



**HAL**  
open science

## **Synthèse et étude de nouveaux dichromates doubles de Bismuth : $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ( $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ )**

Yannick Cudennec, André ( Lecerf, Amédée Riou, Yves Gerault

### ► To cite this version:

Yannick Cudennec, André ( Lecerf, Amédée Riou, Yves Gerault. Synthèse et étude de nouveaux dichromates doubles de Bismuth :  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  ( $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ ). Comptes Rendus Chimie , 1981, 292, pp.969-972. <hal-03241948>

**HAL Id: hal-03241948**

**<https://hal.science/hal-03241948v1>**

Submitted on 29 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.



HAL Authorization

CRISTALLOCHIMIE. - *Synthèse et étude de nouveaux dichromates doubles de Bismuth* :  
 $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  ( $M = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ ).

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

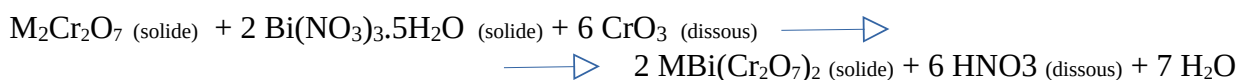
Plusieurs nouveaux dichromates de bismuth ont été préparés à partir d'une solution saturée de  $\text{CrO}_3$ , de nitrate de bismuth et de dichromate  $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ces dichromates sont de formules  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  et ont été mis en évidence pour  $M = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ . L'étude cristallographique montre que  $\text{K}$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  présentent deux variétés allotropiques dont l'une paraît isotype de  $\text{NH}_4$  et  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , qui possèdent la même structure. La structure de  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , est différente.

*Several new bismuth dichromates have been prepared from a saturated solution of chromium trioxide, bismuth nitrate and  $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dichromate. The unit formula of these dichromates is  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ . They have been characterized for  $M = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ . Crystallographic study shows that  $\text{K}$  and  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  crystallizes in two allotropic species, one of these is isomorph with  $\text{NH}_4$  and  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  which have the same structure. The structure of  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  is different.*

La synthèse et l'étude d'un nouveau chromate  $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$  ont été exposées dans une Note récente [1].

Toujours dans le cadre d'un travail consacré aux chromates doubles de bismuth et de métaux monovalents  $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$ , et aux dichromates doubles  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , la présente Note expose les résultats obtenus dans l'étude des dichromates;  $M$  pouvant être  $\text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$  ou  $\text{Rb}^+$ .

La synthèse des dichromates doubles a été menée à bien à la température du laboratoire soit  $20^\circ\text{C}$  environ. A une solution aqueuse saturée de  $\text{CrO}_3$ , on ajoute successivement à l'état solide, du nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , puis du dichromate  $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Les proportions optimales des réactifs sont de 800 g de nitrate de bismuth par litre de solution et d'un atome  $M$  pour un atome de bismuth. Le mélange est agité pendant environ 2 jours, puis filtré sur un verre fritté, le solide est essoré au maximum; après lavage à l'acétone et séchage, on obtient le dichromate  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ . La réaction mise en jeu s'écrit globalement :



La réaction précédente permet de préparer  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  pour  $M = \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ , par contre pour  $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$ , on n'obtient pas le dichromate double.

L'analyse chimique des solides obtenus a été effectuée après dissolution dans l'acide nitrique. Le chrome est dosé par réaction d'oxydo-réduction avec le sel de Mohr. Le bismuth est précipité à l'état de sulfure qui est dissous dans l'acide nitrique puis dosé par l'EDTA. Le potassium est dosé par spectrophotométrie de flamme. L'ammonium est déplacé par la soude concentrée chaude, puis dosé sous forme d'ammoniac. L'argent est dosé gravimétriquement après précipitation à l'état de  $\text{AgCl}$ . Le thallium est dosé au spectrophotomètre à plasma. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le tableau I.

