
13. H. Bassett et T. H. Goodwin, *J. chem. Soc.* 2239 (1949).
14. A. Bonnin, Thèse Rennes, 1970.
15. C. Frondel, *Amer. Miner.* **53**, 717 (1968).
16. G. Johansson, *Acta chem. scand.* **16**, 403 (1962).
17. N. F. Dyson et T. R. Scott, *Nature, Lond.* **205**, 358 (1965).
18. J. Wiesner, *Chem. Zent Bl.* 777 (1882).
19. N. V. Shiskin et E. A. Krogus, *Zh. neorg. Khim.* **1**, 1252 (1956).
20. E. Posnyak et H. E. Merwin, *J. Am. chem. Soc.* **44**, 1965 (1962).

**NOTA BENE:** La détermination de la structure de la phase  $\alpha$  a confirmé que c'était bien un chromate bichromate mais qu'elle possédait 4 molécules d'eau au lieu de 3:



Y. Cudennec, (1977), Crystal structure of  $\alpha\text{-Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39:9. 1711-1713.

[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80136-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80136-X)

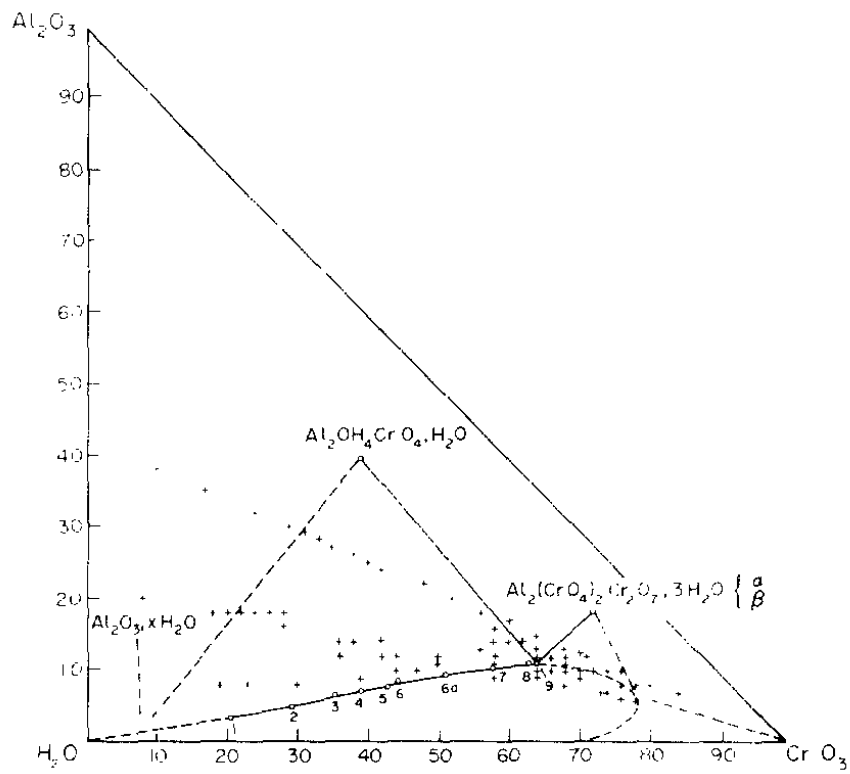


Fig. 1. Le diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à  $110^\circ\text{C}$ .

