



HAL
open science

Structure de $\text{Bi}_2 (\text{CrO}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$

Y Gerault, A Riou, Yannick Cudennec, A Bonnin

► **To cite this version:**

Y Gerault, A Riou, Yannick Cudennec, A Bonnin. Structure de $\text{Bi}_2 (\text{CrO}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$. Revue de Chimie Minerale, 1987. hal-03224542

HAL Id: hal-03224542

<https://hal.science/hal-03224542v1>

Submitted on 11 May 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.

Structure de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

par

Y. GERAULT, A RIOU, Y. CUDENNEC et A. BONNIN

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganique et de Cristallographie
I.N.S.A.

20, avenue des buttes de Coësmes, 35043 Rennes, Cedex, France

RÉSUMÉ - L'étude structurale d'un chromate dichromate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a été effectuée. Ce composé est triclinic de groupe spatial P-1 avec $a = 13,339$ (9); $b = 18,27$ (1); $c = 4,986$ (2); $\alpha = 93,0$ (1); $\beta = 89,9$ (1); $\gamma = 85,3$ (1) $^\circ$; $v = 1209,6$ Å^3 ; $D_m = 4,77$ (2); $D_c = 4,755$ mg. mm^{-3} ; $Z = 4$. La structure a été déterminée sur diffractomètre X automatique et affinée à la valeur de $R = 0,085$ pour 1863 réflexions. La structure est formée à partir de doubles chaînes $[\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$ orientées selon $[0\ 0\ 1]$, liées entre elles par un oxygène de chaque anion chromate et par un anion dichromate.

ABSTRACT. - $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ crystallizes in the triclinic system, space group P-1 with $a = 13,339$ (9); $b = 18,27$ (1); $c = 4,986$ (2); $\alpha = 93,0$ (1); $\beta = 89,9$ (1); $\gamma = 85,3$ (1) $^\circ$; $v = 1209,6$ Å^3 ; $D_m = 4,77$ (2); $D_c = 4,755$ mg. mm^{-3} ; $Z = 4$. The structure was determined from 1863 reflections collected on an automatic X-ray diffractometer with Mo-K α radiation. The final R index and the weighted R index are 0,085 and 0,098. The structure is built up from $[\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$ double chains linked by one oxygen per chromate anion and by one dichromate anion.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude tant chimique que structurale de chromates ou dichromates de métaux trivalents mais à notre connaissance, peu de publications font référence à des combinaisons de type chromate dichromate. Récemment, lors de l'étude des systèmes ternaires Fe_2O_3 , CrO_3 , H_2O et Al_2O_3 , CrO_3 , H_2O , deux composés de formule $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ ont été mis en évidence et leurs structures déterminées [1,2]. Plus récemment, dans le cadre de l'étude du système quaternaire M_2O , Bi_2O_3 , CrO_3 , H_2O , des combinaisons du type $\text{M}\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7, 1\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{NH}_4^+$ et K^+ ont été synthétisées [3], et la structure du composé du potassium déterminée [4]. L'étude chimique de ces systèmes a également permis la synthèse d'un chromate dichromate de bismuth de formule $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, qui s'est

révéle très intéressant comme intermédiaire de synthèse et qui, à notre connaissance, est le seul chromate de bismuth appartenant au binaire Bi_2O_3 , CrO_3 mis en évidence à ce jour. Le présent mémoire est consacré à l'étude structurale de ce composé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

