Etude structurale comparée des chromates : $M(I)M(III)(CrO_4)_2$

$M(I) = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$ et Tl^+ ;

$M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{3+}$ et Bi^{3+}

Yannick CUDENNEC ^{a*}, Yves GERAULT ^a, Amédée RIOU ^b, André LECERF ^a

^a Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et de cristallographie, INSA-Rennes, 20, avenue des buttes de Coesmes, 35043 Rennes cedex, France

^b Laboratoire IMMO, UMR 6501, faculté des sciences, 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers cedex, France

Présenté par Jean ROUXEL.

*Correspondance et tirés à part

(Reçu le 4 mars 1998, accepté le 9 mars 1998)

[https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(98\)80419-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(98)80419-2)

Résumé - Parmi les nombreux composés de formule type $M(I)M(III)(CrO_4)_2$, le bismuth trivalent se distingue des autres cations à cause de son environnement particulier peu organisé. En outre, la quasi-totalité de ces composés possèdent des structures en feuillets. $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$, fait exception à la règle en ayant une structure tridimensionnelle. Ce type structural n'existe que si le rayon ionique du cation monovalent $M(I)$ est proche du rayon ionique de l'oxygène O^{2-} voisin de 1,40 Å, ce qui est le cas pour Rb^+ , NH_4^+ et Tl^+ .

structure / cristal / cation + / cation 3+ / chromate

Abstract - Comparison of crystal structures of chromates: $M(I)M(III)(CrO_4)_2$; $M(I) = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$ and Tl^+ ; $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{3+}$ and Bi^{3+} . Among compounds of formula type $M(I)M(III)(CrO_4)_2$, the structures of trivalent bismuth compounds are always different from the others, because the surrounding of bismuth is never well-defined. Besides, nearly all these compounds have two-dimensional structures with the exception of $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$, which is three-dimensional. This structural type can exist only when the ionic radius of the monovalent cation has a value near that of O^{2-} ion (1.40 Å), as for Rb^+ , NH_4^+ and Tl^+ .

structure / crystal / cation + / cation 3+ / chromate

Abridged English Version

1. Introduction

Much work has been carried out and published on compounds of formula type: $M(I)M(III)(CrO_4)_2$ with $M(I) = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$ and Tl^+ and $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Tl^{3+}$ and Bi^{3+} . Excepted for bismuth containing compounds, whose crystal structures are very different, the structures of the other trivalent cations are often isomorphous.

The difference between bismuth and the other cations finds its origin in the different surroundings accepted by this ion. In the case of $Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ and Tl^{3+} , the cation surrounding is always octahedral, whereas for trivalent bismuth, the surrounding is never well-defined, even for compounds of different stoichiometries [18-25]. This feature is similar to that of monovalent thallium because their electronic structures are equivalent.

Generally, these solid phases present a structural type built with $M(III)(CrO_4)^-$ sheets. Nevertheless $AgBi(CrO_4)_2$, $LiCr(CrO_4)_2$ and $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$, have a three-dimensional framework. In the case of compounds of the family $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$, a comparative study of the two-dimensional and three-dimensional types has been carried out in order to explain the modification between these two structural types and why the three-dimensional type exists only for the Rb^+, NH_4^+ and Tl^+ cations.

2. Discussion

The structure of $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$ has a three-dimensional framework (*figure 6*) (See the precedent paper in the present journal [25]). Until 1972, this structure was considered as isomorphous with that of $CsCr(III)(CrO_4)_2$ because these two phases present a similar X-ray powder pattern, the same unit-cell, the same space group (Pnma) and the same number of independant atoms located in the same crystallographic sites, but only atomic coordinates are different.

