



Contribution à l'étude des arséniates et chromates condensés

David Blum

► To cite this version:

David Blum. Contribution à l'étude des arséniates et chromates condensés. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1978. Français. NNT: . tel-03667378

HAL Id: tel-03667378

<https://theses.hal.science/tel-03667378>

Submitted on 23 May 2022

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.

Numéro ordre C.N.R.S
A.O

T0859
1978/80 C

1978.4
(043)3°C

THÈSE

présentée à

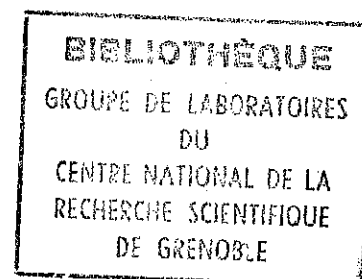
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

David BLUM



SUJET

**Contribution a l'étude des
arséniates et chromates condensés**

Soutenue le 14 décembre 1978 devant la commission d'Examen

Président J. BESSON

Examineurs } E.F. BERTAUT
P. LARUELLE
A. DURIF

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président.
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice-Président.

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N.
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZZY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIAC Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM. MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUILLER Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François

PEFFEN René
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline

MM ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy

SCHAERER René
 SHCM Jean-Claude
 STOEBSNER Pierre
 VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

Mécanique (IUT I)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT I)
 Mécanique (IUT I)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Métallurgie (IUT I)
 Géophysique-Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine Interne
 Gynécologie et Obstétrique
 Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

Spectro Physique
 Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur E.F. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur J. Besson, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, en acceptant de présider ce Jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur P. Laruelle, Professeur à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris V, qui a bien voulu venir juger ce travail.

Ma profonde gratitude va à Monsieur A. Durif, Directeur de Recherches au C.N.R.S., dont les précieux conseils et les encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail. Sa disponibilité de tous les instants, sa compréhension et sa confiance m'ont été d'un grand secours.

J'unis dans une même pensée amicale tous les membres de l'équipe "Phosphates Condensés" : Mesdames M.T. Averbuch-Pouchot, M. Bagieu-Beucher, M. Brunel-Latigt et Messieurs J. Coing-Boyat, J.C. Guitel, R. Masse et I. Tordjman. J'ai toujours trouvé auprès d'eux un esprit d'entraide qui m'a beaucoup touché. Je les en remercie sincèrement.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur L. Blond dont j'ai beaucoup apprécié l'aide technique.

Il m'est impossible de mentionner tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Cristallographie et du Centre de Calcul qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde amitié.

Madame Trévisson s'est acquittée avec compétence et rapidité de l'impression de ce mémoire. Je l'en remercie vivement.

Mademoiselle M. Chabre a assumé avec beaucoup de goût, de compétence et de patience l'édition de ce mémoire. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

PLAN DE LA THÈSE

Ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe dirigée par Monsieur DURIF, et se consacrant à l'étude des anions condensés, et plus particulièrement des phosphates condensés.

Dans l'exposé qui suit, nous adopterons le plan suivant :

CHAPITRE I	- INTRODUCTION	P. 1
CHAPITRE II	- TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	P. 8
CHAPITRE III	- STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$	P. 21
CHAPITRE IV	- STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$	P. 39
CHAPITRE V	- STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	P. 54
CHAPITRE VI	- STRUCTURE CRISTALLINE DES FORMES HEXAGONALES DE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ET $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	P. 67
CHAPITRE VII	- STRUCTURES CRISTALLINES DES FORMES α (TEMPÉRATURE AMBIANTE) ET β (HAUTE TEMPÉRATURE) DE BaCr_2O_7	P. 83
CHAPITRE VIII	- CONCLUSION	P. 107

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude cristallographique et structurale de cinq nouveaux arséniates et chromates condensés :

- Le trichromate de potassium $K_2Cr_3O_{10}$;
- Les formes hexagonales des trichromates d'ammonium et de rubidium $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ et $Rb_2Cr_3O_{10}$;
- Deux formes, à température normale et à haute température, du dichromate de baryum $BaCr_2O_7$;
- Un tripoly-arsenato-chromate de baryum monoacide $BaHAsCr_2O_{10}$;
- Un arseniate condensé de baryum hexaacide $BaH_6As_4O_{14}$.

Ces corps sont composés des éléments suivants :

Hydrogène, Azote, Oxygène, Potassium, Chrome, Arsenic, Rubidium et Baryum.

A chacun de ces éléments, x , peut être attribuée une électronégativité, x_x , que Pauling définit de la manière suivante :

$$|x_A - x_B| = 0,208 \sqrt{D_{AB} - \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB})}$$

où D_{AA} , D_{BB} et D_{AB} sont les énergies de dissociation des liens A-A, B-B et A-B exprimées en électrons volts (Pauling, 1932) (14).

A partir de là, Pauling définit la proportion de caractère ionique de la liaison A-B par la courbe $f(x_A - x_B) = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (x_A - x_B)^2 \right]$

Si nous appliquons cette définition aux liaisons X-O dans les composés que nous avons étudiés, nous obtenons le tableau suivant :

Elément X	χ_X	$ \chi_X - \chi_O $	Pourcentage d'ionicté de la liaison X-O
H	2,1	1,4	39 %
O	3,5	-	-
K	0,8	2,7	84 %
Cr	1,6	1,9	59 %
As	2,0	1,5	43 %
Rb	0,8	2,7	84 %
Ba	0,9	2,6	82 %

Le cas de l'ammonium (NH_4) est particulier ; pour simplifier, on peut le comparer au sodium Na, dont il possède globalement le nombre de protons et d'électrons. On sait que $\chi_{\text{Na}} = 0,9$; donc $|\chi_{\text{Na}} - \chi_O| = 2,6$ et le pourcentage d'ionicté de la liaison Na-O est de 82 %.

On voit que les liaisons NH_4 -O, K-O, Rb-O et Ba-O peuvent être considérées comme presque purement ioniques, alors que les liaisons Cr-O et As-O comportent un fort pourcentage de covalence.

Les corps que nous étudions dans ce travail peuvent donc être considérés comme des sels ioniques, constitués de cations, NH_4 , K, Rb ou Ba, et d'anions, chromates, arsénates ou arsénato-chromates, les protons H venant ou non donner un caractère acide à l'ensemble.

La distinction introduite ici entre liaisons ioniques et covalentes n'est pas purement formelle ; elle apparaît au contraire nettement dans les corps que nous avons étudiés, comme nous le verrons plus loin.

Nous allons d'abord examiner les propriétés des liaisons covalentes Cr-O et As-O, puis celles des liaisons ioniques NH_4 -O, K-O et Ba-O, telles qu'elles apparaissent dans les cinq composés étudiés.

I - 1 - LIAISONS COVALENTES Cr-O ET As-O

D'après la théorie de valence dirigée de Pauling (1931)⁽¹³⁾, un élément X se liant à un certain nombre q d'atomes d'oxygène, peut adopter différentes sortes d'hybridation pour ses orbitales, chacune conduisant à une figure de coordination caractéristique :

Hybridation	Figure de coordination	Exemple
sp ou dp	Segment de droite	CO ₂
sp ² ou dp ² ou ds ²	Triangle équilatéral	(NO ₃) ⁻
sp ³ ou d ³ s	Tétraèdre	(PO ₄) ³⁻
sp ³ d ou spd ³	Bipyramide trigonale	(VO ₅) ⁵⁻
sp ³ d ²	Octaèdre	(AsO ₆) ⁷⁻

Le polyèdre de base XO_q ainsi obtenu peut alors partager un ou plusieurs de ses sommets ou de ses arêtes avec d'autres polyèdres XO_q afin de donner ce qu'on appelle un anion condensé.

Notons A_ZX_N l'élément X qui possède Z protons, N neutrons et A = Z + N nucléons, et examinons ce qui se passe pour X = Cr et X = As :

- Le chrome, ${}^{52}_{24}\text{Cr}_{28}$, est un métal de transition qui possède la structure électronique suivante : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹. Ses valences possibles sont : 6, 5, 4, 3, 2, 1.

Le chrome hexavalent, ou chrome (VI), adopte l'hybridation d³s conduisant à une coordination tétraédrique qu'on retrouve chez de très nombreux oxydes (voir tableau I-1). On peut, dans ce tableau, remplacer les sulfates par les chromates, les deux éléments S et Cr prenant la même valence (VI), et l'on voit alors que les seuls chromates condensés possibles sont des chaînes finies de tétraèdres, de formule générale [Cr_nO_{3n+1}]²⁻, les autres combinaisons donnant des corps électriquement neutres ou étant impossibles.

- L'arsenic, ${}^{75}_{33}\text{As}_{42}$, est un métalloïde ayant la structure électronique : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p³. Ses valences possibles sont : 5, ± 3.

L'arsenic (V) adopte, dans les oxydes, deux hybridations : sp³, tétraédrique,

ou sp^3d^2 , octaédrique.

Lorsque sa coordination est tétraédrique, il se comporte comme le phosphore, qui se place juste au-dessus de lui dans le tableau périodique des éléments, et on peut, dans le tableau I-1, remplacer phosphates par arsénates si As est tétracoordonné.

Lorsque sa coordination est octaédrique, l'octaèdre $[AsO_6]^{7-}$ s'associe avec d'autres octaèdres $[AsO_6]^{7-}$ ou avec des tétraèdres $[AsO_4]^{3-}$, comme nous allons le voir avec $BaH_6As_4O_{14}$, et donne ainsi naissance à des anions dont la structure est imprévisible chimiquement et encore peu connus jusqu'à présent.

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'éléments dont la coordination dans les oxydes est toujours tétraédrique, tétraédrique et octaédrique, ou toujours octaédrique.

Coordination tétraédrique	Coordination tétraédrique ou octaédrique	Coordination octaédrique
P (V)	Al (III)	V (III)
S (VI)	Si (IV)	Cr (III)
Cr (VI)	V (V) (également VO_5)	Nb (V)
Mn (VII)	Ge (IV)	Sb (III, IV, V)
Te (VI)	As (V)	Ta (V)
Re (VII)	Mo (VI)	
	W (VI)	

I - 2 - LIAISONS IONIQUES K-O, BA-O ET NH_4 -O

Les liaisons ioniques obéissent aux lois de l'électrostatique classique. Les cations s'entourent du plus grand nombre possible d'atomes d'oxygène, tout en gardant une structure compacte, mais la liaison ne s'exerce pas dans une direction privilégiée et le polyèdre de coordination est souvent très déformé. Ce polyèdre, XO_q , partage un ou plusieurs de ses sommets, de ses arêtes ou même de ses faces avec d'autres polyèdres XO_q , de façon à former un enchaînement le plus compact possible compatible avec les rapports de charges, enchaînement qui caractérise la structure.

- Le potassium, ${}^{39}_{19}\text{K}_{20}$, est un métal alcalin. Sa valence est donc toujours 1. Il s'entoure d'un polyèdre de 8 oxygènes (dodécaèdre) ou 9 oxygènes (tétradécaèdre). Rappelons que le polyèdre le plus général défini par q sommets est limité par $2q-4$ faces triangulaires et $3q-6$ arêtes.

- L'ammonium, ${}^{18}_{11}(\text{NH}_4)_7$, peut également être considéré comme un métal alcalin, de valence 1. Il s'entoure d'un polyèdre de 6, 8 ou 9 oxygènes (en octaèdre, monodécaèdre ou tétradécaèdre). Le fait que les liaisons $(\text{NH}_4)\text{-O}$ s'exercent par l'intermédiaire des protons H leur confère cependant un caractère particulier.

- Le baryum, ${}^{137}_{56}\text{Ba}_{81}$, est un métal alcalino-terreux. Sa valence est donc toujours 2. Il s'entoure d'un polyèdre de 8, 9 ou 10 oxygènes (en dodécaèdre, tétradécaèdre ou hexadécaèdre). Toutefois, dans BaCr_2O_7 haute température, son polyèdre de coordination, composé de huit atomes d'oxygène, est un antiprisme carré d'Archimède déformé, avec huit faces triangulaires et deux faces quadrilatères presque carrées.

I - 3 - COMPARAISON DES LIAISONS COVALENTES ET IONIQUES

Le Tableau I-2 résume les caractéristiques des liaisons X-O rencontrées dans cette thèse (hormis les liaisons O-H, les atomes d'hydrogène n'ayant pu être déterminés par l'étude aux rayons X) et permet de comparer les liaisons covalentes Cr-O et As-O aux liaisons ioniques $(\text{NH}_4)\text{-O}$, K-O et Ba-O. Ces deux types de liaisons se distinguent par les caractères suivants :

- Longueur des liaisons : elle est nettement plus grande dans les liaisons ioniques $(\text{NH}_4)\text{-O}$ (3,00 Å), K-O (2,95 Å) et Ba-O (2,86 Å) que dans les liaisons covalentes Cr-O (1,66 Å) et As-O (1,69 et 1,83 Å). Ceci illustre le fait que la liaison covalente est plus forte que la liaison ionique ; lorsque le corps est soluble dans l'eau, cette dernière est détruite alors que la première ne l'est pas toujours.

- Figure de coordination : le chrome et l'arsenic s'entourent toujours des mêmes figures de coordination, tétraèdre ou octaèdre réguliers, assez peu déformés ; au contraire, le potassium et le baryum s'entourent d'autant d'atomes d'oxygène qu'ils le peuvent, en plus grand nombre que dans le cas de liaisons covalentes où on ne trouve jamais plus de six voisins, et leur figure de coordination est variable et peu reconnaissable.