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 CrO_3 et de nitrate de bismuth, à une température voisine de 293 K. Le seul solide $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à la solution en agitant continuellement; les proportions idéales sont de 800 g de sel par litre de solution. La solution saturée en CrO_3 , en contient très sensiblement six moles par litre à 293 K ce qui correspond à un excès de CrO_3 par rapport à la stoechiométrie du composé $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Au bout de 24 heures le chromate dichromate est récupéré par filtration. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation très lente à 293 K d'un mélange constitué par une mole de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour 10 moles de CrO_3 et d'eau en quantité suffisante pour que le chromate dichromate se transforme intégralement en BiOHCrO_4 . Au cours de l'évaporation qui dure plusieurs semaines $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, recristallise sous forme de fines aiguilles rouges qui se développent suivant l'axe [001]. Les paramètres cristallins ont été obtenus à partir d'une étude radio cristallographique préliminaire sur chambres photographique. L'affinement des paramètres de maille a été effectué à partir de 25 réflexions optimisées sur un diffractomètre automatique. Les données concernant le cristal utilisé et l'enregistrement des intensités sur le diffractomètre automatique sont consignées dans le tableau I. Les calculs nécessaires à la résolution de cette structure ont été effectués sur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programmes cristallographiques SDP [5]. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation puis de l'absorption.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Les positions initiales des atomes de bismuth et de certains atomes de chrome ont été déterminées après déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les positions des atomes de chrome et des oxygènes manquants ont été obtenues grâce aux cartes de densité électronique tridimensionnelles. L'affinement des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique a été effectué par une méthode de moindres carrés à matrice totale. Un premier affinement des paramètres de position de tous les atomes conduit à un facteur R de 0,15. Une deuxième série d'affinements effectuée sur les positions et les coefficients d'agitation thermique a permis d'abaisser le facteur R à la valeur de 0,085. Le tableau II rassemble les valeurs finales des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope pour le chrome et l'oxygène et anisotrope pour le bismuth.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est reproduite en projection suivant l'axe [0 0 1] (fig.1). Elle compte plusieurs types de polyèdres de coordination des cations. Chaque atome de chrome se trouve placé approximativement au centre d'un tétraèdre d'oxygènes, la moitié de ces atomes de chrome partagent un oxygène pour former un groupement dichromate. Les atomes de bismuth présentent un environnement assez complexe comprenant six à huit atomes d'oxygène. Les valeurs des distances et des angles caractéristiques de tous ces polyèdres sont présentées dans le tableau III.

ENVIRONNEMENT DU CHROME

La structure contient huit atomes de chrome indépendants. Les quatre premiers : Cr (1) à Cr (4); forment avec les oxygènes qui les entourent des anions chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$ alors que les quatre atomes suivants : Cr (5) à Cr (8); se regroupent deux par deux pour former des anions dichromate $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$. Les quatre groupements chromate indépendants possèdent des caractéristiques assez semblables: les longueurs moyennes de liaison Cr-O dans chaque anion $[\text{CrO}_4]^{2-}$ sont comprises entre 1,64 et 1,67 Å et correspondent aux valeurs habituelles. Les angles O-Cr-O qui sont compris entre 100 et 116° s'écartent sensiblement de la valeur théorique. Dans chaque tétraèdre chromate on peut noter une dispersion relativement importante des longueurs de liaisons Cr-O qui s'échelonnent entre 1,55 et 1,83 Å. On peut imputer ces différences à l'environnement de l'oxygène du chromate. Les longueurs de liaisons les plus courtes correspondent à un oxygène non lié ou peu lié à un bismuth, alors que les liaisons les plus longues correspondent à des oxygènes fortement liés à deux bismuth. Des écarts aussi importants au niveau des longueurs de liaisons Cr-O, en rapport avec l'environnement cationique de l'oxygène ont déjà été signalés dans d'autres structures de chromates [7, 8].

La structure contient deux groupements dichromate indépendants, l'un formé à partir des atomes Cr (5) et Cr (8) l'autre à partir de Cr (6) et Cr (7). Chaque anion dichromate est constitué de deux tétraèdres en position décalée l'un par rapport à l'autre. Les moyennes des distances Cr-O dans les deux dichromates: 1,67 et 1,66 Å sont comparables et proches des moyennes observées pour les chromates. On peut toutefois noter que pour chaque tétraèdre appartenant à un groupement dichromate, la liaison Cr-O la plus longue correspond à l'oxygène de pontage entre les deux chromes de l'anion dichromate. La distance moyenne Cr-O du pontage Cr-O-Cr est de 1,74 Å. Cette distance correspond bien aux valeurs habituelles. Les angles interliaisons O-Cr-O compris entre 104 et 115°, subissent une dispersion comparable à celle des anions chromate. Les valeurs de l'angle du pont Cr-O-Cr des deux dichromates sont de 134 et 152°, ces valeurs significativement différentes, singularisent les deux dichromates qui apparaissent par ailleurs assez semblables. Ces angles de pontage ont des valeurs supérieures à celles habituellement observées dans les dichromates alcalins [9] mais sont à comparer à ceux de CrO_3 [10]: 143°; $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ [1]: 133° ; $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ [11]: 133° et 141° et $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ [12]: 160°.