However, the structure of $CsCr(III)(CrO_4)_2$ is not three-dimensional. It is built with $Cr(CrO_4)^-$ sheets, parallel to the (b,c) plane. The difference between the structural type $Tl(I)Tl(III)(CrO_4)_2$, (*figure 6*) and the structural type $CsCr(III)(CrO_4)_2$ (*figure 7*) is mainly due to a rotation of half the chromate groups, in addition with a change in the location of the monovalent ions. This modification can exist only if the ionic radius of the monovalent cation has a value near that of the O^{2-} ion (1.40 Å) as for Rb^+, NH_4^+ and Tl^+ .

1. Introduction

De nombreuses études ont été effectuées et publiées sur les composés de formule type $M(I)M(III)(CrO_4)_2$ avec $M(I) = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$ et Tl^+ et $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Tl^{3+}$ et Bi^{3+} [1-17]. A l'exception des composés du bismuth, qui sont structurellement très différents, les composés de l'aluminium, du fer, du chrome et du thallium présentent de grandes analogies structurales et de nombreuses isotopies. Dans le cas des composés du type $M(I)Bi(III)(CrO_4)_2$ avec $M(I) = K^+, Rb^+, NH_4^+, Ag^+$ et Tl^+ [11-13, 15-17], il n'existe aucune analogie structurale avec les composés des autres cations trivalents. La raison essentielle, qui explique cette différence de comportement du bismuth, réside vraisemblablement dans la coordination variable et peu organisée du bismuth trivalent. En effet, cette coordinence peut varier de 6 à 10, bien qu'elle soit le plus souvent égale à 8. Ce comportement est à rapprocher de celui du thallium monovalent, ce qui n'est pas surprenant puisque ces deux ions sont isoélectroniques. Ce caractère peu organisé de l'environnement se retrouve également dans le cas des ions alcalins, qui peuvent d'ailleurs être

remplacés dans de nombreuses structures par des ions Tl^+ , sans induire de modifications structurales. L'environnement particulier du bismuth induit, en outre, la formation de nombreuses variétés allotropiques : 2 pour les composés du rubidium et de l'ammonium, 4 pour celui du thallium monovalent. En général, ces phases présentent des structures en feuillets. C'est le cas de α -(Rb, NH_4 et Tl)Bi(CrO₄)₂ [13, 15, 17]. Le polyèdre [BiO₈] met en commun deux arêtes avec deux groupements chromates (*figure 1*). En revanche, la structure de AgBi(CrO₄)₂ se distingue par son caractère tridimensionnel. Les environnements du bismuth et de l'argent sont assez semblables. Ils sont constitués de 8 oxygènes [AgO₈] et [BiO₈], mais, dans ce cas, 4 arêtes du polyèdre du bismuth sont partagées avec 4 arêtes appartenant à 4 polyèdres différents de l'argent et 4 arêtes du polyèdre de l'argent sont également partagées avec 4 arêtes appartenant à 4 polyèdres différents du bismuth [12] (*figure 2*). Cette caractéristique de l'environnement du bismuth trivalent se retrouve également dans tous les chromates de stoechiométrie différente, dont la structure est connue à ce jour: AgBi(Cr₂O₇)₂, [18], MBi(CrO₄)(Cr₂O₇)₂·H₂O [19, 20], RbBi(Cr₂O₇)₂ [21], Bi₂(CrO₄)₂(Cr₂O₇) [22], (NH_4 et Tl) Bi(Cr₂O₇)₂ [23], HBi₃(CrO₄)₂ O₃ [24].

A l'inverse, dans les composés de l'aluminium, du fer, du chrome et du thallium, le cation trivalent se trouve toujours dans un environnement octaédrique assez peu déformé. Chaque octaèdre est relié par chaque sommet à 6 tétraèdres chromate différents qui assurent la liaison avec les autres octaèdres (*figure 3 et 4*), à une exception près pour le composé LiCr(CrO₄)₂ [1]. Dans ce composé, les groupements octaédriques mettent en commun une arête, en plus de leurs liaisons via des groupements chromate (*figure 5*). Ce type structural se distingue totalement des autres, dans la mesure où le lithium et le chrome trivalent sont répartis statistiquement dans le même site octaédrique, mais aussi par son caractère tridimensionnel.