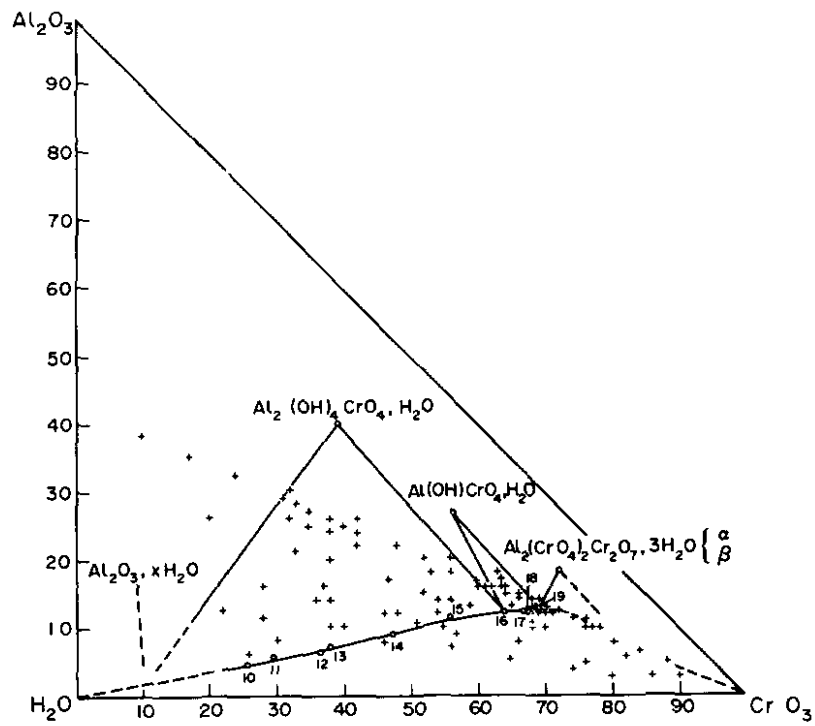


Fig. 2. Le diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à  $150^\circ\text{C}$ .

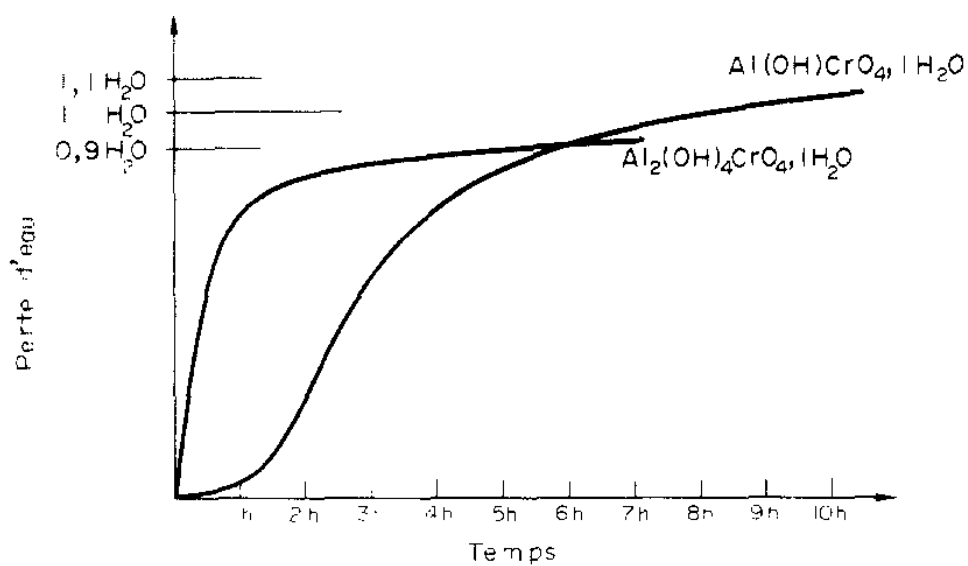


Fig. 3. Thermolyse de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à  $250^\circ\text{C}$ .