ENVIRONNEMENT DU BISMUTH

$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ possède quatre atomes de bismuth indépendants;

- Bi (1) est entouré par huit atomes d'oxygène formant un dodécaèdre très irrégulier où la distance Bi-O varie 2,32 à 2,69 Å. Six oxygènes situés à moins de 2,5 Å sont plus fortement liés au bismuth ;

- Bi (2) possède un environnement de huit oxygènes semblable à Bi (1). La distance Bi-O varie de 2,26 à 2,70 Å et cinq oxygènes placés à moins de 2,5 Å sont fortement liés au bismuth;

- Bi (3) possède un environnement de six oxygènes dont la distance Bi-O varie de 2,18 à 2,73 Å. Quatre oxygènes situés à moins de 2,5 Å sont fortement liés au bismuth;

- Bi (4) est entouré de huit oxygènes situés entre 2,21 et 2,75 Å. Quatre oxygènes situés à moins de 2,5 Å lui sont fortement liés.

La moyenne des distances Bi-O pour chaque polyèdre subit peu de variation excepté pour Bi (3) qui ne possède que six coordinats. Les polyèdres de coordination des quatre atomes de bismuth présentent une asymétrie évidente: on peut remarquer en effet que les quatre atomes d'oxygène les plus proches du bismuth, donc les plus liés, occupent le même demi-espace. Tous ces oxygènes sont situés à une distance inférieure ou égale à 2,44 Å du bismuth. Cette propriété, très probablement en

rapport avec la structure électronique complexe de l'ion Bi^{3+} a déjà été remarquée dans d'autres structures contenant cet élément, notamment dans celle de $\text{RbBi}(\text{CrO}_4)_2$ [13].

ENCHAINEMENT DES POLYEDRES

Les quatre atomes de bismuth se regroupent par paires en mettant en commun deux oxygènes. Ainsi, $\text{Bi}(1)$ est associé à $\text{Bi}(3)$ par l'intermédiaire de $\text{O}(1)$ et $\text{O}(7)$ qui lui sont solidement liés, $\text{Bi}(2)$ et $\text{Bi}(4)$ sont associés grâce aux oxygènes $\text{O}(5)$ et $\text{O}(9)$ qui sont aussi fortement liés au bismuth. La cohésion de la paire $\text{Bi}(1)$ -di μ - $\text{O}(1)$, $\text{O}(7)$ - $\text{Bi}(3)$ est renforcée par deux chromates $\text{Cr}(1)\text{O}_4$ et $\text{Cr}(4)\text{O}_4$; celle de la paire $\text{Bi}(2)$ -di μ - $\text{O}(5)$, $\text{O}(9)$ - $\text{Bi}(4)$ est renforcée par $\text{Cr}(3)\text{O}_4$ et $\text{Cr}(2)\text{O}_4$. Chacun des groupements chromate cités, partage en effet deux oxygènes avec une paire de bismuth. Un troisième oxygène chromate est mis en commun avec une paire de bismuth voisine de telle sorte que les chromates assurent une cohésion unidimensionnelle entre des paires d'atomes de bismuth. Cet ensemble forme donc une chaîne $[\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$ qui se développe parallèlement à l'axe $[0\ 0\ 1]$. La cohésion entre ces chaînes est assurée de deux manières.

- Par le quatrième atome d'oxygène du chromate qui est faiblement lié au bismuth de la chaîne voisine; c'est le cas des oxygènes $\text{O}(11)$, $\text{O}(17)$ et $\text{O}(18)$.

- Par les deux anions dichromate: $(\text{Cr}(5)\text{Cr}(8)\ \text{O}_7)$ relie assez fortement $\text{Bi}(1)$ à $\text{Bi}(4)$ appartenant à des chaînes différentes et beaucoup plus faiblement $\text{Bi}(2)$ à $\text{Bi}(3)$; $(\text{Cr}(6)\text{Cr}(7)\ \text{O}_7)$ relie assez fortement $\text{Bi}(2)$ à $\text{Bi}(3)$ et plus faiblement $\text{Bi}(1)$ à $\text{Bi}(4)$.