TABLEAU I-1
Différentes condensations communes d'anions tétraédriques





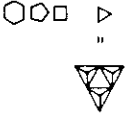
Anions Xp Oq	Tétraèdre isolé	Chaînes finies			Chaînes infinies	Cycles	Doubles chaînes infinies	Formes diverses	Structures tridimensionnelles infinies
Nomenclature	Mono (ortho)	Di (pyro)	n-poly(n fini) Tripoly Tétrapoly Pentapoly ...	Poly (n infini)	Méta Triméta Tétraméta Pentaméta ...	Ultra			
Description									
Rapport p/q	4	3, 5	3, 5 > p/q > 3	3	3				
Silicates	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	$[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{(2n+2)-}$	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	$[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$				
Phosphates	$[\text{PO}_4]^{3-}$	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$	$[\text{PO}_3]^{1-}$	$[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$				
Sulfates	$[\text{SO}_4]^{2-}$	$[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$	$[\text{S}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$	SO_3	S_nO_{3n}				
Perchlorates	$[\text{ClO}_4]^{1-}$	Cl_2O_7	Impossible	Impossible	Impossible				

TABLEAU I-2

Caractéristiques des liaisons X-O

dans $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hexagonal, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, BaCr_2O_7 (T° normale et haute T°), $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$, et $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Elément ${}_Z^AX_N$	Valence	Pourcentage d'ionicté de la liaison X-O	Coordination	Figure de coordination	Distances extrêmes X-O (Å)	Distance moyenne X-O (Å)
${}_1^1\text{H}_0$	+ 1	39				
${}_{11}^{18}(\text{NH}_4)_7$	+ 1		6, 8 ou 9	Octaèdre déformé Monodécacèdre irrégulier ou Tétradécacèdre irrégulier	2,96 à 3,12	3,00
${}_{8}^{16}\text{O}_8$	- 2					
${}_{19}^{39}\text{K}_{20}$	+ 1	84	8 ou 9	Dodécacèdre irrégulier ou Tétradécacèdre irrégulier	2,75 à 3,14	2,95
${}_{24}^{52}\text{Cr}_{28}$	+ 6	59	4	Tétraèdre régulier	1,56 à 1,89	1,66
${}_{33}^{75}\text{As}_{42}$	+ 5	43	4	Tétraèdre régulier	1,65 à 1,72	1,69
			6	Octaèdre régulier	1,77 à 1,89	1,83
${}_{56}^{137}\text{Ba}_{81}$	+ 2	82	8, 9 ou 10	Dodécacèdre, Tétradécacèdre ou Hexadécacèdre irréguliers Antiprisme carré déformé	2,64 à 3,08	2,86

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Sont regroupées dans ce chapitre les méthodes générales utilisées pour la préparation et l'analyse structurale des composés étudiés. L'emploi plus spécifique de ces méthodes pour chacun de ces corps sera décrit dans les chapitres leur étant individuellement consacrés.

A - PRÉPARATION DES COMPOSÉS

Tous les composés ont été préparés par action d'un (ou deux) acide(s) dilué(s) sur un sel du cation que l'on voulait incorporer à la structure. Quant à l'anion condensé, il se formait par polymérisation soit à partir de ce sel, soit à partir de l'acide (ou des acides).

La solution obtenue était alors abandonnée dans un cristallisateur et s'évaporerait lentement. Lorsqu'elle était parvenue à son point de saturation, des cristaux commençaient à se former sur le fond du récipient ; on en filtrait alors le contenu et on laissait ensuite sécher la matière déposée sur le filtre.

C'est parmi les cristaux ainsi obtenus que deux monocristaux étaient choisis en fonction de leurs dimensions et de leur morphologie respectives, l'un pour une étude sur chambre de Weissenberg et l'autre pour une collecte de mesures au diffractomètre automatique. Le reste, finement broyé, servait à l'obtention d'un diffractogramme de poudre.

B - DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

A - RAPPEL THEORIQUE

Afin de repérer la position des atomes d'un cristal, on utilise un repère $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui définit la maille du réseau qu'on a choisi pour quadriller l'espace. On peut alors définir un réseau réciproque du réseau direct ainsi choisi, par son repère $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ avec $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$ et $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$ où $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, produit mixte, représente le volume v de la maille directe.

D'autre part, tout plan d'atomes est repéré par une équation de la forme : $hx + ky + lz = t$ (h, k, l entiers) où x, y, z représentent les coordonnées des atomes. Les indices $(h \ k \ l)$ appelés indices de Miller représentent une famille de plans (plans réticulaires) parallèles et distants entre eux de d .

A cette famille de plans on peut associer dans le réseau réciproque un vecteur de diffusion $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = p\vec{d}^*$ (p entier) avec $|\vec{d}^*| = \frac{1}{d}$. La distance inter-réticulaire d est donc fonction des indices $(h \ k \ l)$ des plans et de la maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ dans laquelle ces plans sont décrits.

Or, d'après Bragg, un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ faisant avec ces plans un angle θ n'est réfléchi par eux (et cela sous le même angle) que si cet angle satisfait à la relation : $2d\sin\theta = p\lambda$.

En remplaçant dans cette expression d par sa valeur trouvée précédemment, on obtient : $\sin\theta = \frac{\lambda}{2} |\vec{H}|$

On a donc, pour chacun des sept systèmes cristallins, une relation entre l'angle θ sous lequel se produit la diffraction des rayons X, les indices de Miller $(h \ k \ l)$ des plans diffractants et les paramètres $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ de la maille, où α = angle (\vec{b}, \vec{c}) , β = angle (\vec{c}, \vec{a}) et γ = angle (\vec{a}, \vec{b}) . Pour le système monoclinique, par exemple, cette relation est :

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2\sin^2\beta} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2\sin^2\beta} l^2 - \frac{\lambda^2 \cos\beta}{2ac\sin\beta} hl$$

B - APPLICATION

Elle se fait en trois temps :

I - ETUDE SUR MONOCRISTAL

La méthode du cristal tournant suivie de la méthode d'équi-inclinaison de Weissenberg (Buerger, 1962) ⁽³⁾ permettent d'obtenir à partir de clichés les valeurs approximatives des paramètres du réseau et, par observation des règles d'extinction sur les indices de Miller (h k l), les groupes d'espace possibles. Un outil théorique indispensable au cristallographe, aussi bien à ce niveau que tout au long de l'étude structurale, est constitué par les "International Tables of X-Ray Crystallography" (1952) ⁽⁶⁾.

II - ETUDE SUR POUDRE

Un diffractogramme de poudre est ensuite effectué à la vitesse de $\frac{1}{8}$ de degré (θ) par minute sur un diffractomètre de poudre Philips Norelco fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ (1, 5418 Å) du cuivre.

Le choix de la vitesse, relativement lente, permet d'obtenir une bonne précision des mesures. Sur le diagramme on mesure l'angle θ correspondant au maximum de chaque raie et sa hauteur au-dessus du fond continu. Lorsque θ dépasse 15° , la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre ne peut plus être considérée comme monochromatique et les raies commencent à se dédoubler. On attribue alors à chaque couple de raies une hauteur égale à une moyenne pondérée des deux tenant compte du fait que l'intensité due à $K\alpha_1$ est le double de celle due à $K\alpha_2$. La raie la plus haute du diagramme est ensuite ramenée à la valeur 100, ce qui permet d'attribuer à chaque raie une intensité observée I_{obs} .

III - AFFINEMENT DES PARAMETRES DU RESEAU

Les calculs numériques importants ont tous été effectués grâce à l'ordinateur C.D.C. 6600 de l'Université Scientifique de Paris IV (Halle aux Vins), sur le terminal lourd de cet ordinateur installé à l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble.

C'est ainsi que le programme INDEX permet un calcul systématique des angles

de diffraction de Bragg pour chaque triplet (h k l) à partir des valeurs approchées des paramètres du réseau (a, b, c, α , β , γ) données par l'étude sur monocristal. Grâce aux valeurs des angles ainsi calculées, on attribue à chaque raie un triplet (h k l).

Le programme MAIL effectue ensuite un affinement par la méthode des moindres carrés (expliquée plus loin) sur les $\sin^2\theta$ et conduit aux valeurs finales des paramètres du réseau.

Pour chaque composé, nous donnerons dans le Tableau 1 et pour chaque raie calculée par le programme INDEX les indices (h k l) de la famille de plans diffractants, les distances inter-réticulaires $d_{cal.}$ calculées à partir des valeurs affinées des paramètres du réseau et $d_{obs.}$ observées sur le diagramme de poudre, ainsi que l'intensité observée $I_{obs.}$.

Un calcul approximatif attribuant un volume de 20 \AA^3 à chaque atome d'oxygène permet d'obtenir, en considérant le volume v de la maille, le nombre Z d'unités formulaires qu'elle contient (ce nombre sera confirmé ensuite par la détermination de la structure), compte-tenu des groupes d'espace possibles.

Connaissant la masse molaire M de l'unité formulaire, il est facile de trouver la masse spécifique théorique :

$$\mu_{th.} = \frac{MZ}{N_{av}}$$

où $N_{av} = 6,02 \cdot 10^{23}$ (nombre d'Avogadro).

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

A - RAPPELS THEORIQUES

I - FACTEUR DE STRUCTURE

La théorie cinématique des rayons X montre que l'intensité intégrée diffractée par un cristal est :

$$I = \frac{I_0}{\omega} \lambda^3 L p \epsilon^2 A |F(h k l)|^2 \frac{V}{v^2}$$

- où I_0 est l'intensité des rayons incidents
- ω la vitesse angulaire de rotation du cristal
- λ la longueur d'onde des rayons incidents
- L le facteur de Lorentz, fonction de θ
- p le facteur de polarisation, fonction de θ
- ϵ le rayon de l'électron, égal à $\frac{e^2}{mc^2}$, avec
- e la charge de l'électron
- m la masse de l'électron
- c la vitesse de la lumière
- V le volume du cristal
- v le volume de la maille
- A le facteur de transmission, fonction de θ

tous nos cristaux étaient assez petits pour pouvoir le prendre égal à 1.

$F(hkl)$ le facteur de structure.

On voit que l'intensité intégrée peut s'écrire :

$$I = k^2 A L p |F(h k l)|^2$$

On appelle facteur de structure observé la quantité réelle :

$$F_{obs.} = \sqrt{\frac{I_{obs.}}{A L p}}$$

où $I_{obs.}$ est l'intensité diffractée observée au diffractomètre 4 cercles.

Lorsqu'on connaît les positions approximatives des atomes dans la maille, on peut essayer de calculer les facteurs de structure, que l'on note alors $F_{\text{cal.}}(h k l)$. On voit que k , appelé facteur d'échelle, est le coefficient dont il faut multiplier les $F_{\text{cal.}}$ pour pouvoir les comparer aux $F_{\text{obs.}}$.

Si $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ indique la position relative du $j^{\text{ième}}$ atome dans la maille, on a :

$$\begin{aligned} F_{\text{cal.}}(hkl) &= \sum_{j=1}^{j=\text{Na}} T_j f_j \exp 2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j = \sum_j T_j f_j \exp 2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \\ &= v \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp 2i\pi (hx + ky + lz) dx dy dz \end{aligned}$$

où f_j et T_j sont les facteurs de forme et de température de l'atome j , $\rho(xyz)$ la densité électronique de la maille, et Na le nombre d'atomes que contient la maille.

II - FACTEUR DE TEMPERATURE

Le facteur $T_j(\vec{H})$ s'écrit :

$$T_j(\vec{H}) = \langle \exp 2i\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_j \rangle_{\text{temps}}$$

u_j étant le déplacement instantané de l'atome j hors de sa position d'équilibre, dû à l'agitation thermique. Dans l'approximation d'une vibration harmonique, les atomes vibrent à l'intérieur d'une ellipsoïde. Pour chaque composé, le Tableau 4 donne les longueurs des axes principaux de ces ellipsoïdes pour chaque atome et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques. Le facteur $T_j(\vec{H})$ se met alors sous la forme d'une gaussienne :

$$\begin{aligned} T_j(\vec{H}) &= \exp [-2\pi^2 \langle (H \cdot u_j)^2 \rangle] \\ &= \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \end{aligned}$$

les facteurs β_{ij} s'appellent paramètres thermiques anisotropes. Ils sont donnés pour chaque composé dans le Tableau 5. Certains d'entre eux sont parfois nuls quand les atomes se trouvent sur certains éléments de symétrie.

Dans l'approximation d'une agitation thermique isotrope, le facteur $T_j(\vec{H})$ s'écrit :

$$T_j(\vec{H}) = \exp [-2\pi^2 H^2 \langle u_j^2 \rangle] = \exp [-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}]$$

où $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$ est appelé le facteur de température de l'atome j et s'exprime en \AA^2 . Pour chaque composé étudié, le facteur de température isotrope équivalent $B_{\text{eq.}}$ est donné, pour chaque atome, et en même temps que les coordonnées de cet atome, dans le Tableau 2. Ce facteur peut être retrouvé à partir des longueurs U_1 , U_2 et U_3 des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique données par le Tableau 4 grâce à la formule :

$$B_{\text{eq.}} = 8\pi^2 (U_1 U_2 U_3)^{2/3}$$

B - APPLICATION

On peut la décomposer en trois étapes :

I - COLLECTE DES DONNEES

On utilise un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW1100 fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1, \alpha_2$ (0,5608 Å) de l'argent. Celui-ci explore systématiquement l'espace à la recherche des pics de diffraction et, à partir de la mesure d'une vingtaine d'entre eux, donne les valeurs des paramètres de la maille. Ces valeurs sont légèrement différentes, en général, de celles précédemment trouvées et affinées, à cause de l'erreur de zéro de l'appareil. Le diffractomètre procède ensuite à une mesure systématique, dans un domaine angulaire assez large, de toutes les intensités des raies diffractées et leur attribue des indices (h k l). Toutes les deux heures, il mesure également deux ou trois raies de référence qu'on lui a fixées ainsi que les paramètres de maille, afin de vérifier que le cristal ne se désagrège pas sous les rayons X.

II - DETERMINATION DES POSITIONS ATOMIQUES

Transformée de Fourier

La densité électronique (x, y, z) , fonction périodique, peut se mettre sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{v} \sum_{h,k,l} F(h k l) \exp. [-2i\pi(hx + ky + lz)]$$

où $F(h k l)$ est le facteur de structure dont on a vu l'expression précédemment.

La détermination des positions atomiques est donc facile si on connaît les facteurs de structure ; malheureusement, ceux-ci sont des quantités complexes, de la forme $F = |F| \exp i\phi$, et la mesure des intensités des raies diffractées ne nous en fournit que le module $|F|$. Même lorsque le problème des phases se réduit -et c'est le cas des structures que nous avons étudiées, toutes cinq centrosymétriques- à un problème de signes ($F = \pm |F|$), ceux-ci restent à déterminer.

Pour ce faire, nous avons utilisé deux sortes de méthodes : la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes.

Méthode de l'atome lourd

Elle utilise la fonction de Patterson, qui peut se mettre sous trois formes :

$$P(u, v, w) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

$$= \frac{1}{V^2} \sum_{h,k,l} |F(h, k, l)|^2 \exp [-2i\pi (hu + kv + lw)]$$

$$= \sum_{i,j} Z_i Z_j \delta [u - (x_j - x_i)] \delta [v - (y_j - y_i)] \delta [w - (z_j - z_i)]$$

où Z_i est le numéro atomique de l'atome i et δ la fonction de Dirac.

On se sert de la deuxième forme de la fonction de Patterson pour la calculer à partir des intensités observées sur le diffractomètre automatique. La troisième forme, quant à elle, sert à la détermination des positions atomiques. Sous cette forme, en effet, on voit que l'on va obtenir pour chaque couple d'atomes (i, j) un pic dont la position par rapport à l'origine représente le vecteur liant i à j et dont la hauteur est égale au produit des numéros atomiques des atomes i et j . Si l'on a dans la structure un atome nettement plus lourd que les autres, les pics les plus élevés de la fonction de Patterson pourront facilement être interprétés comme résultant de l'interaction de cet atome avec lui-même dans une autre position (d'où le nom d'"atome lourd" donné à cette méthode) et conduire par recoupement aux positions absolues de ces atomes dans la maille.

