



**HAL**  
open science

**Synthèse et étude du chromate de thallium trivalent  
 $Tl_2(CrO_4)_3$  et de chromates doubles du type M I M III  
 $(CrO_4)_2$ ,  $nH_2O$  (M I =  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ; M III =  $Tl^{3+}$ ,  
 $Bi^{3+}$ ;  $n = 0, 1$  ).**

André Lecerf, Yannick Cudennec, A Riou, Y Gerault

► **To cite this version:**

André Lecerf, Yannick Cudennec, A Riou, Y Gerault. Synthèse et étude du chromate de thallium trivalent  $Tl_2(CrO_4)_3$  et de chromates doubles du type M I M III  $(CrO_4)_2$ ,  $nH_2O$  (M I =  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ; M III =  $Tl^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ;  $n = 0, 1$  ). Comptes Rendus Chimie , 1983, 296 (14), pp.1047-1050. hal-03259599

**HAL Id: hal-03259599**

**<https://hal.science/hal-03259599>**

Submitted on 14 Jun 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.

CHIMIE MINÉRALE. - *Synthèse et étude du chromate de thallium trivalent  $Tl_2(CrO_4)_3$  et de chromates doubles du type  $M^I M^{III} (CrO_4)_2, nH_2O$  ( $M^I = Tl^+, Ag^+$ ;  $M^{III} = Tl^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $n = 0, 1$ ).*

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

Le chromate de thallium (III)  $Tl_2(CrO_4)_3$  ainsi que les chromates doubles  $AgTl(CrO_4)_2$ ,  $AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  et  $TlBi(CrO_4)_2$   $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ont été préparés. Les paramètres cristallins de plusieurs de ces phases ont été déterminés sur monocristal.  $Tl_2(CrO_4)_3$ ,  $AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  et  $TlBi(CrO_4)_2$   $\alpha$  possèdent une maille orthorhombique. La maille de  $TlBi(CrO_4)_2$   $\gamma$  et de  $TlBi(CrO_4)_2$   $\delta$  est monoclinique.

INORGANIC CHEMISTRY. - Synthesis and Study of the Trivalent Thallium Chromate  $Tl_2(CrO_4)_3$  and Double Chromates of formula Type  $M^I M^{III} (CrO_4)_2, nH_2O$  ( $M^I = Tl^+, Ag^+$ ;  $M^{III} = Tl^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $n = 0, 1$ ).

*The trivalent thallium chromate  $Tl_2(CrO_4)_3$ , double chromates  $AgTl(CrO_4)_2, AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  and  $TlBi(CrO_4)_2$   $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  have been prepared. The crystal parameters of several phases have been determined with a single crystal.  $Tl_2(CrO_4)_3$ ,  $AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  and  $TlBi(CrO_4)_2$   $\alpha$  have an orthorhombic unit cell.  $TlBi(CrO_4)_2$   $\gamma$  and  $TlBi(CrO_4)_2$   $\delta$  unit cell is monoclinic.*

Ce travail termine l'étude cristallographique des composés oxygénés du chrome (VI) et du thallium III ou du bismuth III ([1] à [4]). La présente Note est consacrée aux chromates  $Tl_2(CrO_4)_3$ ,  $AgTl(CrO_4)_2, AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  et  $TlBi(CrO_4)_2$ .

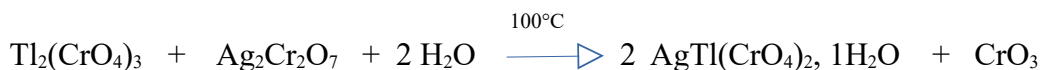
Le chromate de thallium monovalent  $Tl_2CrO_4$  est connu depuis plus de un siècle [5], mais à notre connaissance le chromate de thallium trivalent  $Tl_2(CrO_4)_3$  n'avait jamais été préparé.