Il faut remarquer que si les dichromates assurent une certaine cohésion latérale entre chaînes voisines, ils le font par l'intermédiaire d'oxygènes appartenant à deux tétraèdres différents du dichromate, ce qui rend cette cohésion assez faible. On peut donc considérer que la structure de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ possède bien une cohésion tridimensionnelle mais que celle-ci est mieux assurée unidimensionnellement suivant $[0\ 0\ 1]$.

DISCUSSION

La structure de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est constituée de chaînes parallèles formées de maillons $[\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$. Il est surprenant de constater qu'il existe deux chaînes indépendantes au point de vue de la symétrie alors qu'elles paraissent bien semblables. De plus celles-ci sont reliées entre elles par l'intermédiaire de deux groupements dichromate qui présentent eux aussi une assez grande similitude. On pourrait donc s'attendre à ce que la structure contienne éléments de symétrie supplémentaires et puisse être décrite dans une maille élémentaire plus petite. Ainsi peut on constater que les projections de la structure suivant $[0\ 0\ 1]$ (fig. 1) et $[0\ 1\ 0]$ sont approximativement centrées. Une analyse plus détaillée du modèle structural montre que s'il est exact que les quatre atomes de bismuth et les quatre groupements chromate respectent ces symétries supplémentaires, il n'en est pas de même des deux dichromates qui, en raison de leur asymétrie et de leurs positions relatives sont responsables de l'abaissement de la symétrie. Ceci est par ailleurs confirmé par l'apparition au niveau des clichés de diffraction, de rangées supplémentaires de taches de faible intensité qui interdisent le choix d'une maille élémentaire plus petite. Ces réflexions caractérisées au niveau de l'enregistrement par un rapport $\sigma(I)/I$ compris généralement entre 0,5 et 1 ne peuvent être éliminées pour la résolution et l'affinement de la structure, ce qui entraîne une valeur relativement élevée du facteur résiduel R. Du point de vue cristallographique la formule du chromate dichromate de bismuth, qui contient deux groupements $[\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$ différents reliés entre eux par des dichromates eux-mêmes différenciés devrait donc s'écrire $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

Il est possible qu'il existe une forme désordonnée du chromate dichromate de bismuth. Le désordre serait dû à deux positions possibles du groupement dichromate déductibles par rotation. Un site serait occupé statistiquement par des groupements dichromate présentant les deux

conformations différentes observées dans la présente structure qui apparaîtrait alors comme une surstructure possible. Il est tout à fait possible que dans le cristal étudié l'ordre ne soit pas parfaitement établi, ce qui expliquerait les valeurs relativement élevées des coefficients d'agitation thermique de certains oxygènes.

REFERENCES

- [1] Y. GERAULT et A. BONNIN, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1976, **99**, p. 197.
- [2] Y. CUDENNEC, *J. inorg. nucl. Chem.*, 1977, **39**, p. 1711.
- [3] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GERAULT, *C. R. Acad. Sc., Paris, série II*, 1981, **293**, p. 369.
- [4] A. RIOU, Y. GERAULT et Y. CUDENNEC, *Acta Cryst.*, 1982, **B 38**, p. 1693.
- [5] B. A. FRENZ, 1978, dans *computing in Crystallography*, H. SHENK, R. OLTJOF-MAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD et G. C. BASSI éd., p. 64, Delf Univ. Press.
- [6] D. T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, p. 104.
- [7] A. RIOU, *Thèse*, Rennes, 1975.
- [8] A. RIOU, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1974, **97**, p. 405.
- [9] P. LÖFGREN, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, p. 44.
- [10] J. S. STEPHEN et D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 1970, **B 26**, p. 222.
- [11] Y. GERAULT, A. RIOU, J. Y. LE MAROUILLE et Y. CUDENNEC, *Acta Cryst.*, 1984, **C 40**, p. 220.
- [12] A. RIOU et G. ROULT, *Acta Cryst.*, 1980, **B 36**, p. 1327.
- [13] A. RIOU, G. ROULT, Y. GERAULT et Y. CUDENNEC, *Rev. Chim. Min.*, 1984, **21**, p. 732.