Une étude de synthèse des différents types structuraux rencontrés dans le cas du fer et du chrome trivalent a été publiée par A. Bonnin et al. en 1974 [7]. L'enchaînement des différents polyèdres engendre, d'une façon générale, des feuillets de formule $[M(III)(CrO_4)_2]^-$ entre lesquels viennent s'intercaler les ions monovalents. Un type structural échappe néanmoins à cette règle ; il s'agit du type structural auquel appartient la phase solide Tl(I)Tl(III)(CrO₄)₂ [3, 4], dont la structure est, dans ce cas, tridimensionnelle. Ce type structural particulier, tridimensionnel, n'est rencontré que pour les cations Rb^+ , NH_4^+ et Tl^+ . Nous avons entrepris l'étude comparative des deux types structuraux en feuillets et tridimensionnel, dans le but d'expliquer le passage de l'un vers l'autre, mais également pour comprendre la raison pour laquelle la structure de type tridimensionnel n'existe que pour les cations Rb^+ , NH_4^+ et Tl^+ .

2. Discussion

Au cours de l'étude des chromates doubles de bismuth et de thallium monovalent [15], nous avons mis en évidence une phase cristallisée de structure isotype de Tl(I)Tl(III)(CrO₄)₂, dont la structure est exposée dans la publication précédente de la présente revue [25] et dans laquelle une partie relativement importante de bismuth trivalent se substitue au thallium trivalent.

La structure de Tl(I)Tl(III)(CrO₄)₂, est tridimensionnelle (*figure 6*). Elle fait apparaître un enchevêtrement de tunnels aplatis, se développant suivant l'axe *b*, disposés en zigzag et dans lesquels viennent se placer les thalliums monovalents comme le feraient des ions alcalins. Jusqu'en 1972 [51], on a pensé qu'elle était isotype de la structure de CsCr(III)(CrO₄)₂, déterminée par K.A. Wilhelmi en 1966 [2] et qui est caractérisée par la présence de feuillets. Cette ambiguïté a pu se développer car ces deux phases possèdent des diagrammes RX de poudre présentant une certaine ressemblance, mais surtout parce que leurs mailles sont voisines, le groupe spatial (Pnma), le nombre d'atomes indépendants ainsi que les sites cristallographiques étant parfaitement identiques. Seules les valeurs des coordonnées de positions atomiques diffèrent. Il nous a paru intéressant de comparer ces deux structures. L'environnement du chrome trivalent est représenté, *figure 4*. Il présente une grande analogie avec celui du thallium trivalent représenté *figure 3*. Les projections

suivant l'axe b ont été tracées grâce au logiciel de dessin Carine cristallographie 3.0, *figure 7* pour $\text{CsCr(III)(CrO}_4)_2$ et *figure 6* pour $\text{Tl(I)Tl(III)(CrO}_4)_2$. Dans les deux structures, les octaèdres MO_6 se projettent suivant l'axe b par paires dont les axes diagonaux présentent la même inclinaison suivant une rangée parallèle à l'axe c . L'inclinaison des axes diagonaux des octaèdres change entre deux rangées contiguës. Pour le composé du thallium, la moitié des groupements chromate (3 Cr(I)) assure le pontage entre les 2 octaèdres de la même paire ; l'enchaînement s'effectuant aussi suivant l'axe b . L'autre moitié des groupements chromate (3 Cr(II)) assure le pontage avec des paires appartenant à des rangées voisines de part et d'autre. Il n'existe aucune liaison directe entre les paires d'une même rangée. L'enchaînement s'effectue donc par l'intermédiaire de paires situées dans les rangées voisines. Ce fait confère à la structure son caractère tridimensionnel, avec la formation de tunnels aplatis disposés en zigzag, dans lesquels viennent se placer les atomes de thallium monovalent. En revanche, dans le cas de $\text{CsCr(III)(CrO}_4)_2$, une moitié des groupements chromate assure la liaison entre des octaèdres d'une même paire, l'autre moitié assure la liaison avec des paires de la même rangée. Il n'y a plus aucune liaison entre les rangées, ce qui se traduit par la formation de feuillets parallèles au plan (b, c). La structure de type $\text{Tl(I)Tl(III)(CrO}_4)_2$, tridimensionnelle, se différencie de la structure en feuillets de type $\text{CsCr(III)(CrO}_4)_2$, essentiellement par un basculement de certains groupements chromate, associé à un déplacement des cations monovalents. Les composés dont une forme allotropique est tridimensionnelle existent également pour la quasi-totalité d'entre eux, sous une deuxième forme allotropique en feuillets.