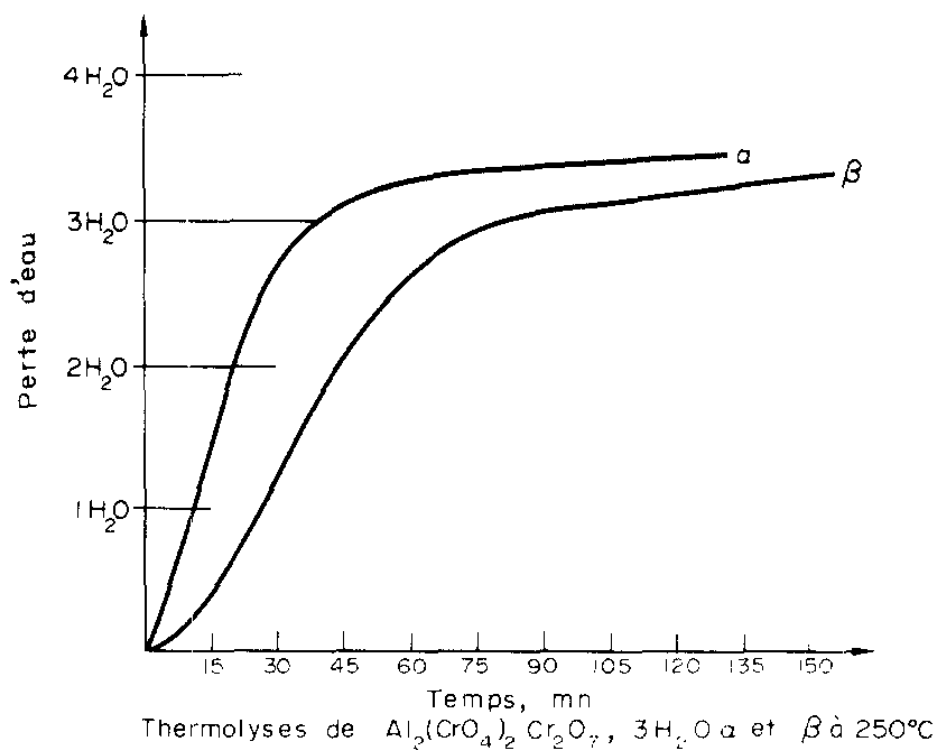


Fig. 4. Thermolyse de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  et  $\beta$  à  $250^\circ\text{C}$ .

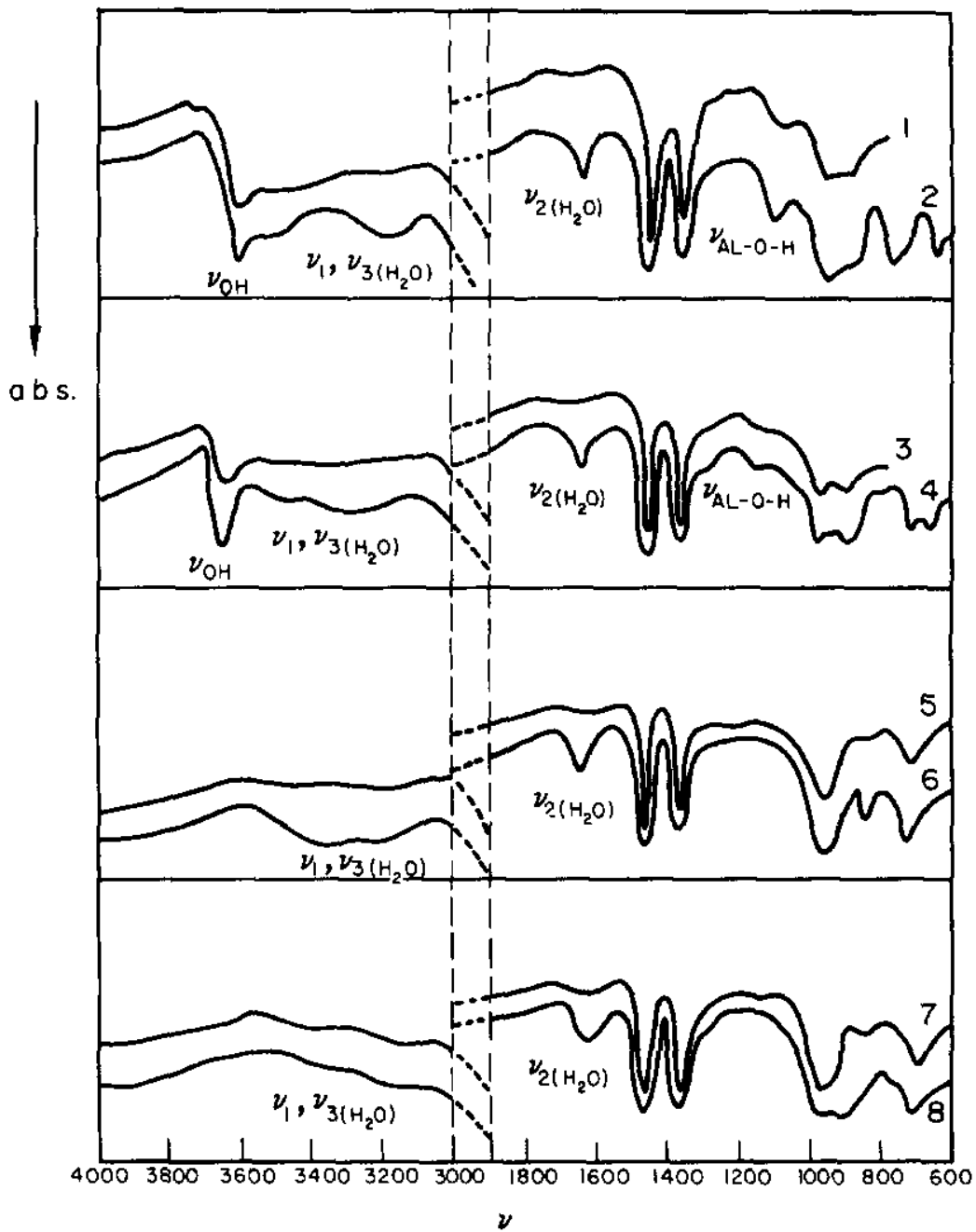


Fig. 5. Spectres i.r. 1— $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$ . 2— $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$ , 1  $\text{H}_2\text{O}$ . 3— $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$ . 4— $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$ , 1  $\text{H}_2\text{O}$ . 5 et 7— $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 6— $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$ . 8— $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$   $\beta$ .