(Reçu le 22 octobre 1987, forme réduite le 17 novembre 1987.)

TABLEAU I

Données expérimentales.

Dm	Flottation, bromobenzène
Radiation utilisée	Mok $\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Distance cristal-détecteur	173 mm
Monochromateur	Lame de graphite
Limite d'enregistrement	$2^\circ < \theta < 30^\circ$
Balayage	$\omega - 2\theta$
Amplitude de balayage	$(1 + 0,35 \operatorname{tg} \theta)^\circ$
Ouverture	$(2 + 0,35 \operatorname{tg} \theta) \text{ mm}$
Diffractomètre	CAD 4, Nonius
Nombre de réflexions collectées	2304
h; k; l	0,15; -20, 20; -5,5
Trois réflexions de référence	Pas de variation significative
Dimension du cristal	$0,25 \times 0,012 \times 0,012 \text{ mm}$
Fonction minimisée	$\Sigma w (\Delta F)^2$
Nombre d'atomes affinés	42
Nombre de variables affinées	189
Nombre d'observation [$I > 0,5 \sigma(I)$]	1863
Valeur de pondération	0,06
Valeur finale de R	0,085
Valeur finale de R w	0,098
Erreur dans l'observation de poids unitaire	2,359
$\Delta\rho$ max	$< 1 \text{ e \AA}^{-3}$
Coefficient d'extinction secondaire	non affiné
Facteurs de diffusion	Cromer et Waber [6]

TABLEAU II

Paramètres atomiques, coefficients d'agitation thermique de $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$ $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

	X	Y	Z	B_{eq} (Å^2)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi (1)	0,2016 (1)	0,40563 (9)	0,2287 (3)	1,07 (3)	0,0020 (1)	0,00044 (5)	0,0129 (6)	-0,0004 (1)	-0,0013 (4)	0,0007 (3)
Bi (2)	0,7017 (1)	0,90730 (8)	0,2383 (3)	1,22 (3)	0,0036 (1)	0,00034 (5)	0,0079 (6)	-0,0021 (1)	-0,0007 (4)	-0,0004 (3)
Bi (3)	0,7035 (1)	0,40595 (9)	0,7258 (3)	1,42 (4)	0,0023 (1)	0,00062 (5)	0,0190 (7)	-0,0012 (1)	-0,0044 (5)	0,0004 (3)
Bi (4)	0,2051 (1)	0,90406 (9)	0,7018 (3)	1,47 (4)	0,0034 (1)	0,00040 (5)	0,0160 (7)	-0,0014 (1)	-0,0024 (5)	0,0007 (3)
Cr (1)	0,8934 (6)	0,4569 (4)	0,214 (1)	1,1 (1)						
