Synthèse et structure cristalline de $\text{Tl (I) Tl (III) } 0,6 \text{ Bi (III) } 0,4 (\text{CrO}_4)_2$

Yannick Cudennec, Yves Gérard, Amédée Riou, André Lecerf

► To cite this version:

Yannick Cudennec, Yves Gérard, Amédée Riou, André Lecerf. Synthèse et structure cristalline de $\text{Tl (I) Tl (III) } 0,6 \text{ Bi (III) } 0,4 (\text{CrO}_4)_2$. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série IIc, Chimie, 1998, 1 (4), pp.247-252. 10.1016/S1387-1609(98)80042-X . hal-02981400

HAL Id: hal-02981400

<https://hal.science/hal-02981400>

Submitted on 27 Oct 2020

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.

Synthèse et structure cristalline de $\text{Tl (I) Tl (III)}_{0,6} \text{Bi (III)}_{0,4} (\text{CrO}_4)_2$

Yannick CUDENNEC^a, Yves GÉRAULT^a, Amédée RIOU^b, André LECERF^a

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

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

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

Présenté par Jean ROUXEL

[https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(98\)80042-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(98)80042-X)

Résumé - La structure cristalline de $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0,6}\text{Bi(III)}_{0,4}(\text{CrO}_4)_2$, a été déterminée sur monocristal. La maille est orthorhombique, le groupe spatial, *Pnma*. Les paramètres cristallins sont les suivants : $a(\text{\AA}) = 14,652(2)$, $b(\text{\AA}) = 5,7085(12)$, $c(\text{\AA}) = 8,620(2)$, $Z = 4$, $\rho = 5,92 \text{ g.cm}^{-3}$. La structure est isotype de la structure de $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$ et a été affinée jusqu'à un facteur $R = 0,072$ ($R_w = 0,10$) en utilisant 1434 réflexions indépendantes ($I > 4\sigma(I)$). Ses principales caractéristiques résident dans le fait qu'elle est tridimensionnelle et surtout que le bismuth trivalent se trouve dans un environnement octaédrique peu déformé.

Synthèse / structure / cristal / thallium / bismuth / chromate

Abstract - **Synthesis and crystal structure of $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0,6}\text{Bi(III)}_{0,4}(\text{CrO}_4)_2$.** The crystal structure of $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0,6}\text{Bi(III)}_{0,4}(\text{CrO}_4)_2$ was determined with a single crystal. The unit-cell is orthorhombic, space group *Pnma*. The cell parameters are: $a(\text{\AA}) = 14,652(2)$, $b(\text{\AA}) = 5,7085(12)$, $c(\text{\AA}) = 8,620(2)$, $Z = 4$, $\rho = 5,92 \text{ g.cm}^{-3}$. The structure is isomorphous with $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$, and was refined to the final factor $R = 0.072$ ($R_w = 0,10$), using 1434 independent reflections ($I > 4\sigma(I)$). A three-dimensional framework and, noteworthy, trivalent bismuth atoms located in a quasi-regular octahedral surrounding, constitute the main features of the structure.

synthesis / structure / crystal / thallium / bismuth / chromate

Abridged English Version

1. Introduction

During the study of chromates of trivalent bismuth and monovalent thallium carried out in our laboratory [1], we obtained a well-crystallized phase, isostructural with $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$ [2,3], in

which a large quantity of trivalent thallium was replaced by trivalent bismuth, in an octahedral site. The preparation of single crystals allowed the structural determination and also permitted to explain the reason for the obtention of a three-dimensional framework in this solid phase.

2. Preparation

Chromates of Tl^+ and Bi^{3+} were prepared in the quaternary system Tl_2O , Bi_2O_3 , CrO_3 , H_2O (*figure 1*). The plane $\text{Tl}_2\text{O} / \text{Bi}_2\text{O}_3 = 1$ (mol), CrO_3 , H_2O (*figure 2*) has been studied. At 50 °C, two solid phases exist: $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$, and $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. Single crystals have been prepared by evaporation of an initial reacting system, of which the composition is: $(\text{Tl}_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_3)\% = 14.6$ (in weight) and $(\text{CrO}_3)\% = 26.3$ (in weight).