Tableau 1. Résultats de l'analyse chimique

Phases solides	% Cr <sub>exp</sub>	% Cr <sub>calc</sub>	% Al <sub>exp</sub>	% Al <sub>calc</sub>	$r = \frac{Cr}{Al}$
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	20,22	20,31	21,13	21,09	0,496
Al(OH)CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	29,26	29,21	15,18	15,16	1,001
Al <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3 H <sub>2</sub> O <sub>α</sub>	36,26	} 37,41	9,40	} 9,71	2,003
Al <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3 H <sub>2</sub> O <sub>β</sub>	36,20		9,43		1,993

Tableau 2. Composition des solutions saturées et bisaturées

Solides en équilibres	No. de référence des solutions	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CrO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	1	3,3	20,7	76
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	2	4,8	29,2	66
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	3	6,5	35,3	58,2
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	4	7,1	39,2	53,7
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	5	7,6	42,7	49,7
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	6	8,2	44,3	47,5
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	6 <sup>a</sup>	9,5	51	39,5
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	7	10,2	57,8	32
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	8	10,9	62,8	26,3
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O } Al <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3 H <sub>2</sub> O }	9*	11	64	25
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	10	4,5	25,4	70,1
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	11	5,6	29,2	65,2
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	12	6,2	36,2	57,6
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	13	7	37,7	55,3
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	14	9,1	46,8	44,1
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	15	11,2	55,7	33,1
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O } et AlOHCrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O }	16	12,2	63,8	24
AlOHCrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	17	12	66,6	21,4
AlOHCrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O	18	12,2	67,2	20,6
AlOHCrO <sub>4</sub> · 1 H <sub>2</sub> O et } Al <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3 H <sub>2</sub> O }	19*	12,5	69	18,5

\* Compositions estimées.

Tableau 3. Diagramme de poudre de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ant. de Cr)

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
1 0 0	9,40	9,40	F	3 2 4	2,153	2,151	tf
0 1 1	8,30	8,29	f	3 3 $\bar{3}$	2,08	2,084	tf
0 0 2	7,49	7,49	f	2 2 $\bar{6}$	2,036	2,029	tf
1 1 0	6,84	6,84	m	2 2 6	2,005	2,005	tf
1 1 $\bar{1}$	6,24	6,25	f	3 2 5	1,975	1,972	tf
1 1 $\bar{2}$	5,07	5,08	F	4 2 3	1,947	1,945	tf
2 0 0	4,70	4,70	TF	3 4 $\bar{2}$	1,895	1,892	f
0 1 3	4,46	4,46	m	4 2 4	1,838	1,837	f
2 1 0	4,24	4,25	tf	4 1 5			
0 2 2	4,14	4,14	tf	4 1 5			
2 0 $\bar{2}$	4,016	4,015	F	3 2 7	1,680	1,678	f
1 2 2	3,787	3,782	tf	5 2 3	1,651	1,651	f
2 1 2	3,673	3,674	tf	3 0 $\bar{8}$	1,622	1,621	tf
0 1 4	3,512	3,508	f	4 2 6	1,605	1,607	tf
1 0 $\bar{4}$				4 2 $\bar{7}$	1,521	1,521	tf
1 2 3	3,291	3,289	tf	0 0 10	1,499	1,499	tf
2 1 3	3,216	3,214	f	1 0 10	1,476	1,476	f
2 2 2	3,093	3,096	f	4 0 8	1,454	1,453	f
1 3 1	3,074	3,069	f	2 0 $\bar{10}$	1,434	1,435	tf
0 2 4	2,998	2,994	tf	2 0 10	1,421	1,421	tf
1 3 $\bar{2}$	2,900	2,895	tf	6 3 2	1,386	1,389	f
1 2 4	2,844	2,842	tf	5 2 $\bar{7}$	1,370	1,370	tf
2 3 3	2,762	2,765	tf	3 0 10	1,344	1,343	tf
1 1 5		2,759		2 3 10	1,307	1,306	tf
2 3 $\bar{1}$	2,676	2,674	tf	7 2 1	1,290	1,290	f
2 3 2	2,545	2,543	tf	1 4 $\bar{10}$	1,276	1,275	tf
1 2 $\bar{5}$	2,490	2,487	f	7 2 3	1,251	1,250	tf
1 4 $\bar{1}$	2,383	2,378	tf	8 0 $\bar{2}$	1,165	1,164	f
3 2 3	2,326	2,329	tf				
1 2 $\bar{6}$	2,181	2,180	m				
3 2 $\bar{4}$							