Malheureusement, la fonction de Patterson n'est pas toujours facile à interpréter, les pics étant parfois proches les uns des autres en position comme en hauteur. On a alors recours aux méthodes directes.

Méthodes directes

Elles utilisent les relations statistiques devant exister entre les phases ou les signes des facteurs de structure afin d'imposer à la densité électronique $\rho(x y z)$ d'être partout positive ou nulle.

Après avoir judicieusement choisi le signe de quelques facteurs de structure (au maximum trois, pour fixer l'origine des coordonnées cristallographiques), il est possible grâce à ces relations de calculer celui des autres facteurs de structure puis, par sommation de Fourier, la densité électronique. Nous avons utilisé le programme MULTAN (Main, Woolfson et Germain, 1971 ⁽¹¹⁾).

III - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Que ce soit par les méthodes directes ou par la méthode de l'atome lourd, les densités électroniques obtenues ne permettent, dans un premier temps de déterminer que quelques sites atomiques. Cependant, étant les plus lourds, ceux-ci suffisent en général à calculer des facteurs de structure $F_{cal.}(h k l)$ ayant un signe $s(h k l)$ correct. Des synthèses de Fourier successives sont alors effectuées, suivant le schéma :

$$\rho(x y z) = \frac{1}{v} \sum_{h,k,l} s(h k l) |F_{obs.}(h k l)| \exp [-2i\pi(hx + ky + lz)]$$

et révèlent progressivement toute la structure, atomes d'hydrogène exceptés.

A chaque étape, le résidu cristallographique :

$$R = \frac{\sum_H ||F_{obs.}| - k|F_{cal.}||}{\sum_H |F_{obs.}|}$$

mesure l'accord entre structures observées et calculées ; d'environ 30 à 40 % au départ, il tombe en fin d'affinement à 4 ou 5 %.

Les synthèses de Fourier ne donnant que les positions approximatives des atomes, il faut affiner celles-ci en minimisant par rapport à elles, au facteur d'échelle et aux coefficients d'agitation thermique, le facteur :

$$R_w = \left| \frac{\sum_H w(|F_{obs.}| - |kF_{cal.}|)^2}{\sum_H w|F_{obs.}|^2} \right|^{1/2}$$

appelé résidu cristallographique pondéré, où $w(H)$ est un poids attribué à chaque observation. Cet affinement, appelé affinement par moindres carrés, est réalisé à l'aide du programme SFLS-5 de Prewitt (1966) ⁽¹⁵⁾. Il consiste à trouver les corrections Δx_i des j paramètres x_i qui peuvent varier de façon à ce que les valeurs de $\frac{\partial R}{\partial x_i} (x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$ soient les plus petits possibles. Dans une approximation du premier ordre, le calcul revient à résoudre un système linéaire de j équations appelées équations normales. L'affinement converge si tous les atomes sont assez près de leur position finale. Il ne donne de bons résultats que si le nombre de réflexions observées par rapport au nombre de paramètres à affiner est assez grand (au moins 10 observations par paramètre à affiner).

On éprouve cependant un certain nombre de difficultés au niveau de l'inversion de matrice lorsque certains paramètres ont des effets corrélés sur les facteurs de structure, auquel cas on pratique l'affinement en bloquant alternativement ces paramètres.

Les affinements sont d'abord effectués sur les morceaux de structure révélés par les synthèses de Fourier successives, puis sur la structure complète avec d'abord des facteurs de température isotropes et ensuite anisotropes. Quant on estime que l'affinement est suffisamment bon, on effectue enfin une synthèse de Fourier-différence :

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs.}} - \rho_{\text{cal.}} = \frac{1}{v} \sum_{h,k,l} (|F_{\text{obs.}}(hkl)| - |kF_{\text{cal.}}(hkl)|) \exp 2i\pi(hx+ky+lz)$$

dont les pics indiquent un oubli éventuel d'atomes, mais qui doit en principe être "plate". L'affinement est alors terminé. Pour chaque composé, nous indiquons dans le Tableau 2, en compagnie des facteurs thermiques isotropes équivalents, les coordonnées atomiques obtenues à l'issue du dernier affinement.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

En utilisant ces coordonnées atomiques, le programme DISTHERM calcule, pour les différents types d'anions et pour les polyèdres de coordination des cations, les principales distances interatomiques et les angles de liaisons, que nous donnons pour chaque composé dans le Tableau 3, et nous permet aussi de dessiner des projections de la structure sur les plans ab, bc ou ac, parallèlement à \vec{c} , \vec{a} ou \vec{b} . Dans ces figures, nous avons pris les conventions suivantes :

- Les cations K et Ba sont représentés par des cercles pleins.
- Leurs liaisons avec les oxygènes formant leurs polyèdres de coordination

sont symbolisées par des traits pointillés.

- Les atomes de chrome et d'arsenic, ainsi que ceux d'oxygène, sont représentés par des cercles vides, les premiers plus petits que les seconds.

- Les liaisons Cr-O ou As-O à l'intérieur des anions condensés sont symbolisées par deux traits continus se rejoignant sur l'atome dont la coordonnée suivant l'axe de la projection est la plus importante.

- Les centres de symétrie sont représentés par des cercles vides, nettement plus petits que ceux représentant les atomes ; pour ne pas alourdir les figures, nous n'avons pas représenté les autres éléments de symétrie.

Afin de distinguer chaque site atomique (position atomique non reliée à d'autres sites par des opérations de symétrie), nous avons attribué aux atomes de baryum, de potassium, de chrome et d'arsenic, lorsqu'une même espèce atomique se trouvait en n sites différents, un indice i variant de 1 à n . Quant aux atomes d'oxygènes, ils sont repérés suivant leur position à l'intérieur des anions condensés par une lettre E ou L et deux indices i et j : la lettre L signifie que l'atome d'oxygène est lié à deux atomes de chrome ou d'arsenic et dans ce cas, elle est suivie de leurs indices i et j ; la lettre E signifie que l'atome d'oxygène n'est lié qu'à un seul atome de chrome ou d'arsenic d'indice i , et dans ce cas l'indice j est un indice propre servant à le différencier des autres sites d'oxygène liés au même atome i de chrome ou d'arsenic. Dans les cas où la compréhension de la structure ne nécessitait pas l'emploi de ce deuxième indice j , nous l'avons omis.

E - MICRO-ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (μ -ATD)

Nous avons utilisé cette technique dans le cas du dichromate de baryum afin de détecter une éventuelle transition de phase de ce corps à haute température. La Figure II-1 indique le schéma de montage utilisé. Les deux soudures d'un thermocouple sont placées en contact thermique avec deux creusets de platine, le premier contenant l'échantillon E à étudier et le second un produit de référence R (de l'alumine Al_2O_3 dans notre cas). Ce thermocouple détecte toute variation de température ΔT apparaissant entre ces deux creusets. Les deux soudures d'un second thermocouple sont placées en contact thermique, la première avec un troisième creuset de platine T contenant le même produit de référence, et la seconde avec une référence à $0^\circ C$ (de la glace fondante). Ce second thermocouple mesure la température T du four. T et ΔT sont enregistrées sur deux graphispots.

Le changement de phase de E se traduit, sur l'enregistrement correspondant à ΔT , en montée de température par un pic de la courbe (si la transition est endothermique) et en descente de température par une dépression de celle-ci. En faisant la moyenne des températures obtenues pour ces deux accidents thermiques, on obtient la température de la transition.

μ -Analyse thermique différentielle

Schéma de principe de l'appareil

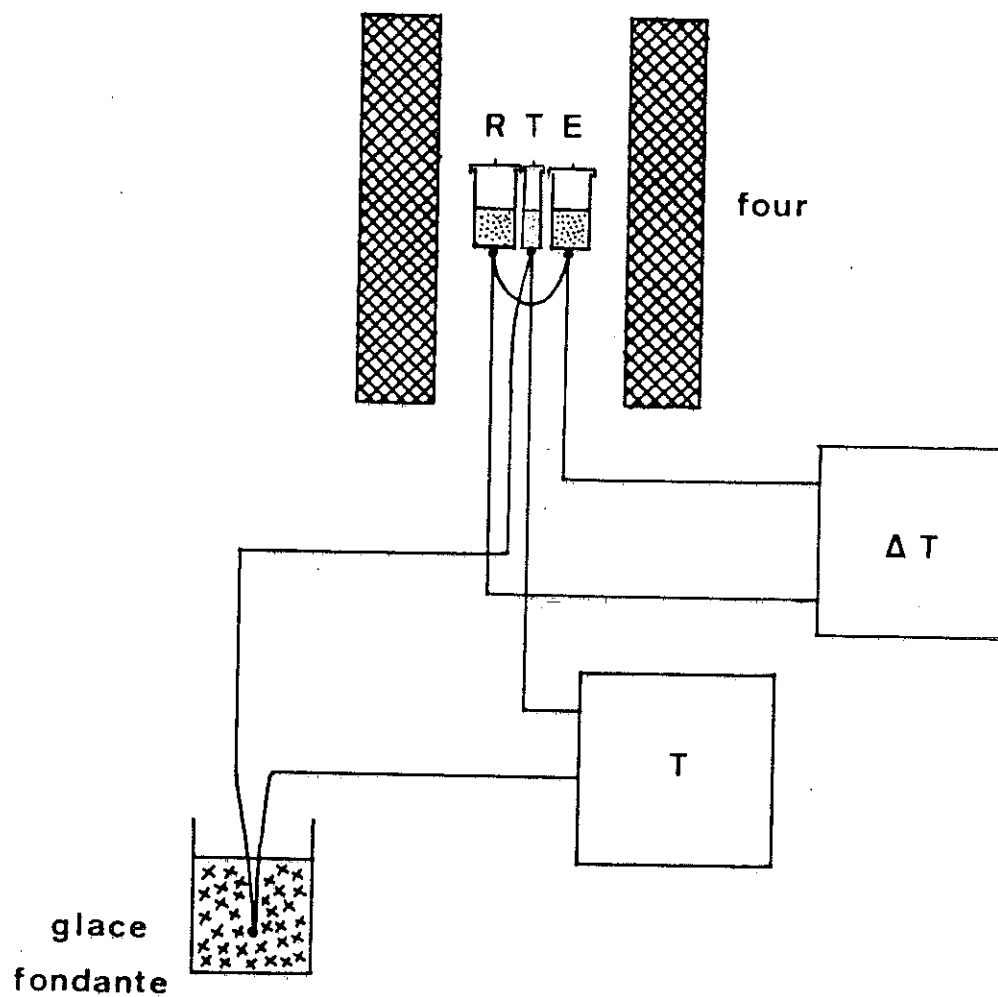


Figure II-1

CHAPITRE III

STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Ce composé est, à notre connaissance, le premier et le seul arséniate contenant des anions de ce type à avoir été étudié structuralement. Il a fait l'objet d'une publication dans Acta Cryst. (Blum, D., Durif, A. et Guitel, J.C., 1977 ⁽²⁾). Signalons qu'il avait été découvert par H. Guérin (1938) ⁽⁵⁾ lors de l'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5\text{-BaO-H}_2\text{O}$.

A - PRÉPARATION

Des cristaux de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ se préparent facilement en introduisant 1 à 2 grammes de chlorure de baryum BaCl_2 dans 50 cm³ d'acide arsénique commercial H_3AsO_4 dilué à 50 % et en maintenant la solution ainsi obtenue à 50°C environ durant quelques jours.

Les cristaux ainsi préparés ont la forme de prismes bipyramidaux à section rectangulaire.

B - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

$\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ cristallise dans le système orthorhombique.

Une étude sur caméra de Weissenberg a permis de déterminer le groupe d'espace ainsi que les valeurs approchées des paramètres de la maille. Celles-ci ont été à nouveau mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles et ont servi à indexer un diagramme de poudre dont le dépouillement est donné dans le tableau III-1.

Les paramètres de maille, affinés par moindres carrés à partir des données

angulaires du diagramme de poudre, sont :

$$\begin{array}{lll} a = 8,481(2) \text{ \AA} & b = 11,225(3) \text{ \AA} & c = 5,848(2) \text{ \AA} \\ M = 667,07 & v = 556,739 \text{ \AA}^3 & \mu_{th} = 3,98 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La maille renferme 2 unités formulaires ($Z = 2$).

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Les extinctions observées sur le diagramme de poudre conduisent à deux groupes spatiaux possibles : $P2an$ et $Pman$.

$$\begin{array}{l} h \ 0 \ 1 : h = 2n \\ h \ k \ 0 : h + k = 2n \\ h \ 0 \ 0 : (h = 2n) \\ 0 \ k \ 0 : (k = 2n) \end{array}$$

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique dont l'arête moyenne mesurait environ 0,09 mm.

1768 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ/\text{s}$. Le fond continu était mesuré durant 5 secondes à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à 30° (θ). Les deux réflexions de référence utilisés (006 et $00\bar{6}$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

II - PASSAGE DU GROUPE STANDARD $Pmna$ AU GROUPE $Pman$

Afin de respecter la convention de description des mailles orthorhombiques : $b > a > c$, il était nécessaire de passer du groupe standard $Pmna$ des Tables Internationales (volume 1, p. 141) au groupe $Pman$. Pour ce faire, on a utilisé la transformation

$a \ b \ c \rightarrow a \ \bar{c} \ b$ donnée p. 546 du volume 1 des Tables Internationales. Les coordonnées dans les axes cristallographiques du groupe Pman sont donc les transformées des coordonnées dans les axes cristallographiques du groupe Pmna par la matrice :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

En utilisant cette transformation, on a reconstitué pour le groupe Pman l'équivalent des données de la page 141 du volume 1 des Tables Internationales consacrée au groupe Pmna (voir pages suivantes).

III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. On savait en effet que le composé contenait du Baryum, de l'Arsenic, de l'Oxygène et peut-être du Chlore. Le pic de la fonction de Patterson le plus élevé après le pic origine était situé en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et a pu être attribué à l'interaction Ba-Ba. Ce pic correspondait à l'attribution de deux atomes de Baryum à l'une quelconque des quatre positions particulières 2(a), 2(b), 2(c) ou 2(d) du groupe Pman, le choix de la position étant arbitraire et devant déterminer l'origine de la maille. On a choisi de les placer sur 2(b), c'est-à-dire en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $(0, \frac{1}{2}, 0)$. Les deux pics suivants ont alors permis de localiser deux atomes d'Arsenic sur les positions 4(f) avec $x = 0,18$ et 4(h) avec $y = 0,18$ et $z = 0,78$.

