



**HAL**  
open science

**CRISTALLOCHIMIE. -Synthèse et étude de trois nouveaux chromates dichromates de bismuth :  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ;  $\text{M BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$  ,  $1\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+$  ,  $\text{NH}_4^+$ )**

Yannick Cudennec, André Lecerf, Amédée Riou, Yves Gérard

► **To cite this version:**

Yannick Cudennec, André Lecerf, Amédée Riou, Yves Gérard. CRISTALLOCHIMIE. -Synthèse et étude de trois nouveaux chromates dichromates de bismuth :  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ;  $\text{M BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$  ,  $1\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+$  ,  $\text{NH}_4^+$ ). Comptes Rendus Chimie , 1981. <hal-03140961>

**HAL Id: hal-03140961**

**<https://hal.science/hal-03140961v1>**

Submitted on 14 Feb 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.



HAL Authorization

CRISTALLOCHIMIE. - *Synthèse et étude de trois nouveaux chromates dichromates de bismuth* :  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{MBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ).

Note (\*) de **Yannick Cudennec, André Lecerf, Amédée Riou et Yves Gérard**,  
présentée par Jean Wyart.

Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et de cristallographie, Institut National des Sciences appliquées,  
20, avenue des Buttes-de-Coësmes 35043 Rennes Cedex.

Trois nouveaux composés du bismuth et du chrome VI, de type chromate dichromate :  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ , ont été préparés dans le ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  et dans les quaternaires correspondants  $\text{M}_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ). L'étude cristallographique montre que les trois solides cristallisent dans le système triclinique. Les composés du potassium et de l'ammonium sont isomorphes.

*Three new compounds of bismuth and chromium (VI) of chromate dichromate type:  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ , have been prepared from ternary  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  and quaternary  $\text{M}_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ) systems. The crystallographic study shows that they crystallize in the triclinic system. The potassium and ammonium phases are isomorphous.*

Dans le cadre d'un travail consacré aux chromates doubles de bismuth et de métaux monovalents  $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$  [1] et aux dichromates doubles  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  [2], trois phases nouvelles de type chromate dichromate ont été préparées:  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  [3] et  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . Des essais entrepris pour  $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+, \text{Cs}^+$  n'ont pas abouti à la mise en évidence de ce type de composés.

A notre connaissance, seules deux phases solides de type chromate dichromate avaient été jusqu'ici mises en évidence: il s'agit des phases :  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$  qui existent sous deux variétés allotropiques; la structure de la variété  $\alpha$  a été déterminée ([4], [5]).

Le chromate dichromate de bismuth:  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , a été préparé à partir d'une solution aqueuse saturée en  $\text{CrO}_3$  et de nitrate de bismuth, à une température voisine de  $20^\circ\text{C}$ . Le sel solide  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  est ajouté à la solution en agitant continuellement; les proportions optimales sont de 800 g de sel par litre de solution. La solution saturée en  $\text{CrO}_3$  contient très sensiblement 6 moles de trioxyde de chrome à  $20^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à un excès de  $\text{CrO}_3$  par rapport à la stoechiométrie  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . La réaction mise en jeu peut s'écrire formellement:



Au bout de 24 h de réaction le chromate dichromate de bismuth est récupéré par filtration sur un verre fritté. La solution résiduelle est éliminée par un bref lavage du solide avec une solution 0,1 molaire en  $\text{CrO}_3$  dans  $\text{HNO}_3$  0,1 molaire.  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est ensuite lavé à l'acétone anhydre et séché. Le lavage préliminaire est indispensable pour éviter un risque d'inflammation spontanée de l'acétone au contact de la solution résiduelle.

Des essais systématiques ont été entrepris pour préparer, en solutions aqueuses, le chromate de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$  à partir de l'hydroxychromate  $\text{BiOHCrO}_4$ , du chromate dichromate  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  et de  $\text{CrO}_3$ . La gamme de température explorée va de  $18^\circ\text{C}$  environ à  $200^\circ\text{C}$ ; au-dessus de cette température  $\text{CrO}_3$  dissous se décompose très rapidement. Ces essais n'ont pas donné de résultats positifs: on a observé l'hydroxychromate en équilibre avec le chromate dichromate.

Des essais entrepris pour préparer le dichromate de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$  n'ont pas davantage conduit à un succès, on a observé  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en équilibre avec  $\text{CrO}_3$  solide.

La préparation des deux autres phases a été effectuée dans les quaternaires respectifs,  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à l'aide de  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou de  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  [2] servant de matière première,  $\text{CrO}_3$  et le dichromate correspondant  $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). La synthèse a été entreprise dans le plan de coupe de rapport molaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} = 1$ .

Les systèmes de compositions pondérales suivantes ont permis de préparer les phases pures à  $20^\circ\text{C}$  après quelques jours de réaction :

	$\text{M}_2\text{O}$ (%)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{CrO}_3$ (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)
$\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	2,26	11,18	48,00	38,56
$\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,53	13,69	47,00	37,78

Le domaine d'existence de la phase  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  est très étroit. Ce composé est toujours légèrement souillé de  $\text{BiOHCrO}_4$  ou de  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  [2]. Nous avons pu isoler le chromate dichromate pur en éliminant  $\text{BiOHCrO}_4$  par tamisage grâce à la différence de taille des grains de ces deux phases. Après réaction les solides sont filtrés, le sel de potassium est lavé à l'acétone sèche, le sel d'ammonium, plus soluble, est lavé à l'acide acétique glacial pour prévenir toute hydrolyse du bismuth.