Tableau 4. Diagramme de poudre de  $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ant. de Cr)

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
0 2 2	5,49	5,50	f	2 0 5	2,178	2,182	tf
1 3 0	4,81	4,82	TF	2 6 3	2,124	2,124	f
1 1 2				1 3 6	2,033	2,038	mf
0 4 0	4,75	4,76	TF	1 7 4		2,036	
1 3 1	4,54	4,54	m	3 1 4	1,9811	1,9822	tff
0 2 3	4,06	4,07	F	3 5 2		1,9808	
0 4 2	3,901	3,890	m	2 6 4	1,959	1,961	tff
1 1 3	3,763	3,770	tf	2 0 6	1,919	1,923	f
2 0 0	3,704	3,704	f	2 2 6	1,883	1,885	m
2 0 1	3,573	3,572	f	0 10 1		1,885	
0 0 4	3,381	3,375	f	0 10 2	1,829	1,832	tff
0 4 3	3,261	3,270	tf	1 7 6	1,684	1,688	tf
0 6 1	3,077	3,089	f	1 5 7	1,670	1,675	tf
1 1 4	3,023	3,032	m	2 6 6	1,643	1,644	tf
2 4 0	2,924	2,923	tf	4 0 4	1,623	1,624	tf
2 0 3	2,855	2,860	m	3 3 6	1,608	1,609	tff
1 3 4	2,754	2,764	m	1 11 4	1,507	1,508	F
0 6 3	2,588	2,593	m	0 6 8	1,489	1,419	tff
2 0 4	2,486	2,494	tf	4 4 5	1,455	1,454	tff
2 4 3	2,447	2,451	m	4 6 4	1,445	1,445	tff
0 8 0	2,374	2,380	m	1 11 5	1,429	1,429	tff
3 1 2	2,302	2,302	m	1 13 1			
2 6 2	2,270	2,269	tff	1 9 7	1,397	1,399	tff
0 8 2	2,244	2,244	tff	0 8 8	1,375	1,374	tff
1 7 2	2,214	2,220	tff	0 14 1	1,354	1,353	m

Tableau 5. Diagramme de poudre de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}\alpha$  (ant. de Cr)