On a effectué une première synthèse de Fourier en utilisant les atomes ainsi déterminés. Une difficulté a alors surgi : dans cette synthèse de nombreux pics étaient des pics fictifs, des "fantômes" imposés lors de la sommation de Fourier par la grande symétrie des positions des atomes de Baryum et d'Arsenic. Une synthèse de Fourier-différence élimine ces pics gênants. On peut alors déterminer la position de certains atomes d'Oxygène.

A ce stade des synthèses de Fourier successives permettent de préciser la totalité de l'arrangement atomique. Quelques cycles d'affinement effectués après élimination de 199 raies très faibles et mal mesurées ($F_{\text{obs.}} < 10$, dans notre échelle de mesure) et employant des paramètres thermiques isotropes ont conduit à une valeur du résidu cristallographique R de 0,105 ; de nouveaux cycles d'affinement utilisant des paramètres thermiques anisotropes amènent finalement à $R = 0,051$.

Le Tableau III-2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement, le Tableau III-5 les paramètres thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le tableau III-4. Les figures III-3 et III-4 montrent les courbes d'iso-densité électronique du Baryum tracées d'après les cartes de Fourier dans les plans XY et YZ.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La principale caractéristique de cet arrangement est l'existence d'un anion cyclique As_4O_{14} de symétrie mmm formé par deux tétraèdres AsO_4 et deux octaèdres AsO_6 , ces deux derniers possédant une arête commune. C'est à notre connaissance le premier anion de ce type signalé dans le domaine de la cristallographie des arsénates.

La figure III-1 donne une représentation de cet arrangement, en projection selon \vec{c} . La figure III-2 donne les principales distances interatomiques dans l'anion cyclique As_4O_{14} . Celles-ci sont également consignées dans le Tableau III-4, en compagnie des angles des liaisons dans cet anion et des distances Baryum-Oxygène.

Les atomes de baryum assurent la cohésion de l'ensemble, chacun d'entre eux s'entourant d'un dodécaèdre irrégulier de 8 oxygènes (Figure III-6). Ces polyèdres, qui possèdent la symétrie $2/m$, sont isolés les uns des autres.

Les anions cycliques As_4O_{14} et les ions Ba sont situés dans deux familles de plans réticulaires : $(02\bar{2})$ et (011) , qui sont des plans de symétrie (miroirs) pour les anions As_4O_{14} qu'ils contiennent. Chaque atome de baryum est lié à 2 anions As_4O_{14} de son propre plan réticulaire et à 4 anions As_4O_{14} appartenant à deux plans réticulaires de l'autre famille de plans.

Ces deux familles de plans font avec le plan (a, b) un angle θ tel que :

$$\text{tg}\theta = \frac{c}{b} = \frac{5,848}{11,225} = 0,52 \rightarrow \theta = 27^\circ 52'$$

Il est probable que la formulation chimique correcte de ce sel est $\text{Ba}(\text{OH})_6\text{As}_4\text{O}_8$. On n'a pas encore tenté de localiser les Hydrogènes, à cause des atomes de Baryum trop lourds.

L'unité formulaire finie As_4O_{14} peut se polymériser en une chaîne infinie.

A ce jour, on connaît deux formes de cette polymérisation. Dans la première, l'anion As_4O_{14} se lie à d'autres anions As_4O_{14} de façon à former une structure bidimensionnelle infinie. On trouve une telle chaîne dans Na_2O , $2\text{As}_2\text{O}_5$, H_2O (Jouini, en cours de publication ⁽⁸⁾). La deuxième forme de polymérisation existe dans Na_2O , $3\text{As}_2\text{O}_5$, $2\text{H}_2\text{O}$ (M.T. Averbuch, Jouini, à paraître) où l'anion As_4O_{14} se lie également à deux autres anions As_4O_{14} , mais par l'intermédiaire de 4 tétraèdres AsO_4 avec lesquels il partage ses 4 oxygènes O(E1). Les schémas plans de ces 2 formes de polymérisation, ainsi que de l'anion As_4O_{14} lui-même, sont donnés dans la figure III-5.

La manière dont s'assemblent deux octaèdres AsO_6 et deux tétraèdres AsO_4 dans l'anion As_4O_{14} semble être assez générale et pouvoir se retrouver pour d'autres éléments que l'arsenic. En effet, dans $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. Durif et M.T. Averbuch-Pouchot, à paraître), l'anion $\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}$ est formé de deux groupes $\text{As}_2\text{V}_2\text{O}_{14}$ liés entre eux par deux tétraèdres AsO_4 , chaque groupe $\text{As}_2\text{V}_2\text{O}_{14}$ pouvant être considéré comme un groupe As_4O_{14} dans lequel on aurait remplacé les octaèdres AsO_6 par des octaèdres VO_6 .

E - COMPARAISON DES ARSÉNIATES AVEC LES PHOSPHATES

L'étude de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ donne un nouvel exemple du fait que la chimie structurale des arsénates est plus complexe que celle des phosphates et s'en écarte notablement. En fait, on ne peut préjuger de la structure d'un arsénate en ne connaissant que sa formule chimique. Ainsi, des deux seuls acides connus à l'état cristallisé et pouvant donner des arsénates, l'un : $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (H. Worzala, 1968 ⁽¹⁹⁾) est isomorphe de son homologue $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; alors que l'autre, $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$, ne contient pas, comme on pourrait le croire, des anions tripoly-arsénates, mais des chaînes infinies composées de tétraèdre AsO_4 et d'octaèdres AsO_6 (K.H. Jost, 1966 ⁽⁷⁾). De même, d'après A. Winkler (1967) ⁽¹⁸⁾, le pentoxyde d'arsenic As_2O_5 n'est pas, comme son homologue P_2O_5 , composé de tétraèdres AsO_4 mais pour moitié de ceux-ci et pour moitié d'octaèdres AsO_6 .

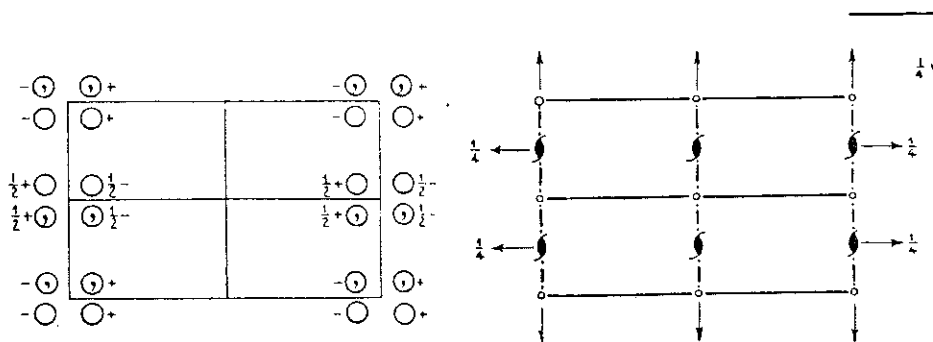
En conclusion, on peut dire que l'arsenic ne semble pas avoir de préférence entre les deux hybridations sp^3 et sp^3d^2 qui lui confèrent les coordinations tétraédrique ou octaédrique ; il s'entoure indifféremment de l'une ou de l'autre afin de donner la structure la plus cohérente, c'est-à-dire représentant la plus basse énergie.

Orthorhombic $m m m$

$P 2/m 2/n 2_1/a$

No. 53

$P m n a$
 D_{2h}^7



Origin at centre ($2/m$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

8 i 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z.$

General:

hkl : No conditions
 $0kl$: No conditions
 $h0l$: $l+h=2n$
 $hk0$: $h=2n$
 $h00$: $(h=2n)$
 $0k0$: No conditions
 $00l$: $(l=2n)$

4 h m $0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z.$

Special: as above, plus
no extra conditions

4 g 2 $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$

hkl : $h=2n$

4 f 2 $x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

4 e 2 $x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; \frac{1}{2}+x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, 0, \frac{1}{2}.$

2 d $2/m$ $0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 c $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 b $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$

2 a $2/m$ $0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$

hkl : $h+l=2n$

Symmetry of special projections

(001) pmm ; $a'=a/2, b'=b$

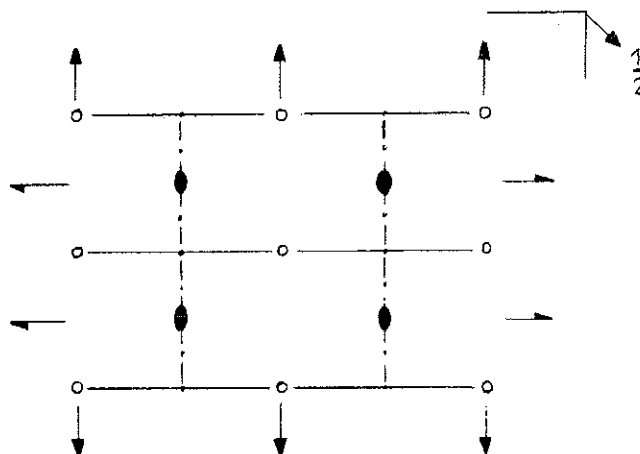
(100) pgm ; $b'=b, c'=c$

(010) cm ; $c'=c, a'=a$

Orthorhombique mmm

$P2/m2_1/a2/n$

Pman



Nombre de positions
Notation de Wyckoff
et symétrie ponctuelle

Coordination des positions
équivalentes

Conditions limitant les
réflexions possibles

8 i 1

$x, y, z; x, \bar{y}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z;$

Générales :

hkl : Pas de conditions

Ok1 : Pas de conditions

h01 : $h = 2n$

h00 : $(h = 2n)$

Ok0 : $(k = 2n)$

001 : Pas de conditions

Spéciales :

Comme ci-dessus, plus :

Pas de conditions

supplémentaires

hkl : $h = 2n$

4 h m

$0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$

4 g 2

$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, z; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, z; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{z};$

4 f 2

$x, 0, \frac{1}{2}; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$

4 e 2

$x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, 0;$

2 d 2/m

$0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$

2 c 2/m

$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$

2 b 2/m

$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0;$

2 a 2/m

$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$

hkl : $h+k = 2n$

TABLEAU III-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 1 0	6,77	6,76	10	0 3 2	2,304	-	0
0 0 1	5,85	5,85	4	3 3 0	2,256	2,255	100
0 2 0	5,61	5,61	39	1 3 2	2,223	-	0
0 1 1	5,19	5,19	25	2 2 2	2,212	2,214	10
1 1 1	4,43	4,43	65	2 4 1	2,173	2,173	23
2 0 0	4,24	4,24	55	1 5 0	2,170	2,168	12
0 2 1	4,05	4,05	9	4 0 0	2,120	2,122	10
1 2 1	3,654	3,652	17	3 3 1	2,104	-	0
2 0 1	3,433	3,430	53	0 5 1	2,096	2,094	3
1 3 0	3,423	-	0	1 5 1	2,035	2,035	7
2 2 0	3,383	3,382	31	0 4 2	2,025	2,025	16
2 1 1	3,283	3,284	26	2 3 2	2,024	2,021	8
0 3 1	3,152	3,154	3	3 1 2	2,000	2,002	27
1 3 1	2,954	2,955	53	4 0 1	1,993	1,996	25
2 2 1	2,929	2,931	38	4 2 0	1,983	-	0
0 0 2	2,924	-	0	1 4 2	1,969	-	0
0 1 2	2,830	-	0	4 1 1	1,963	1,964	8
0 4 0	2,806	2,805	9	0 0 3	1,949	-	0
3 1 0	2,741	2,743	43	0 1 3	1,921	1,921	3
1 1 2	2,684	2,685	9	3 2 2	1,911	1,911	6
0 2 2	2,593	2,592	24	3 4 1	1,885	1,886	18
0 4 1	2,530	2,530	6	2 5 1	1,879	} 1,881	15
2 3 1	2,530	2,525	3	4 2 1	1,878		
3 1 1	2,482	} 2,481	4	1 1 3	1,873	1,875	16
1 2 2	2,480			0 6 0	1,871	1,870	9
1 4 1	2,424	2,425	6	0 2 3	1,841	-	0
2 0 2	2,407	-	0	2 4 2	1,827	-	0
2 1 2	2,354	-	0	1 2 3	1,800	1,801	3
2 4 0	2,340	2,340	11	3 3 2	1,786	1,787	9
3 2 1	2,318	-	0				

TABLEAU III-2

Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques équivalents pour
 $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Atomes	Sites	x(σ)	y(σ)	z(σ)	B équ.
Ba	2(b)	0,50000	0,00000	0,00000	1,26
As(1)	4(f)	0,16606(6)	0,00000	0,50000	0,57
As(2)	4(h)	0,00000	0,19030(5)	0,7843(1)	0,59
O(L12)	8(i)	0,1656(3)	0,1038(2)	0,7532(5)	0,94
O(E21)	4(h)	0,00000	0,3175(4)	0,6419(8)	1,02
O(E22)	4(h)	0,00000	0,2398(4)	0,0591(8)	1,17
O(L11)	4(h)	0,00000	0,0849(3)	0,3822(7)	0,87
O(E1)	8(i)	0,1968(4)	0,4135(3)	0,3457(5)	1,13

TABLEAU III-3

Principales distances interatomiques et angles des liaisons
dans l'anion As_4O_{14} et dans le polyèdre BaO_8

Octaèdre AsO_6

As(1) - O(L12)	1,887(3) (x2)
As(1) - O(L11)	1,839(3) (x2)
As(1) - O(E1)	1,767(3) (x2)
O(L12) - As(1) - O(L12)'	179,8(1)
O(L12) - As(1) - O(L11)	88,4(1)
O(L12) - As(1) - O(L11)'	91,4(1)
O(L12) - As(1) - O(E1)	86,6(1)
O(L12) - As(1) - O(E1)'	93,6(1)
O(L11) - As(1) - O(L11)'	79,7(1)
O(L11) - As(1) - O(E1)	91,6(1)
O(L11) - As(1) - O(E1)'	169,9(1)
O(E1) - As(1) - O(E1)'	97,4(2)

Tetraèdre AsO_4

As(2) - O(L12)	1,721(3) (x2)
As(2) - O(E21)	1,656(5)
As(2) - O(E22)	1,703(5)
O(L12) - As(2) - O(L12)'	109,7(1)
O(L12) - As(2) - O(E21)	115,8(1)
O(L12) - As(2) - O(E22)	106,5(1)
O(E21) - As(2) - O(E22)	101,2(1)

As(1) - O(L12) - As(2)	115,8(2)
As(1) - O(L11) - As(1)	100,3(1)

Ba - O(E21)	2,935(5) (x2)
Ba - O(E22)	2,948(4) (x2)
Ba - O(E1)	2,800(3) (x4)