$Tl_2(CrO_4)_3$  est obtenu à partir du trioxyde de chrome  $CrO_3$  et du nitrate de thallium(III)  $Tl(NO_3)_3, 3H_2O$ . Le rapport Cr/Tl doit être voisin de 4 ce qui constitue un excès de  $CrO_3$  par rapport à la stoechiométrie du composé. Les réactifs sont mélangés par broyage et on ajoute environ 1 ml d'eau pour 10 g de solides. Le mélange réactionnel a alors la consistance d'une pâte. Il est placé dans une boîte de Pétri qui est portée sur une plaque chauffante dont la température est réglée à 40°C environ. La réaction mise en jeu est totale au bout de 2 jours, elle s'écrit globalement :



Le solide formé est lavé à l'acétone en évitant l'inflammation du solvant; par filtration on récupère  $Tl_2(CrO_4)_3$ .

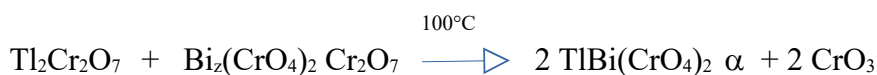
Le chromate double  $AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$  a été préparé à partir de  $Tl_2(CrO_4)_3$  et du dichromate d'argent  $Ag_2Cr_2O_7$ . Les réactifs sont mélangés en proportions stoechiométriques, le mélange est finement broyé, placé dans un réacteur puis on ajoute 1 ml d'eau pour 6 g de mélange. Le réacteur est scellé et porté 2 jours à 100°C. La réaction mise en jeu s'écrit :



Le lavage, à l'acétone, du solide obtenu permet de récupérer  $AgTl(CrO_4)_2, 1H_2O$ .

La préparation de  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$  s'est avérée très délicate à cause d'un phénomène d'oxydo-réduction partiel qui affecte le thallium monovalent en milieu riche en  $\text{CrO}_3$  et surtout compte tenu de la complexité cristallochimique de ce composé. Quatre variétés allotropiques que nous avons appelées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ont été mises en évidence. Nous avons souvent obtenu des mélanges de ces variétés; néanmoins, les paramètres déterminants qui régissent la synthèse des phases pures ont pu être cernés.

La phase  $\alpha$  est obtenue pure à partir d'un système réactif constitué par 1 mole de  $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour 1 mole de  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$  [6]. On ajoute environ 3 ml d'eau pour 10 g de mélange. Le système réactionnel est porté 2 jours à  $100^\circ\text{C}$ . La réaction globale s'écrit :



La phase  $\alpha$  est recueillie après filtration et lavage à l'acétone.

La variété  $\gamma$  cristallise lentement lors du refroidissement de la solution saturée ayant donné naissance à la variété  $\alpha$ .

La variété  $\beta$  est obtenue pure en chauffant la variété  $\alpha$  à  $400^\circ\text{C}$ , puis en refroidissant brutalement; c'est donc une variété de haute température qui a été parfois obtenue en équilibre métastable avec  $\alpha$ , à basse température.

Enfin, la variété  $\delta$  est obtenue à  $50^\circ\text{C}$  en partant de 1 mole de  $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour 2 moles de  $\text{BiOHCrO}_4$  avec un très large excès de  $\text{CrO}_3$  (10 chrome pour 1 bismuth) et environ 5 ml d'eau pour 10 g de solides. La réaction globale s'écrit :



La phase  $\delta$  est filtrée et lavée à l'acétone.

L'analyse chimique des phases pures a été effectuée selon les techniques exposées dans une précédente Note [6]. Les résultats sont reportés dans le tableau I; ils sont en bon accord avec les formules proposées.

Des monocristaux de taille suffisante pour une étude cristallographique ont été obtenus par évaporation lente, dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ , d'un système ayant donné naissance à  $\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_3$  et à  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \delta$ . En revanche les monocristaux de  $\text{AgTl}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \alpha$  et de  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \gamma$  sont obtenus par la méthode de variation lente de température entraînant une diminution de solubilité. Étant donné le mode de préparation de  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \beta$  et de  $\text{AgTl}(\text{CrO}_4)_2$ , nous n'avons jamais pu obtenir des monocristaux de ces phases.

