Synthesis and study of aluminium and alkali chromates belonging to quaternary systems: M_2O , Al_2O_3 , CrO_3 , H_2O ($M = Na, K$)

Yannick Cudennec, André Bonnin

► To cite this version:

Yannick Cudennec, André Bonnin. Synthesis and study of aluminium and alkali chromates belonging to quaternary systems: M_2O , Al_2O_3 , CrO_3 , H_2O ($M = Na, K$). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1977, 39 (1), pp.155-156. 10.1016/0022-1902(77)80455-7 . hal-03026535

HAL Id: hal-03026535

<https://hal.science/hal-03026535>

Submitted on 26 Nov 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.

Préparation et étude de chromates d'aluminium et d'alcalin appartenant aux systèmes quaternaires M_2O , Al_2O_3 , CrO_3 , H_2O ($M = Na, K$)

(Received 26 April 1976)

YANNICK CUDENNEC et ANDRE BONNIN

Laboratoire de Chimie Minérale et de Métallurgie de L'Institut National des Sciences Appliquées
35031-Rennes Cedex. B.P. 14 A France

La préparation des chromates d'aluminium et d'alcalin a été réalisée suivant la même méthode utilisée pour l'investigation du ternaire Al_2O_3 , CrO_3 , H_2O . Bien que le nombre des composés mis en évidence reste faible, l'exploration du tétraèdre de représentation a été minutieuse, notamment celle des plans $M_2O/Al_2O_3 = 1$ (en mole) CrO_3 , H_2O à 100 et 140°C, cela afin de mettre en évidence toutes les phases solides susceptibles d'y apparaître. Au regard des essais effectués, il ne semble pas devoir exister entre 100 et 160°C d'autres composés que ceux décrits ici.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'hydroxyde d'aluminium amorphe [1,2], l'anhydride chromique et le chromate ou bichromate alcalin ont été utilisés tout d'abord comme produits de départ, puis dès leur mise en évidence, les composés $MAl(CrO_4)_2$, $2 H_2O$. Les mélanges mis en jeu, généralement entre 20 et 30 g sont placés en tubes scellés de verre et portés à la température choisie pendant au moins 4 semaines. L'état d'équilibre est alors atteint.

Après séparation, les phases solides et les solutions saturées ont été analysées. Le taux de chromate a été déterminé par oxydoréduction, celui de l'aluminium par une méthode colorimétrique qui garantit une précision meilleure que 1% [3]. Une spectrophotométrie de flamme détermine la teneur en alcalin. Les monocristaux obtenus sont étudiés à l'aide des techniques habituelles: clichés de Laüe, de Weissenberg et de Buërger. Ces clichés ont permis de déterminer les groupes spatiaux et les paramètres des mailles cristallines. Les diagrammes de poudre sont réalisés à l'aide du rayonnement K_α du chrome. La thermolyse des phases hydratées est effectuée sous courant d'oxygène, à l'aide d'une thermobalance: la vitesse de chauffe est de 30°/hr.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de l'analyse chimique des chromates d'aluminium et d'alcalin observés sont les suivants:

Phases solides	CrO_4^{2-} (%)	CrO_4^{2-} (%)	Al (%)	Al (%)	M^+ (%)	M^+ (%)
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$Na Al_3(OH)_6(CrO_4)_2$	53,31	52,97	18,45	18,49	5,11	5,25
$K Al_3(OH)_6(CrO_4)_2$	51,19	51,08	17,27	17,83	7,80	8,63
$Na Al(CrO_4)_2, 2 H_2O$	72,95	72,96	8,30	8,49	6,64	7,23
$K Al(CrO_4)_2, 2 H_2O$	69,20	69,44	8,20	8,08	11,03	11,73

Les systèmes de composition suivants permettent de préparer les diverses phases:

Phases solides	M ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CrO ₃ (%)	H ₂ O (%)	t (°C)
Na Al ₃ (OH) ₆ (CrO ₄) ₂	8,10	13,30	47,90	30,70	140
K Al ₃ (OH) ₆ (CrO ₄) ₂	4,35	4,72	25,40	65,53	100
Na Al(CrO ₄) ₂ , 2 H ₂ O	6,40	10,53	59,10	23,97	100
K Al(CrO ₄) ₂ , 2 H ₂ O	7,20	7,81	55,00	29,99	100

Na et KAl₃(OH)₆(CrO₄)₂ [4] sont pulvérulents, microcristallins de couleur allant du jaune citron au rouge brun selon la grosseur des grains. Toutes les tentatives pour obtenir des monocristaux ont échoué. L'étude cristallographique a donc été effectuée à l'aide des diagrammes de Debye-Scherrer. Ils présentent une très grande analogie avec celui de l'alunite: minéral naturel de formule KAl₃(OH)₆(SO₄)₂, dont la structure a été établie par Wang, Bradley et Steinfink [5]. La maille de ce minéral est rhomboédrique, son groupe spatial R-3 m. L'analogie observée nous a permis d'attribuer des paramètres cristallins à ces deux nouveaux composés. La confirmation de cette isotypie est actuellement en cours par détermination de la structure à partir des intensités du diagramme de poudre.