TABLEAU III-4

Amplitude et direction des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique de
 $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Atomes	U (Å)	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Ba	0,165	0	90	90
	0,108	90	29	119
	0,095	90	61	29
As(1)	0,088	90	34	124
	0,084	90	56	34
	0,083	0	90	90
As(2)	0,100	0	90	90
	0,085	90	85	5
	0,072	90	5	95
O(L12)	0,132	63	48	126
	0,103	33	95	57
	0,087	72	137	127
O(E21)	0,132	90	57	33
	0,119	0	90	90
	0,085	90	33	123
O(E22)	0,170	0	90	90
	0,093	90	120	30
	0,084	90	30	60
O(L11)	0,115	90	49	41
	0,103	0	90	90
	0,096	90	41	131
O(E1)	0,151	130	47	69
	0,110	94	121	32
	0,089	40	59	68

TABLEAU III-5

Facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Atoms	Sites	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ba	2(b)	748(7)	171(3)	553(11)	000(0)	000(0)	-035(5)
As(1)	4(f)	187(5)	118(3)	420(11)	000(0)	000(0)	-010(5)
As(2)	4(h)	273(5)	080(3)	414(11)	000(0)	000(0)	006(6)
O(L12)	8(i)	320(29)	187(16)	681(68)	056(19)	-047(35)	-120(26)
O(E21)	4(h)	384(45)	159(24)	837(98)	000(0)	000(0)	-140(44)
O(L22)	4(i)	788(65)	117(23)	477(85)	000(0)	000(0)	-021(38)
O(L11)	4(h)	288(41)	171(24)	663(97)	000(0)	000(0)	059(40)
O(E1)	8(i)	382(55)	248(20)	743(67)	-131(21)	-148(41)	053(30)