L'analyse chimique des solides ainsi obtenus a été effectuée après dissolution dans l'acide nitrique 6N. Le chrome et le bismuth ont été dosés à l'aide d'un spectrophotomètre à plasma et le potassium au spectrophotomètre de flamme. L'ammonium, déplacé par la soude concentrée chaude, est dosé sous forme d'ammoniac.

Les résultats des analyses chimiques sont consignés dans le tableau I. Ils sont en bon accord avec les formules chimiques proposées.

Des monocristaux de  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ont été obtenus par évaporation très lente à  $20^\circ\text{C}$  du mélange constitué par 1 mole de  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour 10 moles de  $\text{CrO}_3$  et d'eau en quantité suffisante pour que le chromate dichromate de bismuth se transforme intégralement en  $\text{BiOHCrO}_4$ . Au cours de l'évaporation lente, pendant plusieurs semaines,  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  recristallise sous forme d'aiguilles rouges, épaisses de plusieurs dixièmes de millimètre, souvent accolées les unes aux autres.

La même technique a été retenue pour les sels du type  $\text{MBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . Pour 1 mole de ces sels on a ajouté 4 moles de  $\text{CrO}_3$  et de l'eau. Après réaction le système contenant soit  $\text{BiOHCrO}_4$  soit  $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$ , est soumis à une évaporation très lente pendant quelques jours. Des monocristaux orangés, bien individualisés, cristallisent sous forme de parallélépipèdes dont la taille peut atteindre plusieurs dixièmes de millimètre. L'étude cristallographique des monocristaux de ces trois chromates dichromates a été effectuée par les techniques habituelles: chambre de Laue, de Weissenberg et de Buerger.  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  a également été étudié au diffractomètre automatique.

Cette étude révèle que les trois composés sont tricliniques et que  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  est isotype de  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs des paramètres cristallins de ces trois phases sont consignées au tableau II.

$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  possède une maille cristalline relativement grande; ceci est dû à la présence sur les films de diffraction X de taches de très faibles intensités qui nous ont contraints à doubler les paramètres  $a$  et  $c$ . La structure cristalline de  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  est actuellement déterminée [3]; celle de  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  isotype de la précédente, ainsi que celle de  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sont en cours d'étude.

Des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été entreprises sur les deux composés hydratés  $\text{K}$  et  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$  afin de mettre en évidence la présence d'une molécule d'eau par groupement formulaire. Les courbes d'A.T.D. présentent un pic endothermique intense à  $150^\circ\text{C}$  pour le sel de potassium et  $120^\circ\text{C}$  pour le sel d'ammonium. La thermolyse effectuée sous oxygène, à la pression atmosphérique, a permis d'obtenir les deux composés anhydres  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$  et  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ , après un palier de température à  $200$  et  $140^\circ\text{C}$ . Les pertes de masse expérimentales, respectivement  $2,99$  et  $3,25$  %, sont en bon accord avec les pertes de masse calculées,  $3,01$  et  $3,11$  %, correspondant au départ d'une molécule d'eau.  $\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$  et  $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sont très bien cristallisés; leurs spectres de poudre sont originaux et présentent une certaine similitude (1).

(1) Les spectres de poudre peuvent être fournis sur demande.

(\*) Remise le 29 juin 1981, acceptée le 21 septembre 1981.

[1] Y. GERAULT et A. LECERF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 41.

[2] A. LECERF, Y. CUDENNEC, A. RIOU et Y. GERAULT, *Comptes rendus*, 292, série II, 1981, p. 969.

[3] A. RIOU, Y. GERAULT, Y. CUDENNEC, *Acta Cryst.* (à paraître).

[4] Y. GERAULT, A. BONNIN, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 1976, p. 197-202.

[5] Y. CUDENNEC, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 1711-1713.

TABLEAU I

Résultats des analyses chimiques

	M <sup>+</sup> (%)		Bi (%)		Cr (%)		Rapport (Cr/Bi)
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
	$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	—	—	48,5	48,3	23,9	
$\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	6,4	6,5	35,5	34,9	26,7	26,1	3,02
$\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	3,1	3,1	35,7	36,2	26,8	27,0	3,02

TABLEAU II

Phases	Système cristallin	Groupe spatial	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	
$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	Triclinique	P 1 ou P $\bar{1}$	13,364(9)	4,987(4)	18,201(9)	
$\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	Triclinique	P $\bar{1}$	6,853(4)	7,280(4)	10,703(5)	
$\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	Triclinique	P $\bar{1}$	6,893(7)	7,274(7)	10,783(9)	
	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$z$
$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	93,3 (1)	84,8 (1)	90,3 (1)	4,77	4,78 (1)	4
$\text{KBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	80,50(4)	88,70(3)	85,71(4)	3,79	3,782(6)	2
$\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	79,9 (1)	88,6 (1)	86,3 (1)	3,58	3,61 (1)	2