Cr (2)	0,1144 (5)	0,0468 (4)	0,271 (1)	0,8 (1)						
Cr (3)	0,3883 (5)	0,9560 (4)	0,202 (1)	0,5 (1)						
Cr (4)	0,6066 (5)	0,5486 (4)	0,273 (1)	0,8 (1)						
Cr (5)	0,3832 (5)	0,2451 (4)	0,305 (1)	0,7 (1)						
Cr (6)	0,8819 (6)	0,7460 (4)	0,326 (1)	1,2 (1)						
Cr (7)	0,1141 (6)	0,7684 (4)	0,107 (1)	1,4 (1)						
Cr (8)	0,6203 (6)	0,2674 (4)	0,287 (1)	1,3 (1)						
O (1)	0,312 (2)	0,480 (1)	0,451 (5)	0,5 (5)						
O (2)	0,500 (2)	0,585 (2)	0,378 (5)	1,3 (5)						
O (3)	0,665 (2)	0,603 (2)	0,105 (5)	1,0 (5)						
O (4)	0,180 (2)	0,102 (2)	0,089 (5)	1,2 (5)						
O (5)	0,681 (2)	0,031 (2)	0,094 (5)	1,0 (5)						
O (6)	0,887 (2)	0,540 (1)	0,372 (4)	0,5 (4)						
O (7)	0,192 (2)	0,527 (2)	0,061 (5)	0,6 (5)						
O (8)	0,403 (3)	0,031 (2)	0,350 (7)	3,3 (8)						
O (9)	0,175 (3)	0,024 (2)	0,545 (6)	2,2 (6)						
O (10)	0,333 (2)	0,900 (2)	0,395 (5)	1,5 (6)						
O (11)	0,001 (3)	0,081 (2)	0,351 (6)	2,3 (7)						
O (12)	0,094 (3)	0,975 (2)	0,082 (6)	2,1 (6)						
O (13)	0,601 (2)	0,469 (1)	0,106 (5)	0,4 (5)						
O (14)	0,841 (2)	0,401 (2)	0,401 (5)	1,2 (5)						
O (15)	0,315 (3)	0,321 (2)	0,411 (6)	1,6 (6)						
O (16)	0,808 (3)	0,819 (2)	0,412 (6)	1,5 (6)						
O (17)	0,003 (3)	0,422 (2)	0,127 (6)	1,7 (6)						
O (18)	0,505 (2)	0,926 (2)	0,131 (5)	1,3 (5)						
O (19)	0,670 (3)	0,191 (2)	0,157 (6)	1,6 (6)						
O (20)	0,177 (4)	0,689 (2)	0,200 (8)	4,2 (9)						
O (21)	0,407 (3)	0,193 (2)	0,543 (6)	1,8 (6)						
O (22)	0,493 (2)	0,275 (2)	0,182 (5)	1,0 (5)						
O (23)	0,908 (2)	0,695 (2)	0,586 (5)	1,3 (5)						
O (24)	0,322 (3)	0,202 (2)	0,063 (6)	1,8 (6)						
O (25)	0,836 (3)	0,693 (2)	0,111 (6)	1,9 (6)						
O (26)	-0,013 (3)	0,778 (2)	0,195 (7)	3,7 (9)						
O (27)	0,676 (3)	0,340 (2)	0,195 (6)	1,8 (6)						
O (28)	0,162 (3)	0,838 (2)	0,240 (6)	1,5 (6)						
O (29)	0,374 (2)	0,731 (2)	0,372 (5)	1,3 (5)						
O (30)	0,885 (3)	0,223 (2)	0,236 (6)	2,6 (7)						