$\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_3$  se présente sous la forme de plaquettes pseudo-hexagonales jaunes alors que  $\text{AgTl}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristallise en aiguilles parallélépipédiques rouges dont les extrémités sont plus ou moins tronquées. Les monocristaux de la phase  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \alpha$  se présentent sous la forme de plaquettes épaisses jaunes à section pseudo-hexagonale; la phase  $\gamma$  apparaît sous la forme de gros cristaux rouge-foncé présentant de multiples troncatures tandis que la variété  $\delta$  cristallise en petites plaquettes rouges dont la section est un parallélogramme.

L'étude cristallographique de ces monocristaux a permis de déterminer les paramètres cristallins ainsi que les groupes spatiaux de ces phases. Les valeurs des paramètres ont été affinées par la méthode des moindres carrés d'après les données des diagrammes de poudre indexés. Les résultats sont reportés dans le tableau II où sont comparées masses volumiques expérimentales et masses volumiques calculées. En raison de la difficulté d'obtenir des quantités suffisantes des variétés pures  $\gamma$  et  $\delta$ , seule la masse volumique expérimentale de la phase  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2 \alpha$  a été déterminée.

Les structures cristallines de toutes ces phases, à l'exception de la variété  $\alpha$  de  $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$ , sont originales. Cette dernière phase est isotype de la phase  $\alpha$  des composés du rubidium et de l'ammonium  $\text{Rb}$  et  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{CrO}_4)_2$  [2].

L'étude thermique de ces chromates a été effectuée sous oxygène à la pression atmosphérique. La courbe d'analyse thermique différentielle de  $Tl_2(CrO_4)_3$  présente un seul pic endothermique à 255 °C, correspondant à la fusion avec décomposition du produit. Le spectre X des phases obtenues après refroidissement met en évidence  $Tl_2Cr_2O_7$  et  $TlCr(CrO_4)_2$ , [7]. Il y a donc simultanément réduction du thallium III en thallium I et réduction partielle du chrome VI en chrome III.

C'est l'étude thermique de  $AgTl(CrO_4)_2 \cdot 1H_2O$  qui nous a permis de mettre en évidence la présence d'une molécule d'eau dans la formule de ce composé. En effet, le spectre infrarouge ne montre pas clairement la présence de cette molécule d'eau. La courbe d'analyse thermique différentielle (*fig.*) présente deux pics endothermiques intenses à 180 et 300°C respectivement. Le second pic correspond à la fusion du solide; le diagramme X après refroidissement montre la présence de  $Ag_2Cr_2O_7$  et de  $Tl_2Cr_2O_7$ .

A 300°C, le thallium est donc réduit à l'état monovalent, mais le chrome est toujours au degré d'oxydation VI.

Le pic à 180°C a été attribué à la déshydratation du monohydrate selon la réaction :



La perte de masse mesurée par thermogravimétrie : 3,1 %, est en bon accord avec la valeur calculée : 3,20 % (*fig.*).

Nous avons vérifié qu'après le pic à 180°C, le thallium reste bien à l'état trivalent. Ce dosage a été effectué en mettant à profit le fait qu'à froid le sel de Mohr réduit seulement les ions chromate à l'état de chrome III, tandis qu'à l'ébullition et en atmosphère inerte le sel de Mohr réduit en plus le thallium trivalent à l'état monovalent.

La déshydratation de  $AgTl(CrO_4)_2 \cdot 1H_2O$  conduit à un nouveau chromate double anhydre d'argent et de thallium III:  $AgTl(CrO_4)_2$ . Ce chromate a été caractérisé par son diagramme X de poudre qui est original, mais son procédé d'élaboration n'a pas permis d'obtenir de monocristaux.