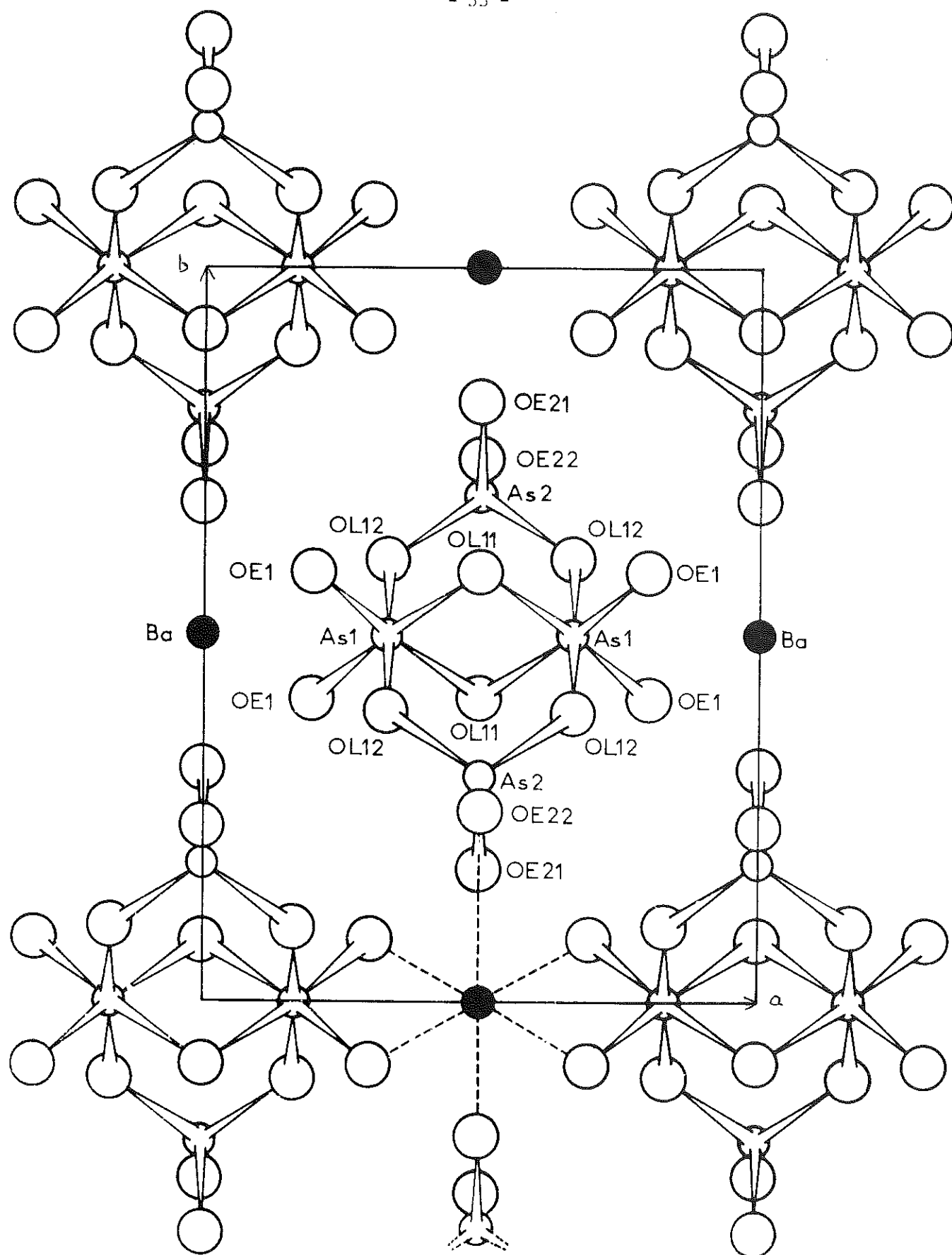


FIGURE III-1 : Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

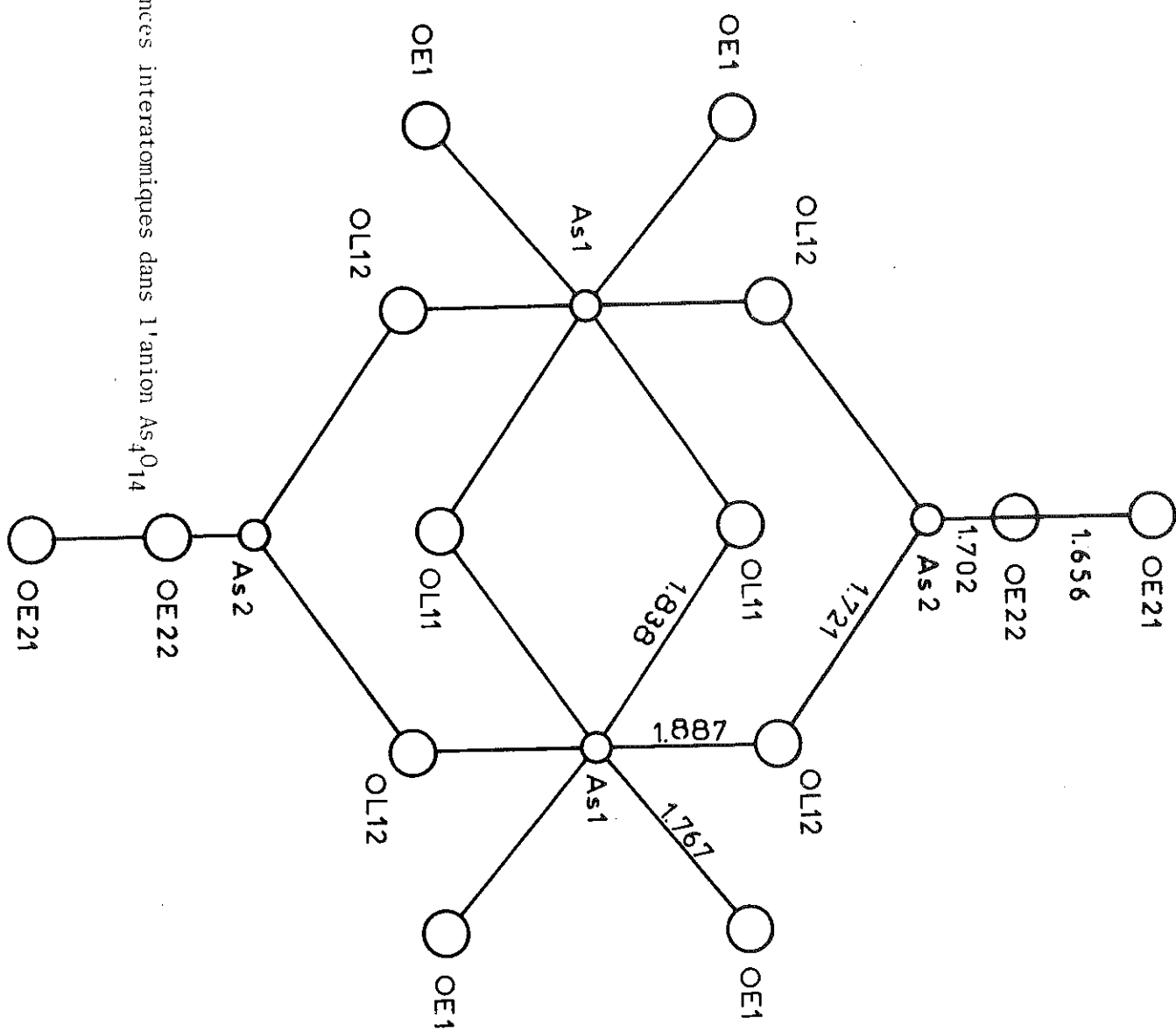


FIGURE 111-2

Principales distances interatomiques dans l'anion As_4O_{14}

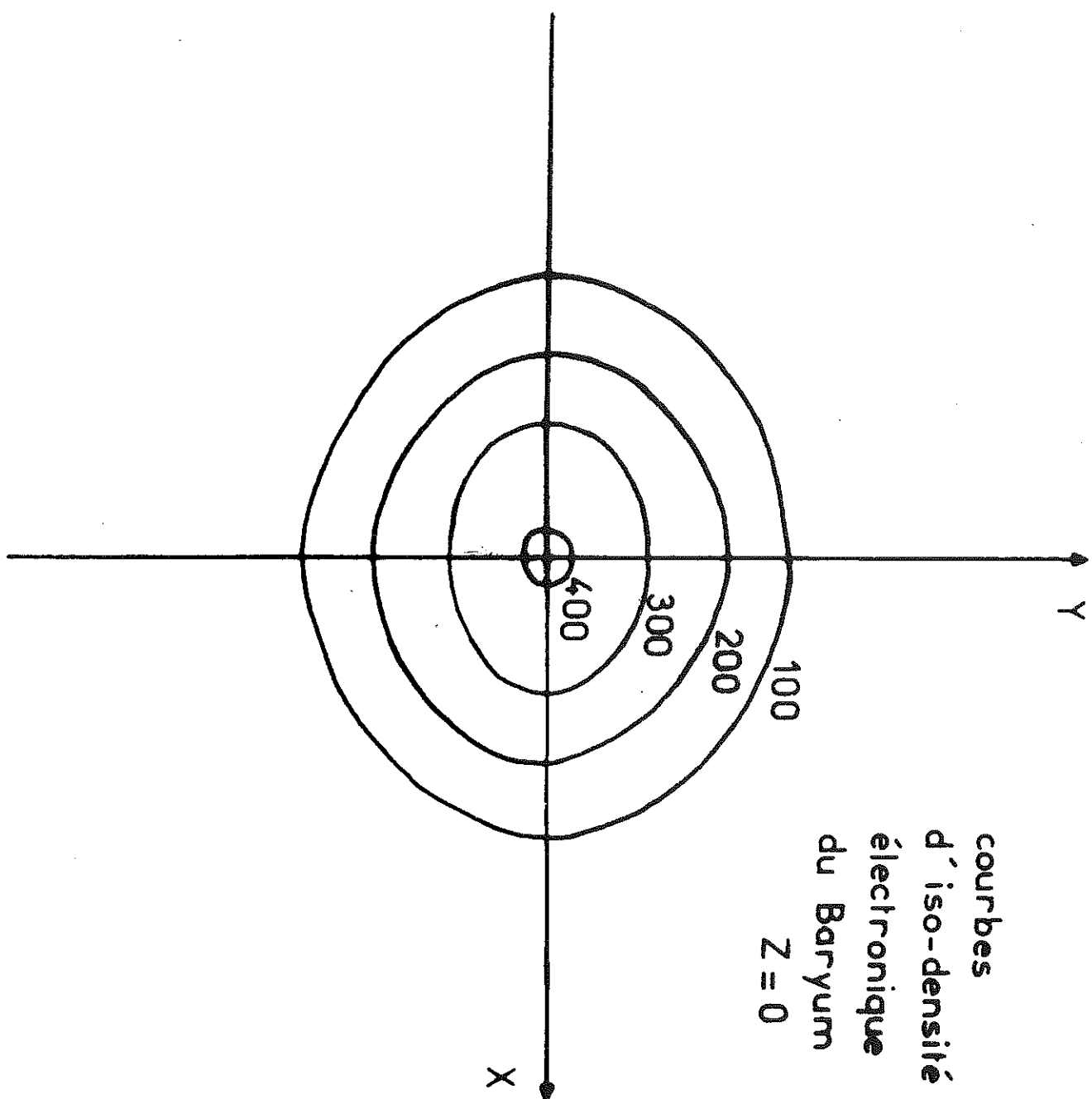


FIGURE III-3

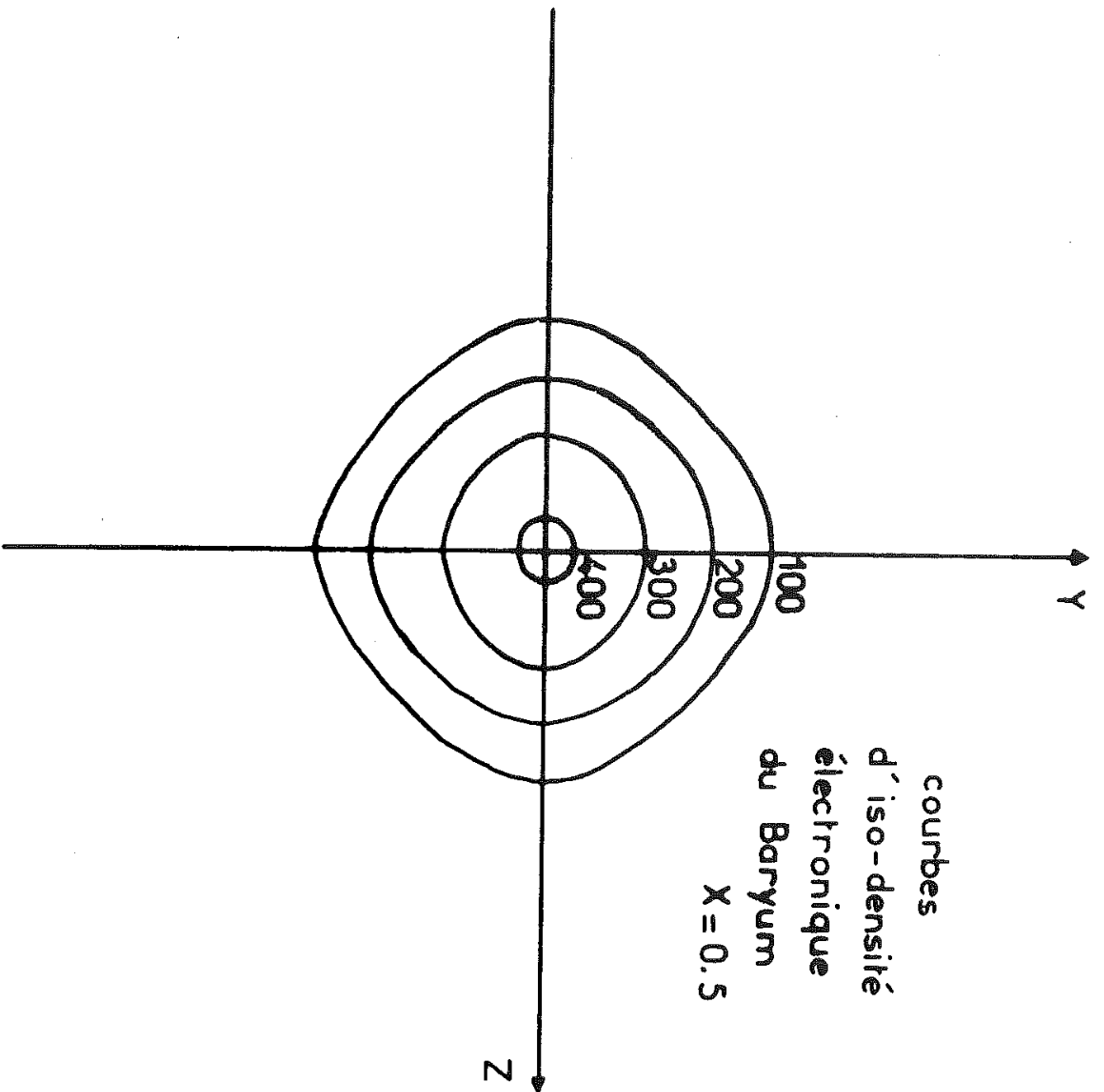


FIGURE III-4

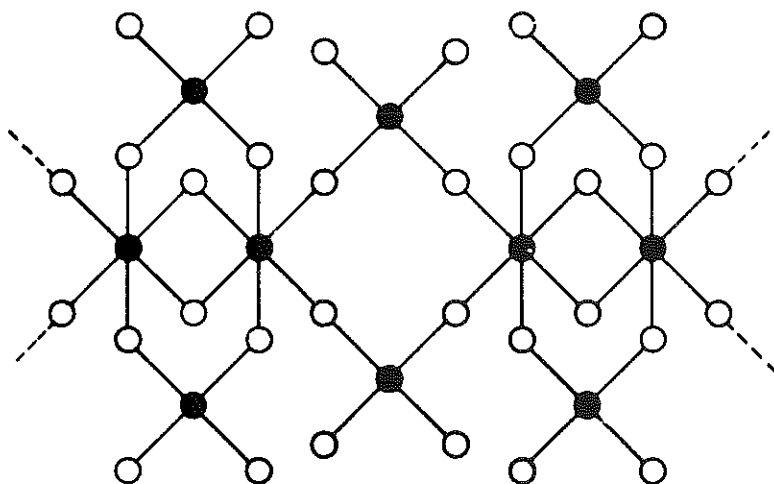
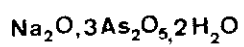
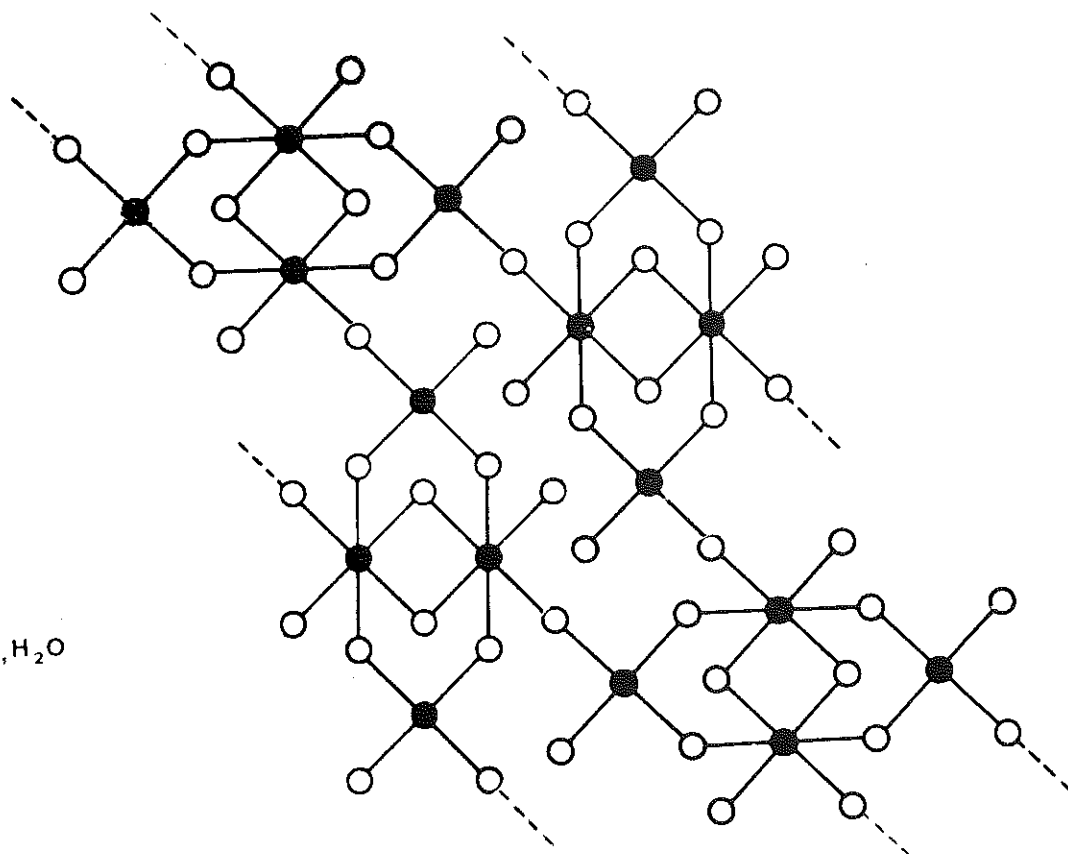
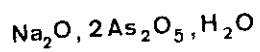
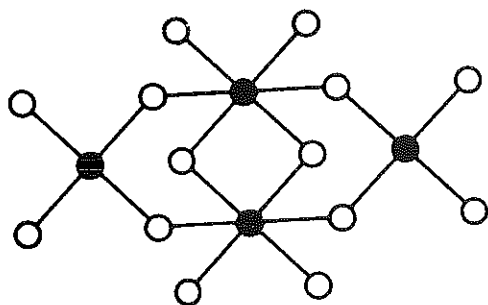
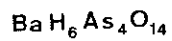


FIGURE III-5

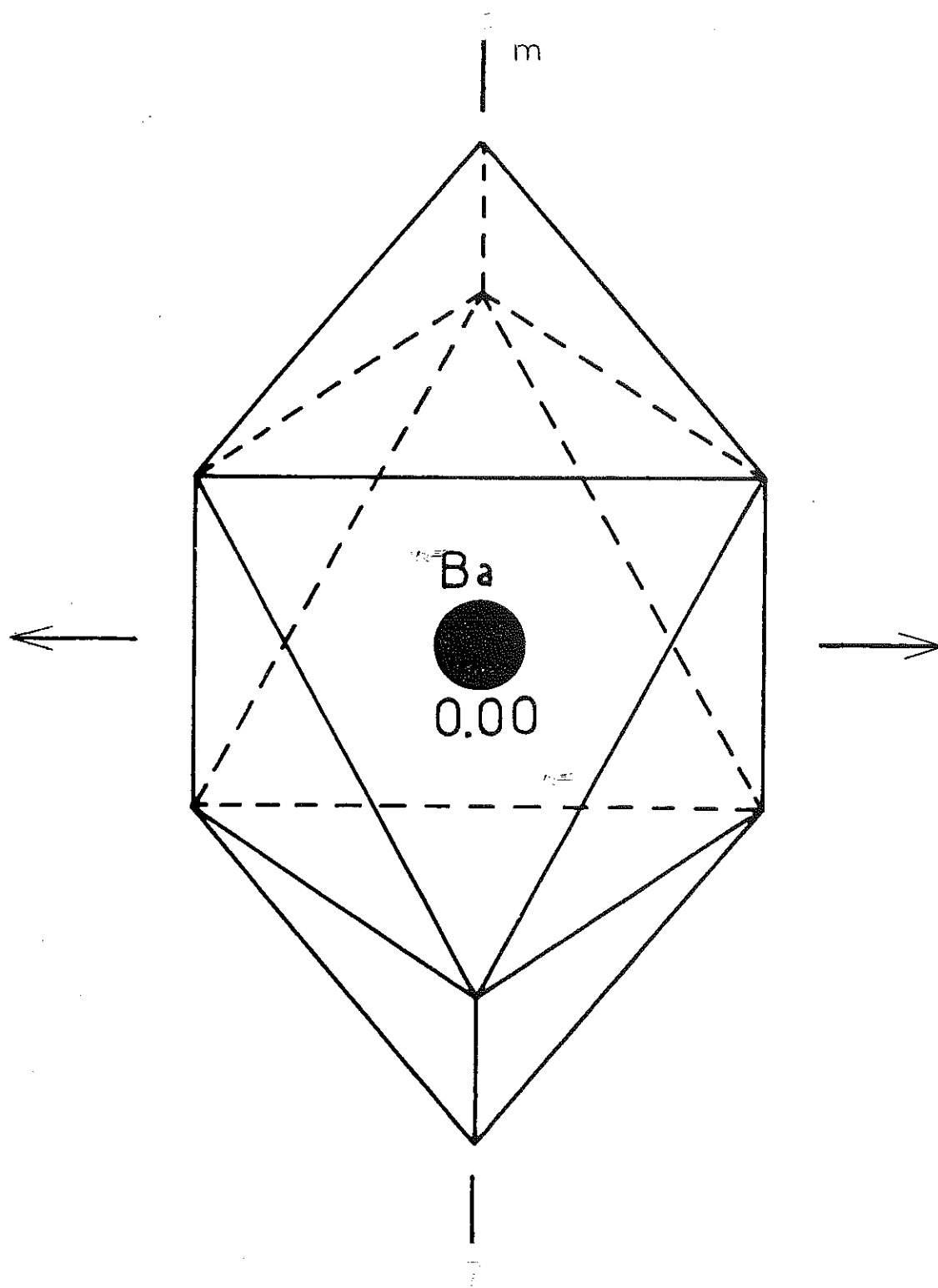


FIGURE III-6

Polyèdre de coordination du baryum dans $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

CHAPITRE IV

STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{BaHASCr}_2\text{O}_{10}$

Ce travail fait suite à la caractérisation de deux phosphochromates monoacides hydratés de baryum, $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J.C. Guitel, 1977 (1)), et d'un arsénatochromate monoacide hydraté de potassium, $\text{K}_2\text{HASCr}_2\text{O}_{10}$ (mêmes auteurs, à paraître). Il apporte un quatrième exemple de tripolyanion mixte de la forme : $\text{XCr}_2\text{O}_{10}$ avec, cette fois, $\text{X} = \text{As}$.

A - PRÉPARATION

Ce composé a été préparé à partir d'une solution de 10 grammes d'anhydride chromique CrO_3 dans 55 cm^3 d'acide monoarsénique H_3AsO_4 . L'introduction de 2,5 grammes de carbonate de baryum BaCO_3 provoque au bout de quelques jours la précipitation de cristaux orangés de $\text{BaHASCr}_2\text{O}_{10}$. Ceux-ci présentent une morphologie variable, en plaquettes losangiques, triangulaires ou trapézoïdales tronquées aux sommets.

B - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

L'étude d'un de ces cristaux sur caméra de Weissenberg montre que ce composé est triclinique. L'étude de la structure montrera que le groupe d'espace est le groupe centrosymétrique $\text{P}\bar{1}$. Le Tableau IV-1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

$$\begin{array}{lll} a = 7,418(3) \text{ \AA} & b = 7,934(4) \text{ \AA} & c = 8,034(4) \text{ \AA} \\ \alpha = 115^{\circ}85(5) & \beta = 99^{\circ}37(5) & \gamma = 89^{\circ}11(5) \\ M = 477,26 & v = 419,027 \text{ \AA}^3 & \mu_{th} = 3,78 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La maille renferme 2 unités formulaires ($Z = 2$).

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le cristal utilisé était un prisme triclinique dont la plus grande dimension ne dépassait pas 0,12 mm.

2694 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1^{\circ}70$ à la vitesse de $0,04^{\circ}/s$. Le fond continu était mesuré durant 10 secondes à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 25° (θ).

Les intensités des trois réflexions de référence utilisées [référence A : ($\bar{1}51$), référence B : ($0\bar{6}5$), référence C : ($4\bar{4}2$)] ont nettement diminué (14 % pour A, 8 % pour B et 10 % pour C) au cours de la mesure, le cristal se détruisant lentement sous l'action des rayons X, et des corrections ont dû être apportées en conséquence aux intensités observées en vue de leur utilisation à la détermination de la structure. Dans le même temps, les paramètres de maille ont peu varié sauf a qui a subi une légère diminution (de 7,434 à 7,414 Å). Le Tableau IV-6 indique la variation au cours du temps des intensités des réflexions A, B et C ainsi que des paramètres de maille, toutes ces quantités étant mesurées automatiquement toutes les deux heures au cours de la mesure ; les Figures IV-4 et IV-5 concrétisent ces variations par des courbes, la première pour les trois réflexions de référence A, B et C, la seconde pour le paramètre de maille a . Les corrections sur les intensités observées ont été apportées grâce à une courbe moyenne des trois courbes de la Figure IV-4.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser rapidement le baryum, l'arsenic et les deux chromes, tous quatre sur des positions générales du groupe $P\bar{1}$.

A ce stade une synthèse de Fourier précise la totalité de l'arrangement atomique, à l'exception de l'atome d'hydrogène. Quelques cycles d'affinement sont effectués après élimination de 1184 raies très faibles et mal mesurées ($F_{\text{obs.}} < 20$ dans notre échelle de mesure).