TABLEAU III

Distances interatomiques (Å) et angles (°) et leurs écarts-types.

Bi (1)-O (1) : 2,32 (2)	Bi (2)-O (4) : 2,26 (2)
Bi (1)-O (3) : 2,42 (2)	Bi (2)-O (5) : 2,41 (2)
Bi (1)-O (6) : 2,44 (2)	Bi (2)-O (8) : 2,63 (3)
Bi (1)-O (7) : 2,40 (2)	Bi (2)-O (9) : 2,38 (3)
Bi (1)-O (15) : 2,30 (3)	Bi (2)-O (16) : 2,27 (3)
Bi (1)-O (17) : 2,69 (3)	Bi (2)-O (18) : 2,67 (3)
Bi (1)-O (23) : 2,65 (2)	Bi (2)-O (21) : 2,70 (3)
Bi (1)-O (25) : 2,49 (2)	Bi (2)-O (24) : 2,48 (2)
moyenne : 2,46	moyenne : 2,48
Bi (3)-O (1) : 2,30 (2)	Bi (4)-O (5) : 2,21 (2)
Bi (3)-O (7) : 2,18 (2)	Bi (4)-O (9) : 2,37 (3)
Bi (3)-O (13) : 2,51 (2)	Bi (4)-O (10) : 2,28 (2)
Bi (3)-O (14) : 2,44 (2)	Bi (4)-O (11) : 2,75 (4)
Bi (3)-O (20) : 2,31 (3)	Bi (4)-O (12) : 2,62 (3)
Bi (3)-O (27) : 2,73 (2)	Bi (4)-O (19) : 2,44 (3)
moyenne : 2,41	Bi (4)-O (28) : 2,63 (2)
	Bi (4)-O (30) : 2,74 (3)
	moyenne : 2,51
Cr (1)-O (6) : 1,67 (2)	O (6)-Cr (1)-O (7) : 101 (1)
Cr (1)-O (7) : 1,81 (2)	O (6)-Cr (1)-O (14) : 109 (1)
Cr (1)-O (14) : 1,61 (2)	O (6)-Cr (1)-O (17) : 116 (1)
Cr (1)-O (17) : 1,60 (3)	O (7)-Cr (1)-O (14) : 106 (1)
moyenne : 1,67	O (7)-Cr (1)-O (17) : 115 (1)
	O (14)-Cr (1)-O (17) : 109 (1)
Cr (2)-O (4) : 1,68 (2)	O (4)-Cr (2)-O (9) : 111 (1)
Cr (2)-O (9) : 1,64 (3)	O (4)-Cr (2)-O (11) : 115 (1)
Cr (2)-O (11) : 1,63 (3)	O (4)-Cr (2)-O (12) : 108 (1)
Cr (2)-O (12) : 1,61 (3)	O (9)-Cr (2)-O (11) : 109 (1)
moyenne : 1,64	O (9)-Cr (2)-O (12) : 111 (1)
	O (11)-Cr (2)-O (12) : 103 (1)
Cr (3)-O (5) : 1,76 (2)	O (5)-Cr (3)-O (8) : 110 (1)
Cr (3)-O (8) : 1,55 (3)	O (5)-Cr (3)-O (10) : 110 (1)
Cr (3)-O (10) : 1,66 (2)	O (5)-Cr (3)-O (18) : 111 (1)
Cr (3)-O (18) : 1,64 (4)	O (8)-Cr (3)-O (10) : 112 (1)
moyenne : 1,65	O (8)-Cr (3)-O (18) : 101 (1)
	O (10)-Cr (3)-O (18) : 111 (1)
Cr (4)-O (1) : 1,83 (2)	O (1)-Cr (4)-O (2) : 112 (1)
Cr (4)-O (2) : 1,59 (3)	O (1)-Cr (4)-O (3) : 107 (1)
Cr (4)-O (3) : 1,59 (2)	O (1)-Cr (4)-O (13) : 100 (1)
Cr (4)-O (13) : 1,64 (2)	O (2)-Cr (4)-O (3) : 112 (1)
moyenne : 1,66	O (2)-Cr (4)-O (13) : 114 (1)
	O (3)-Cr (4)-O (13) : 111 (1)
Cr (5)-O (15) : 1,66 (3)	O (15)-Cr (5)-O (21) : 111 (1)
Cr (5)-O (21) : 1,57 (2)	O (15)-Cr (5)-O (22) : 105 (1)
Cr (5)-O (22) : 1,73 (2)	O (15)-Cr (5)-O (24) : 109 (1)
Cr (5)-O (24) : 1,66 (2)	O (21)-Cr (5)-O (22) : 110 (1)
moyenne : 1,66	O (21)-Cr (5)-O (24) : 111 (1)
	O (22)-Cr (5)-O (24) : 111 (1)
Cr (8)-O (19) : 1,60 (3)	O (19)-Cr (8)-O (22) : 107 (1)
Cr (8)-O (22) : 1,77 (3)	O (19)-Cr (8)-O (27) : 114 (1)
Cr (8)-O (27) : 1,65 (3)	O (19)-Cr (8)-O (29) : 111 (1)
Cr (8)-O (29) : 1,70 (2)	O (22)-Cr (8)-O (27) : 109 (1)
moyenne : 1,68	O (22)-Cr (8)-O (29) : 110 (1)
	O (27)-Cr (8)-O (29) : 106 (1)
	Cr (5)-O (22)-Cr (8) : 134 (1)

TABLEAU III (suite)