Le type structural tridimensionnel $\text{Tl(I)Tl(III)(CrO}_4)_2$, possède trois représentants parmi les chromates de thallium trivalent : $\beta\text{-NH}_4\text{Tl(CrO}_4)_2$, $\beta\text{-RbTl(CrO}_4)_2$ [14] et bien évidemment $\text{Tl(I)Tl(III)(CrO}_4)_2$. On retrouve les mêmes cations monovalents parmi les chromates de fer trivalent isotypes : $\beta\text{-NH}_4\text{Fe(CrO}_4)_2$, $\beta\text{-RbFe(CrO}_4)_2$ et $\beta\text{-TlFe(CrO}_4)_2$ [71]. Nous avons comparé les rayons ioniques des cations trivalents et des cations monovalents [26] existant dans tous ces composés : $R(\text{Al}^{3+}) = 0,51 \text{ \AA}$; $R(\text{Cr}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$; $R(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$; $R(\text{K}^+) = 1,33 \text{ \AA}$; $R(\text{Tl}^+) = 1,47 \text{ \AA}$; $R(\text{Cs}^+) = 1,67 \text{ \AA}$; $R(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$; $R(\text{Ti}^{3+}) = 0,95 \text{ \AA}$; $R(\text{NH}_4^+) = 1,43 \text{ \AA}$; $R(\text{Rb}^+) = 1,47 \text{ \AA}$.

On constate que le type structural tridimensionnel est induit, non pas par la taille du cation trivalent, mais par celle du cation monovalent qui devrait être voisine de $1,45 \text{ \AA}$. Si la taille de celui-ci est inférieure (K^+ , Na^+), on obtient une structure en feuillets de symétrie monoclinique pour les composés du chrome, du fer et de l'aluminium trivalents. Si elle est supérieure (Cs^+), on constate que la structure est orthorhombique, mais présente également des feuillets. C'est le cas des composés du chrome et du fer trivalents [7]. Cette valeur particulière du rayon ionique du cation monovalent conditionnant l'existence du type structural tridimensionnel, est proche de celle du rayon ionique de l'oxygène $R(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$. Cette coïncidence nous incite à penser que le basculement des groupements chromates, associé à un déplacement de cations monovalents, ne peut s'effectuer que si les rayons ioniques de l'oxygène et du cation monovalent sont voisins. Une publication récente vient corroborer cette hypothèse. L'existence d'une phase isotype de $\text{Tl(I)Tl(III)(CrO}_4)_2$, est annoncée dans le cas du scandium $R(\text{Sc}^{3+}) = 0,81 \text{ \AA}$ pour le cation monovalent Rb^+ [27].

Références bibliographiques

- [1] Wilhelmi K.A., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 13 (1966) 437-439.
- [2] Wilhelmi K.A., Arkiv für Kemi 26(13) (1966) 141-147.
- [3] Bashilova N.I., Nesterova Ya.M., Kharitonov Yu.Ya, Russian J. Inorg. Chem. 13(6) (1968) 792-794.
- [4] Koz'min P.A., Surazhskaya M.D., Zh. Strukt. Khim. 9 (1968) 917.
- [5] Hardy A., Gaboriaud F., Acta Cryst. B28 (1972) 2329- 2332.