Au cours de l'affinement, un facteur de température isotrope anormalement élevé pour les sites Cr(2), O(E23) et O(E11) nous amène à faire rechercher par le programme la "matrice de corrélation" indiquant quels paramètres ont des effets corrélés sur les facteurs de structure. Nous trouvons ainsi qu'il existe des corrélations entre le facteur d'échelle et les facteurs thermiques des atomes de baryum, d'arsenic et de chrome, ce qui est classique et explique la valeur trop élevée de certains facteurs thermiques isotropes, mais aussi entre les coordonnées y et z de chaque position atomique, ce qui s'explique peut-être par la symétrie grossièrement pseudo-hexagonale de la maille, l'angle α étant proche de 120° et les paramètres b et c ne différant que d'une décimale. Nous avons donc affiné en bloquant dans un premier temps les facteurs thermiques isotropes de Ba, As, Cr(1) et Cr(2) et les ordonnées de chaque atome, puis dans un deuxième temps les mêmes facteurs thermiques et les côtes de chaque atome, et enfin en débloquent tous les paramètres. Nous sommes alors arrivé à un résidu cristallographique de 0,066, puis, avec des facteurs thermiques anisotropes, à $R = 0,045$.

Le Tableau IV-2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotrope. Parmi ces derniers, ceux se rapportant à Cr(2) et O(E23) demeurent anormalement élevés (respectivement $3,90 \text{ \AA}^2$ et $5,35 \text{ \AA}^2$). Ceci traduit sans doute l'instabilité du composé et explique qu'il se soit détruit sous les rayons X. Le Tableau IV-5 donne les paramètres thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau IV-4.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La Figure IV-1 représente la projection sur le plan (ac) de l'unité formu-

laire $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$ contenue dans la demi-maille supérieure ainsi que l'environnement du baryum. Les Figures IV-2 et IV-3 représentent les projections sur les plans (ab) et (bc) de l'arrangement atomique de $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$.

Ce corps est un tripolyarsénato-chromate de baryum monoacide : l'anion $[\text{AsCr}_2\text{O}_{10}]^{3-}$ est une chaînette de trois tétraèdres composée d'un tétraèdre central AsO_4 lié à deux tétraèdres latéraux CrO_4 . Cette chaînette prend grossièrement la forme d'un C dont le plan est approximativement parallèle au plan (ac).

Les atomes de baryum assurent la cohésion de l'ensemble, chacun d'eux s'entourant d'un hexadécaèdre irrégulier de 10 oxygènes appartenant à 8 anions différents. Parmi ceux-ci, 2 appartiennent à la même maille que l'atome de baryum et lui sont liés, le premier par O(E11) et O(E21)', le second par O(E1) ; 2 appartiennent à la maille immédiatement inférieure (si l'on considère la position de baryum donnée par le Tableau IV-2) et lui sont liés, le premier par O(E12), le second par O(E21) ; 1 appartient à la maille immédiatement voisine suivant \vec{a} et un autre à la maille immédiatement inférieure à celle-ci et lui sont liés, le premier par O(E22), le second par O(E1)' ; 1 appartient à la maille immédiatement voisine suivant b et 1 autre à la maille immédiatement inférieure à celle-ci et lui sont liés, le premier par O(E2) et O(E23), le second par O(E13).

Chaque hexadécaèdre BaO_{10} partage son arête O(E21)-O(E21)' avec son centrosymétrique de la même maille, et son arête O(E1)-O(E1)' avec un hexadécaèdre d'une maille voisine. L'enchaînement résultant à la forme d'une ligne brisée de direction moyenne $\vec{a} + \vec{c}$.

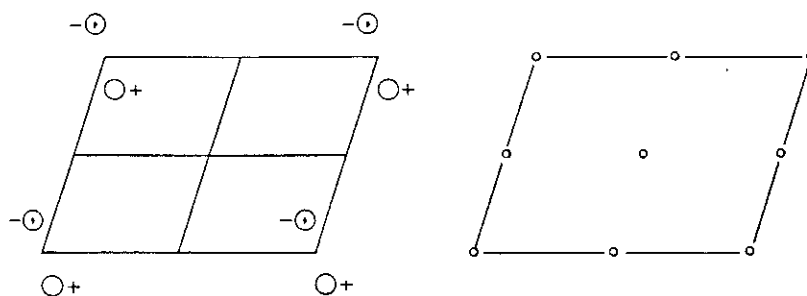
Le Tableau IV-3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion $\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$, ainsi que les distances baryum-oxygène.

Triclinic $\bar{1}$

$P\bar{1}$

No. 2

$P\bar{1}$
 C_i



Origin at $\bar{1}$

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

2	<i>i</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}.$
1	<i>h</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
1	<i>g</i>	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
1	<i>f</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$
1	<i>e</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
1	<i>d</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0.$
1	<i>c</i>	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0.$
1	<i>b</i>	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}.$
1	<i>a</i>	$\bar{1}$	$0, 0, 0.$

General:

No conditions

Special:

No conditions

Symmetry of special projections

All $p2$

TABLEAU IV-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de BaHAsCr₂O₁₀

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	7,30	7,30	7	0 2 1	2,741	2,740	3
0 1 0	7,13	7,12	14	0 1 2	2,740		
0 0 1	7,12			$\bar{1}$ 1 2	2,709	2,710	5
0 1 $\bar{1}$	6,73	6,72	4	$\bar{1}$ 2 1	2,669	-	0
1 0 $\bar{1}$	5,61	5,61	58	2 $\bar{2}$ 1	2,649	-	0
1 $\bar{1}$ 0	5,27	5,27	19	2 $\bar{2}$ 0	2,634	2,634	25
1 1 $\bar{1}$	5,23	-	0	0 3 $\bar{1}$	2,626	-	0
1 1 0	4,95	4,94	3	0 1 $\bar{3}$	2,624	-	0
1 $\bar{1}$ 1	4,71	4,71	21	2 2 $\bar{2}$	2,615	-	0
1 0 1	4,71			1 1 $\bar{3}$	2,614	-	0
0 1 1	4,20	4,20	4	2 1 1	2,583	-	0
0 2 $\bar{1}$	3,957	3,955	9	0 3 $\bar{2}$	2,563	2,565	2
0 1 2	3,954			0 2 $\bar{3}$	2,562		
$\bar{1}$ 1 1	3,881	3,885	18	1 2 $\bar{3}$	2,533	-	0
1 1 $\bar{2}$	3,733	3,734	7	2 $\bar{1}$ 2	2,494	-	0
2 0 0	3,652	3,649	100	1 $\bar{3}$ 1	2,475	2,474	12
0 2 0	3,563	3,565	86	1 2 1	2,474		
0 0 2	3,560			2 2 0	2,474		
1 2 $\bar{1}$	3,520	3,520	44	1 3 $\bar{1}$	2,467	-	0
2 0 $\bar{1}$	3,506	-	0	1 3 $\bar{2}$	2,463	-	0
1 0 $\bar{2}$	3,444	3,440	45	1 1 2	2,442	-	0
1 $\bar{2}$ 1	3,441			3 0 $\bar{1}$	2,437	2,436	9
1 1 1	3,439			3 0 0	2,435		
0 2 $\bar{2}$	3,364	3,363	27	1 0 $\bar{3}$	2,382	2,380	21
2 1 $\bar{1}$	3,361			$\bar{2}$ 1 2	2,379		
2 $\bar{1}$ 0	3,336	3,339	53	1 $\bar{3}$ 2	2,376	2,374	27
1 $\bar{2}$ 0	3,284	-	0	0 3 0	2,375		
1 $\bar{1}$ 2	3,268	-	0	0 0 3	2,374		
1 2 $\bar{2}$	3,185	3,185	17	3 1 $\bar{1}$	2,370	2,353	6
2 1 0	3,171	3,170		2 $\bar{2}$ 2	2,354		
1 2 0	3,126	-	0	2 0 2	2,354		
2 $\bar{1}$ 1	3,077	-	0	3 $\bar{1}$ 0	2,349		
2 0 1	3,043	3,042	38	1 $\bar{1}$ 3	2,347	-	0
1 0 2	3,002	3,000	15	2 1 $\bar{3}$	2,325	-	0
$\bar{2}$ 1 1	2,968	2,968	6	$\bar{2}$ 2 1	2,324	-	0
1 $\bar{2}$ 2	2,940	2,941	21	1 $\bar{2}$ 3	2,317	-	0
2 1 $\bar{2}$	2,923	2,923	8	1 $\bar{3}$ 0	2,302	2,304	6
2 0 $\bar{2}$	2,804	-	0				

TABLEAU IV-2

Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques équivalents pour
 $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$

Atomes	x(σ)	y(σ)	z(σ)	B _{éq.}
Ba	0,24916(9)	0,7109(1)	0,1304(1)	1,42
As	0,1753(1)	0,2855(1)	0,2383(1)	0,98
Cr(1)	0,4022(3)	0,8118(3)	0,7099(3)	1,58
Cr(2)	0,2184(5)	0,2583(5)	0,6214(5)	3,90
O(E1)	0,076(1)	0,399(1)	0,123(1)	1,80
O(E2)	0,123(1)	0,057(1)	0,140(1)	1,70
O(L1)	0,404(1)	0,325(1)	0,265(1)	2,42
O(L2)	0,133(1)	0,373(1)	0,464(1)	2,03
O(E11)	0,325(1)	0,742(2)	0,490(2)	3,95
O(E12)	0,250(1)	0,762(1)	0,806(2)	2,62
O(E13)	0,464(1)	0,030(1)	0,817(1)	2,53
O(E21)	0,365(2)	0,399(1)	0,809(2)	2,82
O(E22)	0,049(1)	0,182(2)	0,672(2)	2,86
O(E23)	0,331(2)	0,083(2)	0,491(2)	5,35

TABLEAU IV-3

Principales distances interatomiques et angles des liaisons dans
l'anion $\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$ et les polyèdres BaO_{10}

<u>Tétraèdre AsO_4</u>		<u>Tétraèdre $\text{Cr}(1)\text{O}_4$</u>	
As-O(E1)	1,65(1)	Cr(1)-O(L1)	1,83(1)
As-O(E2)	1,659(8)	Cr(1)-O(E11)	1,61(1)
As-O(L1)	1,692(9)	Cr(1)-O(E12)	1,61(1)
As-O(L2)	1,72(1)	Cr(1)-O(E13)	1,60(1)
O(E1)-As-O(E2)	115,8(4)	O(L1)-Cr(1)-O(E11)	108,5(6)
O(E1)-As-O(L1)	107,4(5)	O(L1)-Cr(1)-O(E12)	105,3(5)
O(E1)-As-O(L2)	112,8(5)	O(L1)-Cr(1)-O(E13)	109,9(5)
O(E2)-As-O(L1)	109,3(5)	O(E11)-Cr(1)-O(E12)	109,4(6)
O(E2)-As-O(L2)	106,7(5)	O(E11)-Cr(1)-O(E13)	113,0(6)
O(L1)-As-O(L2)	104,2(5)	O(E12)-Cr(1)-O(E13)	110,4(6)
<u>Tétraèdre $\text{Cr}(2)\text{O}_4$</u>			
Cr(2)-O(L2)	1,89(1)		
Cr(2)-O(E21)	1,65(1)		
Cr(2)-O(E22)	1,58(1)		
Cr(2)-O(E23)	1,65(2)		
O(L2)-Cr(2)-O(E21)	112,2(5)		
O(L2)-Cr(2)-O(E22)	109,3(6)		
O(L2)-Cr(2)-O(E23)	103,9(7)		
O(E21)-Cr(2)-O(E22)	113,0(6)		
O(E21)-Cr(2)-O(E23)	107,7(8)		
O(E22)-Cr(2)-O(E23)	110,4(8)		
<u>Liaisons $\text{Cr}(1)\text{O}_4$-AsO_4-$\text{Cr}(2)\text{O}_4$</u>			
Cr(1)-O(L1)-As	132,7(6)		
As-O(L2)-Cr(2)	121,4(5)		
<u>Polyèdre BaO_{10}</u>		<u>Polyèdre BaO_{10}</u>	
Ba-O(E1)	2,79(1)	Ba-O(E13)	2,83(1)
Ba-O(E1)'	2,762(8)	Ba-O(E21)	2,94(1)
Ba-O(E2)	2,870(9)	Ba-O(E21)'	3,02(1)
Ba-O(E11)	2,75(1)	Ba-O(E22)	2,85(1)
Ba-O(E12)	2,81(1)	Ba-O(E23)	3,08(1)

TABLFAU IV-4

Amplitude et direction des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique de
BaHAsCr₂O₁₀

Atomes	U(Å) ²	θ°/a	θ°/b	θ°/c	Atomes	U(Å) ²	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Ba	0,159	99	68	48	O(L2)	0,195	40	61	88
	0,133	19	102	81		0,159	130	55	73
	0,104	107	154	43		0,118	91	131	17
As	0,120	31	106	114	O(E11)	0,274	94	22	94
	0,188	59	64	67		0,247	18	80	117
	0,095	91	149	34		0,118	73	110	27
Cr(1)	0,158	103	18	102	O(E12)	0,242	75	113	25
	0,146	134	108	35		0,175	109	35	84
	0,117	47	88	58		0,102	25	65	114
Cr(2)	0,243	86	61	57	O(E13)	0,220	123	75	47
	0,220	16	105	88		0,162	51	119	50
	0,202	106	146	33		0,148	56	34	111
O(E1)	0,176	50	114	119	O(E21)	0,222	51	77	62
	0,153	50	98	51		0,197	140	91	46
	0,119	66	26	127		0,138	98	13	123
O(E2)	0,177	141	104	42	O(E22)	0,217	99	54	62
	0,133	61	144	55		0,198	50	122	53
	0,125	67	57	69		0,150	42	53	130
O(L1)	0,214	81	88	34	O(E23)	0,311	83	67	51
	0,164	95	6	116		0,265	12	101	96
	0,139	10	85	110		0,191	100	154	39

TABLEAU IV-5

Facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour BaHAsCr₂O₁₀

Atomes	Sites	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	2(i)	640(11)	732(12)	912(14)	8(8)	140(9)	564(11)
As	2(i)	523(18)	484(18)	493(19)	34(14)	76(14)	294(16)
Cr(1)	2(i)	612(28)	916(32)	673(31)	-52(23)	-35(22)	315(27)
Cr(2)	2(i)	1792(62)	2075(63)	2134(68)	168(50)	423(50)	1207(56)
O(E1)	2(i)	891(135)	838(139)	1015(146)	-129(108)	81(111)	563(121)
O(E2)	2(i)	854(137)	634(123)	826(140)	-4(106)	-111(110)	273(111)
O(L1)	2(i)	817(149)	1199(171)	1760(209)	177(124)	451(141)	804(160)
O(L2)	2(i)	1247(165)	1138(149)	824(148)	325(127)	301(125)	648(126)
O(E11)	2(i)	1892(242)	2892(311)	994(197)	78(220)	-317(172)	1104(213)
O(E12)	2(i)	733(135)	1101(156)	2028(209)	-128(116)	647(137)	577(149)
O(E13)	2(i)	1047(169)	1203(181)	1562(193)	-199(140)	-102(141)	833(160)
O(E21)	2(i)	1623(205)	1112(187)	1723(230)	357(155)	460(173)	924(179)
O(E22)	2(i)	1160(187)	1648(207)	1658(224)	-76(158)	383(165)	963(186)
O(E23)	2(i)	2646(349)	2776(362)	3396(401)	312(292)	768(298)	2241(335)