Cr (6)-O (16) : 1,63 (3)	O (16)-Cr (6)-O (23) : 112 (1)
Cr (6)-O (23) : 1,66 (2)	O (16)-Cr (6)-O (25) : 114 (1)
Cr (6)-O (25) : 1,56 (2)	O (16)-Cr (6)-O (26) : 106 (1)
Cr (6)-O (26) : 1,70 (3)	O (23)-Cr (6)-O (25) : 105 (1)
moyenne : 1,64	O (23)-Cr (6)-O (26) : 112 (2)
	O (25)-Cr (6)-O (26) : 109 (1)
Cr (7)-O (20) : 1,69 (4)	O (20)-Cr (6)-O (26) : 115 (2)
Cr (7)-O (26) : 1,75 (4)	O (20)-Cr (6)-O (28) : 111 (2)
Cr (7)-O (28) : 1,58 (2)	O (20)-Cr (6)-O (30) : 113 (1)
Cr (7)-O (30) : 1,73 (2)	O (26)-Cr (6)-O (28) : 106 (1)
moyenne : 1,69	O (26)-Cr (6)-O (30) : 104 (1)
	O (28)-Cr (6)-O (30) : 108 (1)
	Cr (6)- O (26)-Cr (7) : 152 (2)

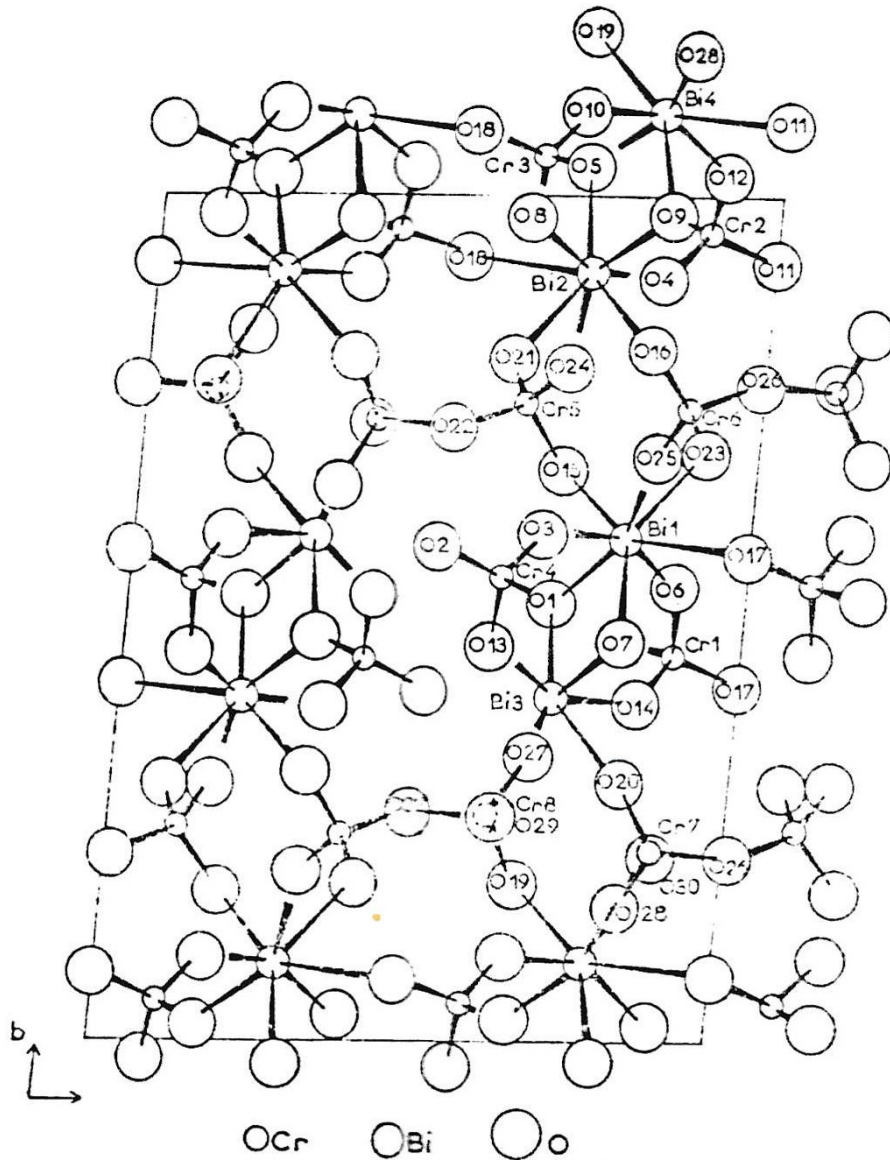


Fig. 1. — Projection de la structure selon [0 0 1].