Des monocristaux de  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  et  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  ont été préparés en portant à  $4^\circ\text{C}$  environ, dans un réfrigérateur, la solution filtrée lors de la préparation de ces composés. Quelques jours sont nécessaires pour obtenir des cristaux de dimensions suffisantes pour une étude aux rayons X. Les cristaux de ces deux dichromates sont de couleur rouge.  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  est un prisme à section carrée;  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  présente des morphologies assez variables : plaquettes ou prismes à section octogonale.

Les monocristaux des autres phases  $\text{KBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , ont été obtenus par évaporation très lente à  $50^\circ\text{C}$ , du mélange constitué par 1 mole de  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , 6 moles de  $\text{CrO}_3$  et de l'eau. Dans ces conditions  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  se transforme intégralement en chromate double de bismuth  $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$  ou en  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ . Au cours de l'évaporation, le sel  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , reprécipite sous la forme de monocristaux rouges.  $\text{KBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , recristallisent chacun en deux variétés allotropiques. L'une d'entre elles est sans doute métastable et nous n'avons pu en obtenir que quelques monocristaux. L'autre variété est stable : elle se présente sous la forme d'aiguilles, tronquées ou non, à facettes plus ou moins bombées pour le sel de potassium et sous la forme de plaquettes pseudo-hexagonales tronquées, plus ou moins épaisses, pour le sel de thallium.  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  cristallise sous la forme de prismes allongés à section carrée.

Les monocristaux de ces dichromates doubles ont été étudiés par différentes techniques cristallographiques : chambre de Lauë, Weissenberg et Buërger; diffractométrie automatique;  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , a été étudié par diffraction neutronique [2]. Les résultats cristallographiques sont consignés dans le tableau II. On peut noter un bon accord entre densités observées et densités calculées ce qui confirme les résultats chimiques.

D'après les résultats de ce tableau, on peut noter que quatre de ces dichromates  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , possèdent le même groupe spatial et des mailles comparables. Les études structurales actuellement en cours montrent qu'elles sont effectivement isotopes [3].

Dans ces quatre dichromates on observe toutefois une variation du paramètre  $c$  alors que les autres paramètres restent très voisins. Le paramètre  $c$  paraît dépendre directement du rayon ionique de l'alcalin (tableau III).

L'étude structurale de  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  [3] et  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  montre en effet que ces structures sont constituées de feuillets  $[\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2]_n^{n-}$  séparés par l'ion  $\text{M}^+$ . Le paramètre  $c$  représente la distance interfeuille, il est donc tout à fait normal que ce paramètre soit fonction du rayon ionique de l'ion  $\text{M}^+$ .

Pour les dichromates  $\text{K}$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , dans lesquels les rayons ioniques de  $\text{K}^+$  et  $\text{Tl}^+$  sont plus faibles que ceux de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Rb}^+$ , les structures seraient métastables mais on observe deux autres structures stables originales. Ce phénomène est probablement dû au fait que la structure de type monoclinique devient instable quand le rayon ionique de  $\text{M}^+$  s'écarte trop de ceux de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Rb}^+$ .

Les structures des variétés stables de  $\text{K}$  et  $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  sont en cours d'étude.

$\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  possède une structure originale [2] et il n'existe pas de structure de type monoclinique, probablement parce que le rayon ionique de  $\text{Ag}^+$  est trop faible. Dans la structure de  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , on trouve des groupements  $[\text{AgBiO}_{12}]$  où  $\text{Ag}$  et  $\text{Bi}$  jouent des rôles semblables. Les groupements  $[\text{AgBiO}_{12}]$  sont reliés par des groupements dichromate qui assurent un enchaînement tridimensionnel de la structure.

Il semble donc que le rayon ionique du cation monovalent joue un rôle déterminant dans la formation et l'existence des structures  $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ . Ce point de vue se trouve résumé dans le tableau IV.

- (\*) Remise le 16 février 1981, acceptée après révision le 16 mars 1981.  
 [1] Y. GERAULT et A. LECERF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 41.  
 [2] A. RIOU et G. ROULT, *Acta Cryst. B.*, 36, 1980, p. 1327-1331.  
 [3] Y. GERAULT, *Acta Cryst.* (à paraître).

*Laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques et de cristallographie,  
 Institut national des Sciences appliquées,  
 20, avenue des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes Cedex.*

TABLEAU I

		Cr (%)	Bi (%)	M (%)
KBi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .....	{ Calculé	30,58	30,73	5,75
	{ Trouvé	30,40	30,40	5,65
NH <sub>4</sub> Bi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .....	{ Calculé	31,56	31,71	2,74
	{ Trouvé	31,33	31,73	2,72
RbBi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .....	{ Calculé	28,63	28,77	11,77
	{ Trouvé	28,48	28,63	—
AgBi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .....	{ Calculé	27,77	27,90	14,42
	{ Trouvé	27,61	27,56	14,39
TlBi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .....	{ Calculé	24,61	24,72	24,18
	{ Trouvé	24,57	24,69	24,06

TABLEAU II

M <sup>+</sup> Bi(Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Système cristallin	Groupe spatial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Dobs	Dcal	z
M <sup>+</sup> = Ag <sup>+</sup>	quadratique	I4	8,4944(3)		8,1313(5)		4,23(1)	4,238(1)	2
M <sup>+</sup> = K <sup>+</sup>	quadratique	P4 <sub>2</sub> cm P4c2 P4 <sub>2</sub> /mcm	8,034 (15)		9,340 (13)		3,73(1)	3,746(19)	2
M <sup>+</sup> = K <sup>+</sup>	monoclinique	P2 <sub>1</sub> /a	8,315 (14)	17,035(18)	8,518 (15)	91,5 (1)	3,73(1)	3,745(17)	4
M <sup>+</sup> = Tl <sup>+</sup>	orthorhombique	C222, C <sub>2</sub> mm2 ou C <sub>2</sub> mmm	16,98 (6)	8,32 (3)	17,39 (8)		4,52(1)	4,57 (5)	8
M <sup>+</sup> = Tl <sup>+</sup>	monoclinique	P2 <sub>1</sub> /a	8,310 (11)	17,092(7)	8,645(7)	91,65(4)	4,52(1)	4,574(12)	4
M <sup>+</sup> = NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	monoclinique	P2 <sub>1</sub> /a	8,328 (7)	17,068(7)	8,759(9)	91,54(4)	3,52(1)	3,516(9)	4
M <sup>+</sup> = Rb <sup>+</sup>	monoclinique	P2 <sub>1</sub> /a	8,340 (4)	17,069(4)	8,813(9)	91,47(2)	3,87(1)	3,847(6)	4

TABLEAU III

M <sup>+</sup>	Rayon ionique du cation M <sup>+</sup> (Å)	Paramètres c(Å) (phase monoclinique)
K <sup>+</sup> .....	1,33	8,518
Tl <sup>+</sup> .....	1,40	8,645
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	1,43	8,759
Rb <sup>+</sup> .....	1,48	8,813

TABLEAU IV

	Rayon ionique de $M^+$ ( ) (Å)	Nombre de phases $MBi(Cr_2O_7)_2$ observées	Symétrie et groupe spatial
$Li^+$ . . . . .	0,60	0	—
$Na^+$ . . . . .	0,95	0	—
$Ag^+$ . . . . .	1,26	1	Quadratique I4 stable
$K^+$ . . . . .	1,33	2	{ Quadratique $P4_2 cm$ ou $P\bar{4}c2$ ou $P4_2/mcm$ stable Monoclinique : $P2_1/a$ métastable Monoclinique : $P2_1/a$ métastable
$Tl^+$ . . . . .	1,40	2	
$NH_4^+$ . . . . .	1,43	1	Orthorhombique $C222$ , $Cmm2$ ou $Cmmm$ stable
$Rb^+$ . . . . .	1,48	1	Monoclinique : $P2_1/a$ stable
$Cs^+$ . . . . .	1,69	0	—