Le diagramme d'analyse thermique différentielle de  $TlBi(CrO_4)_2 \alpha$  est complexe; on distingue plusieurs pics endothermiques (*fig.*). A 340°C un pic faible correspond à un changement de variété allotropique car la thermobalance, à cette température, n'a enregistré aucune perte de masse. La variété de haute température  $\beta$  ainsi obtenue reste figée à la température ambiante comme pour le composé du rubidium  $RbBi(CrO_4)_2$ , [2]. Cette phase de haute température a été également obtenue de façon aléatoire à 50°C, mélangée à la variété  $\alpha$ . Le diagramme de poudre de  $TlBi(CrO_4)_2 \beta$  présente une étroite analogie avec celui des phases analogues du rubidium et de l'ammonium  $(Rb, NH_4)Bi(CrO_4)_2 \beta$  [2] dont nous n'avons pu obtenir de monocristaux. Il est probable que ces trois phases soient isotypes. Les autres pics plus intenses notamment celui à 460°C, correspondent à la destruction de la phase  $\beta$  accompagnée d'un phénomène de fusion partielle. Il n'a pas été possible de préciser la nature des phases obtenues.

Pour conclure l'étude des phases  $TlBi(CrO_4)_2$ , il faut remarquer que lorsque les temps de réaction de préparation sont supérieurs à plusieurs semaines, l'oxydation partielle des ions thalleux conduit à l'obtention des phases mixtes  $Tl^I Tl^{III}_x Bi_{(1-x)}(CrO_4)_2$ . C'est ainsi que nous avons mis en évidence un mélange de phases  $\alpha$  et  $\beta$  pour lequel les analyses chimiques donnent un taux de substitution du bismuth par du thallium trivalent voisin de 15 %. En outre, des cristaux dans lesquels le thallium trivalent est substitué par environ 30 % de bismuth et isotypes de la phase  $Tl^I Tl^{III}(CrO_4)_2$  [8] ont été isolés. L'isotypie avec cette phase a été confirmée par une étude sur monocristal. Les paramètres cristallins affinés de la phase  $Tl^I Tl^{III}_{0.7} Bi_{0.3}(CrO_4)_2$  sont consignés dans le tableau II.

(\*) Remise le 21 mars 1983.

- [1] Y. GERAULT, A. LECERF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 41.  
 [2] A. LECERF, Y. CUDENNEC, A. RIOU et Y. GERAULT, *Comptes rendus*, 294, série II, 1982, p. 713.  
 [3] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GERAULT, *Comptes rendus*, 294, série II, 1982, p. 781.  
 [4] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GERAULT, *Comptes rendus*, 295, série II, 1982, p. 19.  
 [5] CROOKES, *Chem. News*, 8, 255, 1863.  
 [6] Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GERAULT, *Comptes rendus*, 293, série II, 1981, p. 369.  
 [7] K. A. WILHELMI, *Ark. Kem.*, 26, 1966 a, p. 131.  
 [8] N. I. BASHILOVA, Ya. M. NESTEROVA et Yu. Ya. KHARITONOV, *J. Inorg. Chem.*, 13, (6), 1968, p. 792 (en Russe).

Laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques et de Cristallographie,  
 I.N.S.A., 20, avenue des Buttes-de-Coennes, 35043 Rennes Cedex.