NaAl(CrO₄)₂, 2H₂O se présente sous forme de plaquettes rouges, relativement épaisses dont la plus grande section est un hexagone irrégulier;

KAl(CrO₄)₂, 2H₂O cristallise sous forme de plaquettes rectangulaires rouges. Des monocristaux de ces deux solides ont été obtenus. De l'examen des clichés de Weissenberg et de Buërger on a pu déduire les règles d'existence suivantes: pour *hkl*: $h + k = 2n$ et pour *hol*: $l = 2n$ dans le cas du sel de sodium; pour *hkl*: $h + k = 2n$ dans le cas du sel de potassium. Les groupes spatiaux possibles sont donc respectivement soit C2/c ou Cc soit C2/m ou Cm ou C2.

L'étude complète de ces structures est actuellement en cours. Ces deux sels doubles perdent leur eau en une seule fois. Le sel de potassium se déshydrate à 190°C, celui du sodium à 200°C. Les produits anhydres obtenus, Na et KAl(CrO₄)₂, sont hygroscopiques; leurs diagrammes de poudre présentent une très nette ressemblance avec ceux des chromates de fer correspondants, Na et KFe(CrO₄)₂ [6]. Grâce à cette analogie et dans l'hypothèse d'une isotypie, des indices ont été attribués aux diverses raies de diffraction des diagrammes de poudre et la valeur des paramètres cristallins en a été déduite.

Le *Tableau I* rassemble les valeurs des paramètres affinés par la méthode des moindres carrés, à partir des diagrammes de poudre, ainsi que celles des masses volumiques expérimentales et calculées. Pour les composés de type alunite les paramètres cristallins sont référés au système hexagonal.

L'ensemble de ces résultats témoigne des analogies qui existent tant sur le plan chimique que cristallographique entre ces chromates d'aluminium et les chromates de fer correspondants [6-8]. Précisons que les divers chromates d'aluminium décrits ici sont inédits et qu'une bibliographie critique relative à ces composés a été exposée dans une précédente note [1].

BIBLIOGRAPHIE

1. Y. Cudennec et A. Bonnin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 273 (1974).
2. Y. Cudennec, Thèse 3ème cycle, Rennes (1971).
3. L. Shapiro et W. W. Brannoch, *Geol. Surv. Bull.* No. 1144-A (1962).
4. Y. Cudennec et A. Bonnin, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **272**, 1325 (1971).
5. R. Wang, W. F. Bradley et H. Steinfink, *Acta Cryst.* **18**, 249 (1965).
6. A. Bonnin, Thèse, Rennes (1970).
7. A. Bonnin, A. Hardy et A. Lecerf, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **266**, 1227 (1968).
8. A. Hardy et P. Gravereau, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 271, 1304 (1970).

Tableau 1. Parametres des mailles cristallines

Phases solides	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	ρ (g/cm ³) Exp	ρ (g/cm ³) calc
NaAl ₃ (OH) ₆ (CrO ₄) ₂	7,064 ± 0,003	-	17,28 ± 0,02	-	3	2,91	2,92
KAl ₃ (OH) ₆ (CrO ₄) ₂	7,094 ± 0,003	-	17,83 ± 0,02	-	3	2,91	2,91
NaAl(CrO ₄) ₂ , 2 H ₂ O	14,08 ± 0,01	5,338 ± 0,003	10,655 ± 0,006	110,33 ± 0,05	4	2,77	2,81
KAl(CrO ₄) ₂ , 2 H ₂ O	10,785 ± 0,006	5,403 ± 0,003	10,293 ± 0,006	138,19 ± 0,05	2	2,71	2,77
NaAl(CrO ₄) ₂	8,47 ± 0,01	5,38 ± 0,01	6,76 ± 0,01	91,20 ± 0,05			
KAl(CrO ₄) ₂	8,57 ± 0,01	5,36 ± 0,01	7,54 ± 0,01	94,20 ± 0,05			