After 3 weeks, yellow single crystals of $\alpha\text{-TlBi}(\text{CrO}_4)_2$ [1] were obtained. After 6 weeks the figurative point of the system on the diagram in *figure 2*, is the B point. At this stage, red single crystals appear. An X-ray powder pattern shows that the structure of this new phase is isomorphous with $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$, but chemical analysis performed with an ICP spectrometer shows that it contains a large quantity of bismuth. The formula found is: $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0.6}\text{Bi(III)}_{0.4}(\text{CrO}_4)_2$. The formation of trivalent thallium is due to a partial oxidation of monovalent thallium by chromate(VI) ions.

3. Crystal structure determination

The single crystal of $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0.6}\text{Bi(III)}_{0.4}(\text{CrO}_4)_2$, used for the crystallographic studies had a truncated square bipyramidal shape ($0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$). The intensity data collection was performed with a MACH 3 NONIUS diffractometer operating with $\text{Mo-K}\alpha$ radiation. The unit-cell is orthorhombic, space group Pnma . The lattice parameters were refined by least squares from 25 reflections. The Lorentz-polarisation correction has been applied to the data. The structural determination confirmed the isomorphism with $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$ [3]. Experimental conditions of the crystal study and results of the structural refinement are reported in *table I*, atomic position parameters in *table II*.

4. Discussion

The structure has a three-dimensional framework (*figure 3*). Flattened tunnels appear in zigzag positions and spread out in the b direction. Inside are located the monovalent thallium ions surrounded by 9 oxygen atoms up to a distance of 3.11 Å. The trivalent cation (Tl,Bi) surrounding is composed of 6 oxygens belonging to 6 different chromate groups. The coordination around the (Tl,Bi)(III) atom is compared to the coordination around Bi(III) in $\alpha\text{-TlBi}(\text{CrO}_4)_2$ [4]. This study shows that trivalent bismuth can be located in a regular octahedral surrounding. Bond lengths and angles in polyhedra are reported in *table III*.

1. Introduction

Au cours de l'étude des chromates double de bismuth et de thallium monovalent [1], nous avons mis en évidence une phase cristallisée de structure isotype de $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$ [2,3], dans laquelle une partie relativement importante de bismuth trivalent se substitue au thallium trivalent. L'obtention de monocristaux a permis l'étude structurale de cette phase, dans laquelle le bismuth se placerait en site octaédrique. De plus, nous avons également étudié l'enchaînement tridimensionnel

de la structure qui est plutôt rare dans ce type de composés qui présentent généralement des structures en feuillets.

2. Partie expérimentale

Les chromates doubles de thallium (I) et de bismuth prennent naissance dans le système quaternaire Ti_2O , Bi_2O_3 , CrO_3 , H_2O . Comme représentation isotherme de ce système, nous avons choisi un trièdre trirectangle dont l'origine correspond à l'eau; les autres constituants étant figurés par des points appartenant aux différents axes, à égale distance de l'origine. Suivant ce modèle, le domaine où un composé solide pur existe à une température donnée, en équilibre avec une solution saturée, est un volume. Pour simplifier l'étude, nous avons étudié le plan de coupe qui contient le point figuratif de $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$, c'est-à-dire le plan de coupe ($\text{Ti}_2\text{O} / \text{Bi}_2\text{O}_3 = 1$ (en mol), CrO_3 , H_2O) (*figures 1 et 2*). L'étude de ce plan à 50°C a montré qu'il existait deux solides cristallisés appartenant à la famille des chromates doubles de bismuth et de thallium monovalent: $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$ et $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. Nous avons déterminé leur domaine d'existence, ainsi que leur branche de solubilité dans ce plan, à 50°C (*figure 2*), par des analyses chimiques et radiocristallographiques. Des monocristaux de ces deux composés ont été préparés en évaporant très lentement, à 50°C , des systèmes de départ, constitués à partir des produits suivants: 10^{-3} mol $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ (20), 10^{-3} mol $\text{Tl}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$, 10^{-2} mol CrO_3 et 0,2 mol H_2O .