TABLEAU I

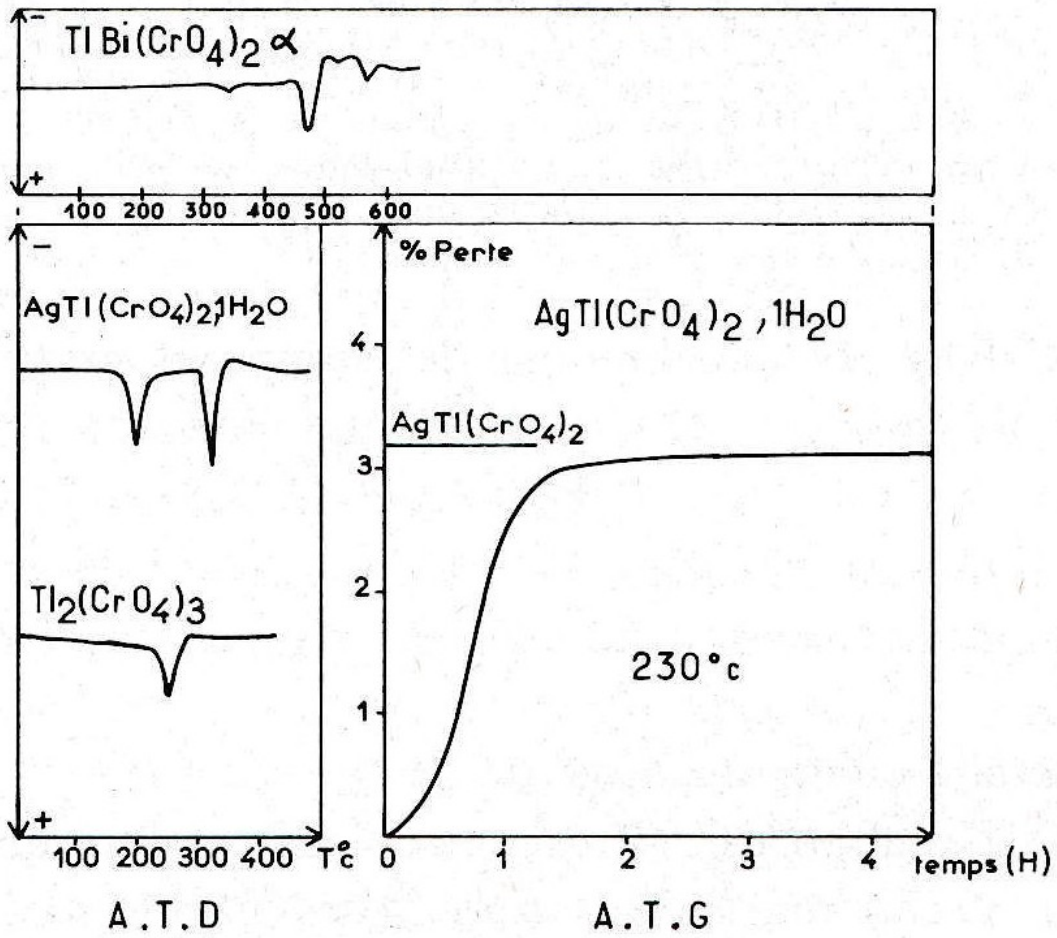
Analyses chimiques

Phases	M <sup>+</sup> (%)		M <sup>3+</sup> (%)		Cr (%)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Tl <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	—	—	54,2	54,02	20,6	20,61
AgTl(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O . . . .	19,3	19,19	37,7	36,35	18,4	18,5
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> α . . . . .	31,4		32,5		16,0	
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> β . . . . .	32,5	31,67	32,6	32,38	16,2	16,11
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> γ . . . . .	32,1		32,8		16,1	
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> δ . . . . .	32,3		32,2		17,1	

TABLEAU II

Paramètres cristallins.

Phases	Système cristallin	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	ρ <sub>obs</sub>	ρ <sub>calc</sub>	z
Tl <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	Orthorhombique	<i>Pbcn</i>	12,805 (13)	8,776 (11)	8,651 (7)	—	5,07	5,17	4
AgTl(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O . . . .	Orthorhombique	<i>Pnma</i> ou <i>Pna2<sub>1</sub></i>	18,336 (12)	5,674 (5)	7,329 (5)	—	4,86	4,90	4
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> α . . . . .	Orthorhombique	<i>Pnna</i>	10,020 (8)	12,859 (16)	5,726 (5)	—	5,75	5,81	4
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> γ . . . . .	Monoclinique	<i>P2</i> , <i>Pm</i> ou <i>P2/m</i>	8,818 (11)	17,059 (5)	7,272 (7)	91,27 (5)	—	5,88	6
TlBi(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> δ . . . . .	Monoclinique	<i>P2<sub>1/c</sub></i>	10,438 (11)	12,884 (9)	5,421 (5)	93,24 (12)	—	5,89	4
Tl <sup>I</sup> Tl <sup>III</sup> Bi <sub>0,3</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . .	Orthorhombique	<i>Pnma</i>	14,66 (2)	5,748 (6)	8,578 (10)	—	—	5,90	4



Analyses thermiques.