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
0 1 0	10,53	10,48	f	4 0 $\bar{2}$	2,072	2,077	tf
1 1 $\bar{1}$	8,27	8,23	f	4 0 $\bar{6}$			
2 0 $\bar{2}$	6,66	6,65	f	4 4 $\bar{4}$	2,058	2,058	tf
2 1 $\bar{2}$	5,60	5,61	F	2 3 $\bar{4}$	2,015	2,018	tf
0 2 0	5,24	5,24	m	6 2 $\bar{7}$	1,905	1,905	f
1 0 $\bar{2}$		4,94		2 5 $\bar{3}$	1,876	1,871	tf
1 0 0		4,87	F	6 3 $\bar{7}$			
1 2 $\bar{1}$	4,89			7 1 $\bar{8}$	1,765	1,765	tf
0 1 1	4,74	4,75	tf	7 1 $\bar{6}$		1,763	
1 1 $\bar{2}$		4,47		3 4 $\bar{5}$	1,716	1,721	tf
1 1 0	4,47	4,47	tf	6 0 $\bar{8}$	1,705	1,703	tf
2 2 $\bar{2}$	4,11	4,11	tf	3 0 $\bar{6}$			
2 1 $\bar{3}$		3,86		3 0 0	1,644	1,648	tf
2 1 1	3,85		tf	3 1 $\bar{6}$			
0 2 1	3,740	3,736	m	3 1 0	1,625	1,628	f
1 2 $\bar{2}$	3,798	3,796	tf	2 6 $\bar{3}$	1,610	1,610	tf
0 3 0	3,484	3,493	tf	8 1 $\bar{9}$	1,570	1,568	tf
3 0 $\bar{4}$		3,405		4 6 $\bar{4}$	1,543	1,546	tf
3 0 $\bar{2}$	3,400		F	6 5 $\bar{6}$	1,524	1,523	tf
3 2 $\bar{3}$		3,384		8 3 $\bar{8}$	1,498	1,501	tf
4 0 $\bar{4}$	3,318	3,325	tf	7 4 $\bar{8}$		1,477	
2 2 $\bar{3}$	3,251	3,256	TF	5 0 $\bar{8}$	1,475	1,476	tf
0 3 1	2,916	2,921	tf	5 0 $\bar{2}$			
3 2 $\bar{4}$	2,854	2,855	f	5 1 8	1,462	1,462	tf
4 1 $\bar{3}$		2,722		1 7 $\bar{2}$	1,433	1,433	tf
4 1 $\bar{3}$	2,723		tf	8 0 $\bar{10}$			
0 0 2	2,664	2,664	tf	8 0 $\bar{6}$	1,407	1,409	tf
0 4 0	2,622	2,620	tf	7 5 $\bar{8}$	1,362	1,361	tf
0 1 2		2,582		0 0 4	1,337	1,332	tf
0 1 $\bar{2}$	2,578		tf	6 6 $\bar{7}$		1,328	
2 0 $\bar{4}$	2,478	2,472	tf	0 1 4	1,326	1,322	tf
7 2 $\bar{2}$		2,375		0 1 $\bar{4}$			
5 2 $\bar{3}$	2,372		tf	1 8 $\bar{1}$	1,304	1,303	tf
		2,371		9 4 $\bar{9}$	1,285	1,287	tf
5 1 $\bar{6}$		2,319		8 5 $\bar{9}$	1,265	1,265	tf
	2,317		tf	7 6 $\bar{8}$	1,250	1,250	f
3 4 $\bar{3}$	2,260	2,55	tf	4 0 $\bar{8}$	1,238	1,236	tf
4 3 $\bar{3}$	2,197	2,193	tf	4 1 $\bar{8}$	1,223	1,227	tf
0 5 0	2,091	2,093	tf	6 7 7	1,209	1,208	tf

Tableau 6. Diagramme de poudre de  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O}\beta$  (ant. de Cr)

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
0 4 0	6,96	6,94	F		2,578		tf
2 2 1	6,20	6,19	F		2,208		f
2 4 0	5,34	5,30	f dif		2,164		tf
1 5 0	5,24	5,26	f dif	4 12 0	2,016	2,017	m
4 0 0	4,12	4,11	m		1,996		tf
2 6 1	3,84	3,84	F		1,972		tf
2 2 3	3,65	3,65	tf		1,909		ttf
4 4 0	3,538	3,539	m		1,824		ttf
0 8 0	3,468	3,471	F		1,770		ttf
4 4 1	3,412	3,412	m		1,752		ttf
5 1 0	3,255	3,269	tf	0 16 0	1,736	1,735	m
0 0 4	3,203	3,203	TF	0 0 8	1,602	1,601	F
5 1 2	2,929	2,912	m dif	10 2 0	1,584	1,584	F
4 4 3	2,726	2,725	m		1,561		m dif
	2,647		tf dif		1,507		f

Tableau 7. Diagramme de poudre de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$  (ant. de Cr)

$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
8,56	m
5,59	f
4,61	m
4,27	F
4,15	tf
3,90	f
3,730	tf
3,464	tf
3,290	tf
2,968	tf
2,839	tf
2,735	f
2,470	f
2,345	tf
2,218	tf
1,991	tf
1,729	tf
1,672	tf
1,483	tf
1,450	f
1,382	tf

Tableau 8. Résultats de l'étude infra-rouge

Composés	$\nu_{(\text{Al}-\text{O}-\text{H})}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{2(\text{H}_2\text{O})}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_1, \nu_{3(\text{H}_2\text{O})}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{(\text{OH})}^{\text{cm}^{-1}}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4, 1 \text{ H}_2\text{O}$	1115	1625	3200–3520	3610
$\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4, 1 \text{ H}_2\text{O}$	1155	1620	3300–3400	3640
$\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3 \text{ H}_2\text{O}_\alpha$		1620	3200–3400	
$\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 3 \text{ H}_2\text{O}_\beta$		1610	3100–3300	