Dans le plan de coupe ($\text{Ti}_2\text{O} / \text{Bi}_2\text{O}_3 = 1$ (en mol), CrO_3 , H_2O), cela correspond au point figuratif A de composition : % (Ti_2O , Bi_2O_3) = 14,6 % (pondéral) et % CrO_3 = 26,3 % (pondéral).

Ce point figuratif du système de départ se trouve en dehors du domaine d'existence de $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$. Lors de l'évaporation, il décrit la droite définie par le point figuratif de l'eau et le point A et traverse alors le domaine de ce composé. Au bout de 3 semaines, des monocristaux de la variété α - $\text{TlBi}(\text{CrO}_4)_2$ ont été obtenus. Ils se présentent sous la forme de plaquettes épaisses jaunes à section pseudo-hexagonale. Après 6 semaines, le point figuratif du système se trouve en B et nous avons alors constaté l'apparition de nouveaux cristaux rouges ayant la forme de prismes tronqués. Après récupération, lavage à l'eau et séchage à l'acétone du mélange solide obtenu, environ 10 mg de ces cristaux ont été triés. Le thallium, le bismuth ainsi que le chrome ont été dosés au spectromètre à plasma (ICP). Les résultats ont montré qu'ils contenaient du thallium trivalent et que leur formule était du type $\text{Tl(I)Tl(III)}_x\text{Bi(III)}_{(1-x)}(\text{CrO}_4)_2$ avec x voisin de 0,6. Lorsque les temps de réaction sont très longs, une oxydation partielle du thallium (I) en thallium (III) par les ions chromate se produit, donnant ainsi naissance à un composé mixte Tl(III),Bi(III) dont la structure est isotype de $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$ [3]. Un diagramme de Debye-Scherrer effectué sur un tri de quelques cristaux présente une très grande analogie avec cette dernière phase.

3. Études structurales

Un monocristal de $\text{Tl(I)Tl(III)}_x\text{Bi(III)}_{(1-x)}(\text{CrO}_4)_2$ de couleur rouge, dont la forme ressemble à une bipyramide tronquée à base pseudo-carrée et dont les dimensions sont approximativement égales à $0,3 \times 0,3 \times 0,2$ (mm), a été choisi pour l'étude structurale. La mesure des intensités de diffraction a été réalisée grâce à un diffractomètre Mach 3 Nonius, utilisant la longueur d'onde $\text{Mo-K}\alpha$, monochromatisée par une lame de graphite. La maille est orthorhombique. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés à l'aide de 25 réflexions optimisées. L'hypothèse d'une isotypie avec $\text{Tl(I)Tl(III)}(\text{CrO}_4)_2$, de groupe spatial Pnma a été confirmée. L'affinement de la structure converge très rapidement jusqu'à une valeur de R égale à 10,2 %. Après avoir effectué des corrections d'absorption grâce au programme Difabs, l'affinement de la structure conduit à une valeur de R égale à 7,2 % ($R_w = 10,0$ %). Les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement de la structure sont reportés dans le *tableau I*. La structure de $\text{Tl(I)Tl(III)}_{0,6}\text{Bi(III)}_{0,4}(\text{CrO}_4)_2$ comporte 1 Tl(I) , 1 Tl(III) ou Bi(III) , 2 Cr(VI) et 6 oxygènes, indépendants. L'affinement des

paramètres d'agitation thermique anisotrope n'a été effectué que pour les atomes lourds. Les paramètres de positions atomiques sont reportés dans le *tableau II*.