- [6] Bonnin A., Hardy A., Garnier F., C. R. Acad. Sci. Paris 276 (1973) 1381-1384.
- [7] Bonnin A., Diaz-Caceres J., Gravereau P., Hardy A., C. R. Acad. Sci. Paris 279 (1974) 939-942.
- [8] Gravereau P., Hardy A., Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 99 (1976) 206-210.
- [9] Cudennec Y., Bonnin A., J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 155-156.
- [10] Gravereau P., Hardy A., Bonnin A., Acta Cryst. B33 (1977) 1362-1367.
- [11] Gérault Y., Lecerf A., C. R. Acad. Sci. Paris C289 (1979) 41-44.
- [12] Riou A., Roult G., Acta Cryst. B35 (1979) 2494-2499.
- [13] Lecerf A., Cudennec Y., Riou A., Gérault Y., C. R. Acad. Sci. Paris 294 (1982) 713-715.
- [14] Cudennec Y., Lecerf A., Riou A., Gérault Y., C. R. Acad. Sci. Paris, série IIb 295 (1982) 19-22.
- [15] Lecerf A., Cudennec Y., Riou A., Gérault Y., C. R. Acad. Sci. Paris, série IIb 296 (1983) 1047-1050.
- [16] Riou A., Gérault Y., Cudennec Y., Rev. Chim. Minér. 23 (1986) 70-79.
- [17] Riou A., Roult G., Gérault Y., Cudennec Y., Rev. Chim. Minér. 21 (1984) 732-739.
- [18] Riou A., Roult G., Acta Cryst. 836 (1980) 1327-1331.
- [19] Riou A., Gérault Y., Cudennec Y., Acta Cryst. B38 (1982) 1693-1696.
- [20] Riou A., Gérault Y., Cudennec Y., Acta Cryst. C46, (1990) 1915-1916.
- [21] Gérault Y., Riou A., Lemarouille J.Y., Cudennec Y., Acta Cryst. C40 (1984) 220-222.
- [22] Gérault Y., Riou A., Cudennec Y., Bonnin A., Rev. Chim. Minér. 24 (1987) 631-640.
- [23] Gérault Y., Riou A., Cudennec Y., Acta Cryst., C45 (1989) 1211-1213.
- [24] Kodialam S., Kumada N., Mackay R., Sleight A.W., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 31 (1994) 739-746.
- [25] Cudennec Y., Gérault Y., Riou A., Lecerf A., C. R. Acad. Sci. Paris, série IIc 1 (1998) 247-252.
- [26] Ahrens L.H., Geochim. Cosmochim. Acta 3 (1952) 155.
- [27] Melnikov P., Ferracin L.C., J. Alloys Compounds 225 (1935) L5-L6.

Figure 1. Environnement du cation trivalent.

Figure 1. Surrounding of trivalent ion.

Figure 2. Environnement du cation trivalent.

Figure 2. Surrounding of trivalent cation.

Figure 3. Environnement du cation trivalent.

Figure 3. Surrounding of trivalent ion.

Figure 4. Environnement du cation trivalent.

Figure 4. Surrounding of trivalent ion.

Figure 5. Environnement de Li, Cr.

Figure 5. Surrounding of Li, Cr cation.

Figure 6. Projection de $\text{Tl}(\text{Bi},\text{Tl})(\text{CrO}_4)_2$ suivant b .

Figure 6. Projection of $\text{Tl}(\text{Bi},\text{Tl})(\text{CrO}_4)_2$ along b .

Figure 7. Projection de $\text{CsCr}(\text{CrO}_4)_2$ suivant b .

Figure 7. Projection of $\text{CsCr}(\text{CrO}_4)_2$ along b .