4. Discussion

La structure est tridimensionnelle (*figure 3*). 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. Ils sont environnés par 7 oxygènes à des distances inférieures à 3 Å ou 9 oxygènes si l'on prend en compte des distances jusqu'à 3,11 Å. Les valeurs des distances et angles des autres polyèdres sont consignées dans le *tableau III*. Le cation trivalent est relié à 6 groupements chromate : 3 Cr(1)O₄ par l'intermédiaire des oxygènes 01 et 05 et 3 Cr(2)O₄ par l'intermédiaire des oxygènes 02 et 03. L'enchaînement des polyèdres de M(III) par l'intermédiaire des groupements chromate, génère alors une structure tridimensionnelle. Le cation trivalent est soit du thallium, soit du bismuth. Le bismuth trivalent se trouve donc dans un environnement octaédrique peu déformé, ce qui, à notre connaissance, est original pour ce type de composés. À titre de comparaison, nous reproduisons sur la *figure 4*, l'environnement du bismuth dans le composé α -TlBi(CrO₄)₂ qui se forme avant que l'oxydation du Tl(I) en Tl(III) ne devienne suffisamment importante pour induire la cristallisation de Tl(I)Tl(III)_xBi(III)_(1-x)(CrO₄)₂. La structure de α -TlBi(CrO₄)₂ est isotype de celle de α -RbBi(CrO₄)₂ qui a été déterminée sur poudre par diffraction de neutrons [4]. Le bismuth est entouré de 8 oxygènes, constituant un environnement très dissymétrique. En effet, dans le même demi-espace, 4 oxygènes, à distance courte du bismuth, sont reliés à 4 groupements chromate, alors que dans l'autre demi-espace, 4 oxygènes, à distance plus longue, ne sont reliés qu'à 2 groupements chromate avec mise en commun d'une arête O-O. On est loin de l'environnement de type octaédrique observé pour les autres cations trivalents.

Cette étude a donc permis de montrer que le bismuth trivalent pouvait se placer dans un environnement octaédrique peu déformé, en se substituant à du thallium trivalent, ce qui à notre connaissance, est original.

Références bibliographiques

- [1] Lecerf A., Cudennec Y., Riou A., Gérault Y., *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II* 296 (1983) 1047-1050.
- [2] Bashilova N.I., Nesterova Ya.M., Kharitonov Yu.Ya., *Russian J. Inorg. Chem.* 13(6) (1968) 792-794.
- [3] Koz'min PA., Surazhskaya M.D., *Zh. Strukt. Khim.* 9 (1968) 917.
- [4] Riou A., Roult G., Gérault Y., Cudennec Y., *Rev. Chim. Minér.* 21. (1984) 732-739.

Tableau I. Données expérimentales pour l'étude structurale.**Table I.** Experimental data for the crystal study.

<i>Données cristallines</i>	
Taille du cristal	0,3 × 0,3 × 0,2 mm
Symétrie	Orthorhombique
Groupe spatial	<i>Pnma</i> (62)
Paramètres de la maille (Å)	$a = 14,652(2)$, $b = 5,7085(12)$, $c = 8,620(2)$
Volume (Å ³)	721,0(5)
Masse molaire	642,57 g·mol ⁻¹
<i>Z</i>	4
Masse volumique	5,92 g·cm ⁻³
<i>Mesure des intensités</i>	
λ Mo-Kα	0,71073 Å
Monochromateur	Lame de graphite
Mode de balayage	ω – 2θ
Amplitude de balayage	0,71 + 0,43 tanθ
Ouverture de fente	2,14 + 0,27 tanθ
θ maximal	30°
<i>hkl</i> (min., max.)	<i>h</i> (-20,20) <i>k</i> (0,8) <i>l</i> (0,12)
Réflexions standard	3, mesure toutes les 2 h, pas de variations
Réflexions indépendantes	2418
Réflexions : $I > 4\sigma(I)$	1434
Coefficient d'absorption (μ)	496,56 cm ⁻¹
Coefficient de transmission min.	0,6975
Coefficient de transmission max.	1,4225
<i>Affinement</i>	
Paramètres affinés	45
Facteurs <i>R</i> , <i>R_w</i>	0,072, 0,100
Esd	2,68

Tableau IIa. Coordonnées atomiques.**Table IIa.** Atomic coordinates.

Atomes		x	y	z	$U_{eq.} \times 100 \text{ (Å}^2\text{)}$
Tl(I)	4c	0,37113(9)	0,2500	0,03442(19)	2,14(7)
Tl, Bi	4c	0,10395(8)	0,2500	0,18478(15)	0,65(5)
Cr(1)	4c	0,4659(3)	0,7500	0,2815(7)	0,8(2)
Cr(2)	4c	0,2865(3)	0,2500	0,4849(7)	0,8(2)
		x	y	z	$B(iso)$
O(1)	8d	0,0162(11)	0,507(4)	0,300(2)	1,9(3)
O(2)	8d	0,2008(11)	0,500(4)	0,097(2)	1,7(3)
O(3)	4c	0,1766(17)	0,2500	0,416(3)	1,9(5)
O(4)	4c	0,3618(18)	0,2500	0,347(3)	2,0(5)
O(5)	4c	0,4773(14)	0,7500	0,468(3)	1,0(4)
O(6)	4c	0,3623(17)	0,7500	0,237(3)	2,1(5)

Tableau IIb. Paramètres de déplacement atomique $U(i, j) \times 100$ pour Tl, Bi, Cr.**Table IIb.** General displacement anisotropic parameters $U(i, j) \times 100$ for Tl, Bi, Cr atoms.

$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
1,74(6)	2,47(8)	2,21(7)	0,00	0,34(6)	0,00
0,60(4)	0,49(5)	0,86(5)	0,00	0,07(5)	0,00
0,8(2)	0,4(2)	1,2(3)	0,00	0,14(18)	0,00
0,5(2)	0,9(2)	1,1(3)	0,00	-0,28(19)	0,00

Tableau III. Distances et angles dans les polyèdres (les atomes notés (') correspondent à des positions équivalentes).**Table III.** Bond lengths and angles in polyhedra (atoms noted (') correspond to equivalent positions).

	Distances (Å)	Angles (°)
<i>Polyèdres : MO₆ (Tl,Bi)</i>		
	(2X) M–O1 : 2,189(20)	(1X) O1–M–O1' : 84,3(8)
	(2X) M–O2 : 2,152(18)	(2X) O1–M–O2 : 95,9(7)
	(1X) M–O3 : 2,26(3)	(2X) O1–M–O3 : 83,0(7)
	(1X) M–O5 : 2,21(2)	(2X) O2–M–O3 : 90,0(7)
		(2X) O2–M–O5 : 93,3(7)
	Moyenne : M–O : 2,19	(2X) O1–M–O5 : 93,7(7)
		(1X) O2–M–O2' : 83,2(7)
		(2X) O1–M–O2' : 172,9(7)
		(1X) O3–M–O5 : 175,6(9)
<i>Polyèdre : Cr(1)O₄</i>		
	(2X) Cr(1)–O1 : 1,72(2)	(2X) O1–Cr(1)–O5 : 111,1(8)
	(1X) Cr(1)–O5 : 1,62(3)	(2X) O1–Cr(1)–O6 : 108,4(8)
	(1X) Cr(1)–O6 : 1,57(3)	(1X) O1–Cr(1)–O1' : 107,5(9)
		(1X) O5–Cr(1)–O6 : 110(1)
	Moyenne Cr(1)–O : 1,65	Moyenne angles : 109,5
<i>Polyèdre : Cr(2)O₄</i>		
	(2X) Cr(2)–O2 : 1,73(2)	(2X) O2–Cr(2)–O3 : 107,1(8)
	(1X) Cr(2)–O3 : 1,72(3)	(2X) O2–Cr(2)–O4 : 109,5(8)
	(1X) Cr(2)–O4 : 1,62(3)	(1X) O2–Cr(2)–O2' : 110,9(9)
		(1X) O3–Cr(2)–O4 : 113(1)
	Moyenne Cr(2)–O : 1,69	Moyenne angles : 109,5

Figure 1. Diagramme quaternaire.

Figure 1. Quaternary diagram.

Figure 2. Plan $(Tl_2O, Bi_2O_3), H_2O, CrO_3$.

Figure 2. $(Tl_2O, Bi_2O_3), H_2O, CrO_3$ plane.

Figure 3. Projection de $\text{Tl}(\text{Bi,Tl})(\text{CrO}_4)_2$ suivant b .

Figure 3. Projection of $\text{Tl}(\text{Bi,Tl})(\text{CrO}_4)_2$ along b .

Figure 4. Environnement du cation trivalent. (a) $\text{Tl(Tl, Bi)(CrO}_4)_2$; (b) $\alpha\text{-TlBi(CrO}_4)_2$.

Figure 4. Surrounding of trivalent ion. (a) $\text{Tl(Tl, Bi)(CrO}_4)_2$; (b) $\alpha\text{-TlBi(CrO}_4)_2$.