TABLEAU IV-6

Variation au cours du temps des intensités des trois réflexions de référence
ainsi que des paramètres de maille de BaHAsCr₂O₁₀

Intensité de la réflexion A (151) (nombre de coups)	Intensité de la réflexion B (005) (nombre de coups)	Intensité de la réflexion C (442) (nombre de coups)	a ° (Å)	b ° (Å)	c ° (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Temps (hrs)
56114	33143	18530	7,433	7,959	8,038	115,93	99,29	89,30	0
56050	32959	18495	7,432	7,961	8,039	115,91	99,28	89,28	2
55790	32783	18637	7,434	7,961	8,039	115,94	99,32	89,32	4
56628	32691	18314	7,431	7,958	8,039	115,94	99,31	89,27	6
55837	32701	18078	7,429	7,957	8,040	115,93	99,29	89,30	8
54644	32398	18180	7,431	7,958	8,040	115,91	99,29	89,31	10
54202	32215	17878	7,430	7,959	8,039	115,93	99,29	89,29	12
53779	31928	17707	7,431	7,961	8,040	115,91	99,33	89,28	14
53266	32060	17615							16
53238	31844	17737	7,426	7,961	8,039	115,90	99,31	89,32	18
52960	31654	17564	7,426	7,956	8,037	115,91	99,31	89,30	20
52425	31486	17571	7,424	7,960	8,040	115,94	99,33	89,32	22
51920	31648	17449	7,426	7,958	8,040	115,94	99,32	89,31	24
52074	31710	17430	7,425	7,959	8,041	115,92	99,33	89,32	26
51506	31670	17402	7,421	7,960	8,039	115,93	99,35	89,32	28
51923	31507	17191	7,425	7,960	8,041	115,92	99,34	89,31	30
50625	31296	17339	7,421	7,960	8,039	115,93	99,35	89,31	32
50985	31048	17016	7,422	7,958	8,039	115,90	99,33	89,31	34
50173	31063	16898	7,422	7,959	8,040	115,91	99,35	89,35	26
50013	31221	17030	7,419	7,960	8,040	115,92	99,36	89,32	28
49916	30772	16856	7,420	7,962	8,041	115,91	99,36	89,34	30
50125	30774	16908	7,420	7,960	8,039	115,91	99,35	89,33	32
49972	30735	16705	7,421	7,960	8,039	115,91	99,39	89,34	34
49806	31028	16840	7,420	7,959	8,040	115,92	99,37	89,32	36
49331	30874	16679	7,417	7,959	8,036	115,93	99,37	89,34	38
49254	30753	16720	7,416	7,959	8,038	115,91	99,38	89,34	40
48860	30718	16948	7,415	7,960	8,040	115,91	99,33	89,37	42
48485	30579	16747	7,419	7,960	8,041	115,93	99,36	89,34	44

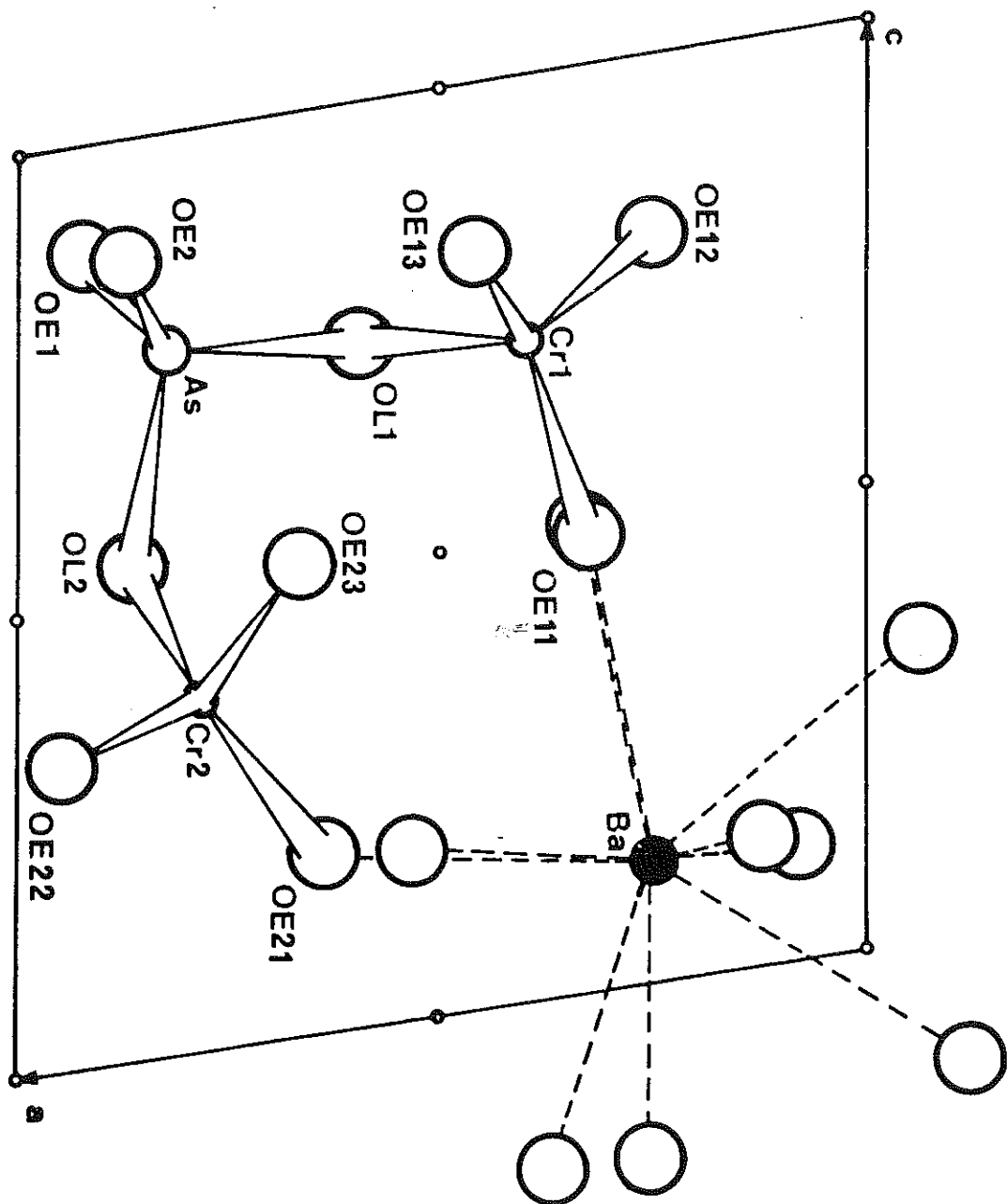


FIGURE IV-1 : Projection sur le plan (ac) de l'unité formulaire $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$ contenue dans la demi-maille supérieure et environnement du baryum

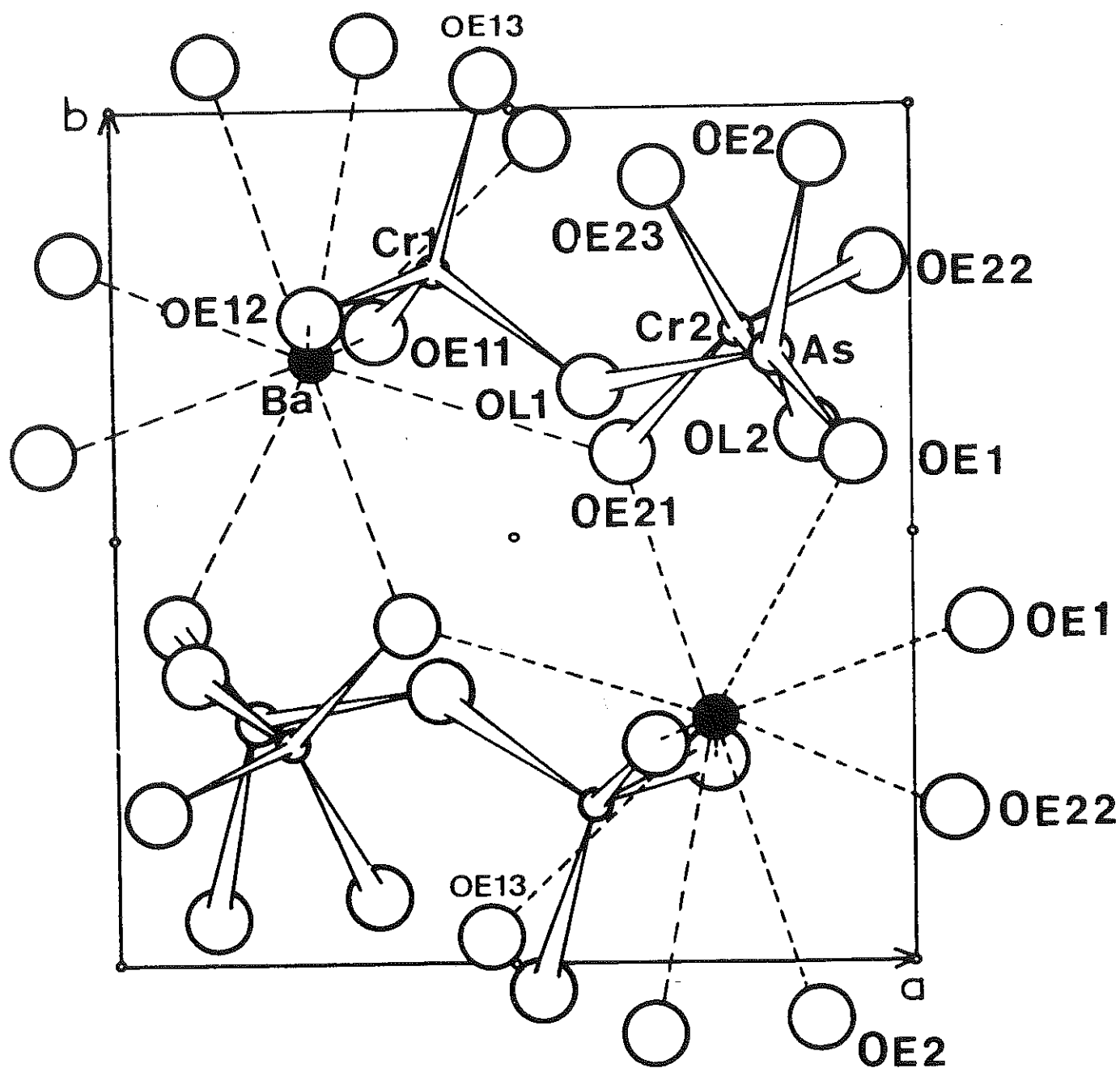


FIGURE IV-2

Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$
et enchaînement des polyèdres de coordination du baryum

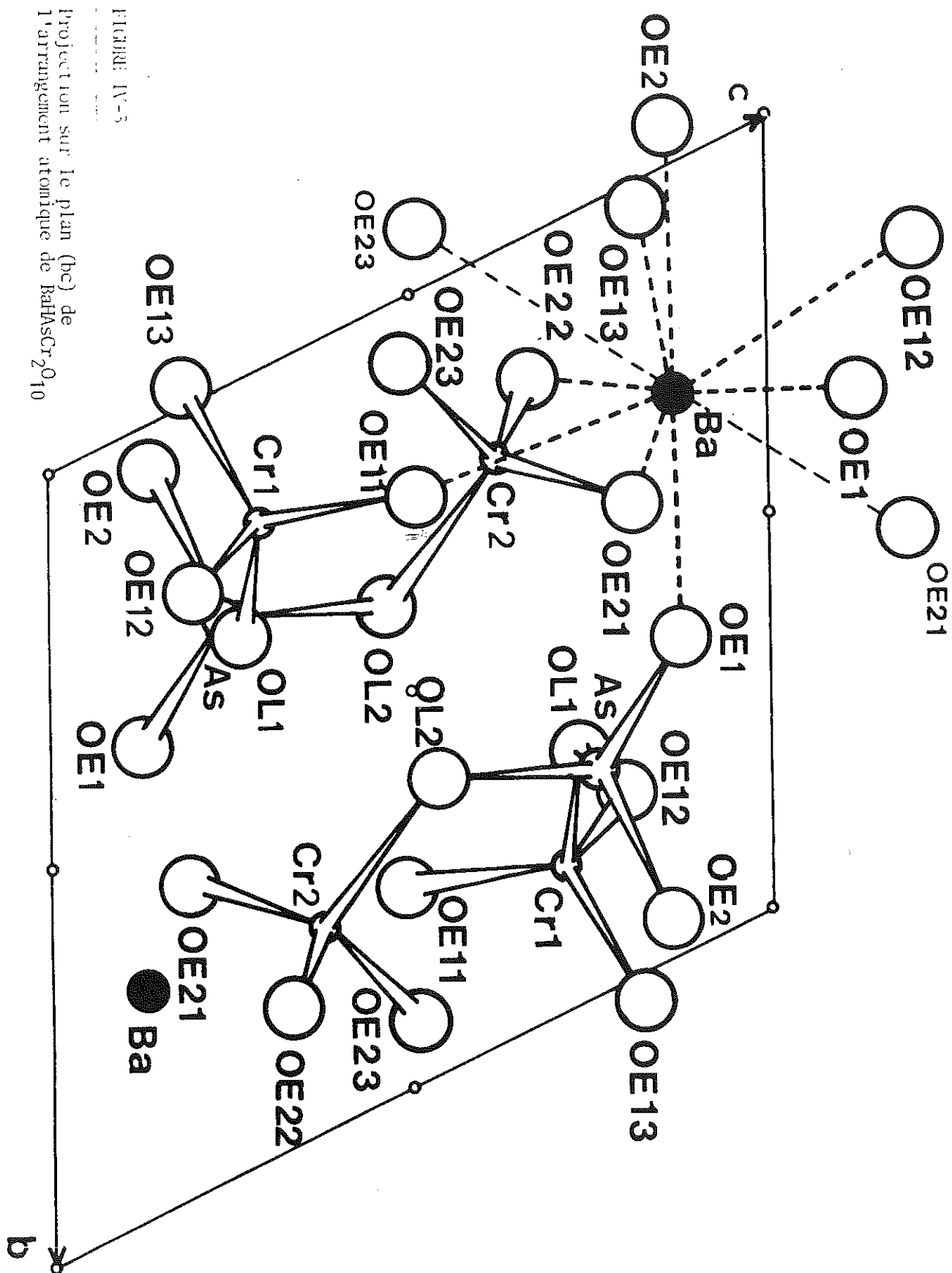
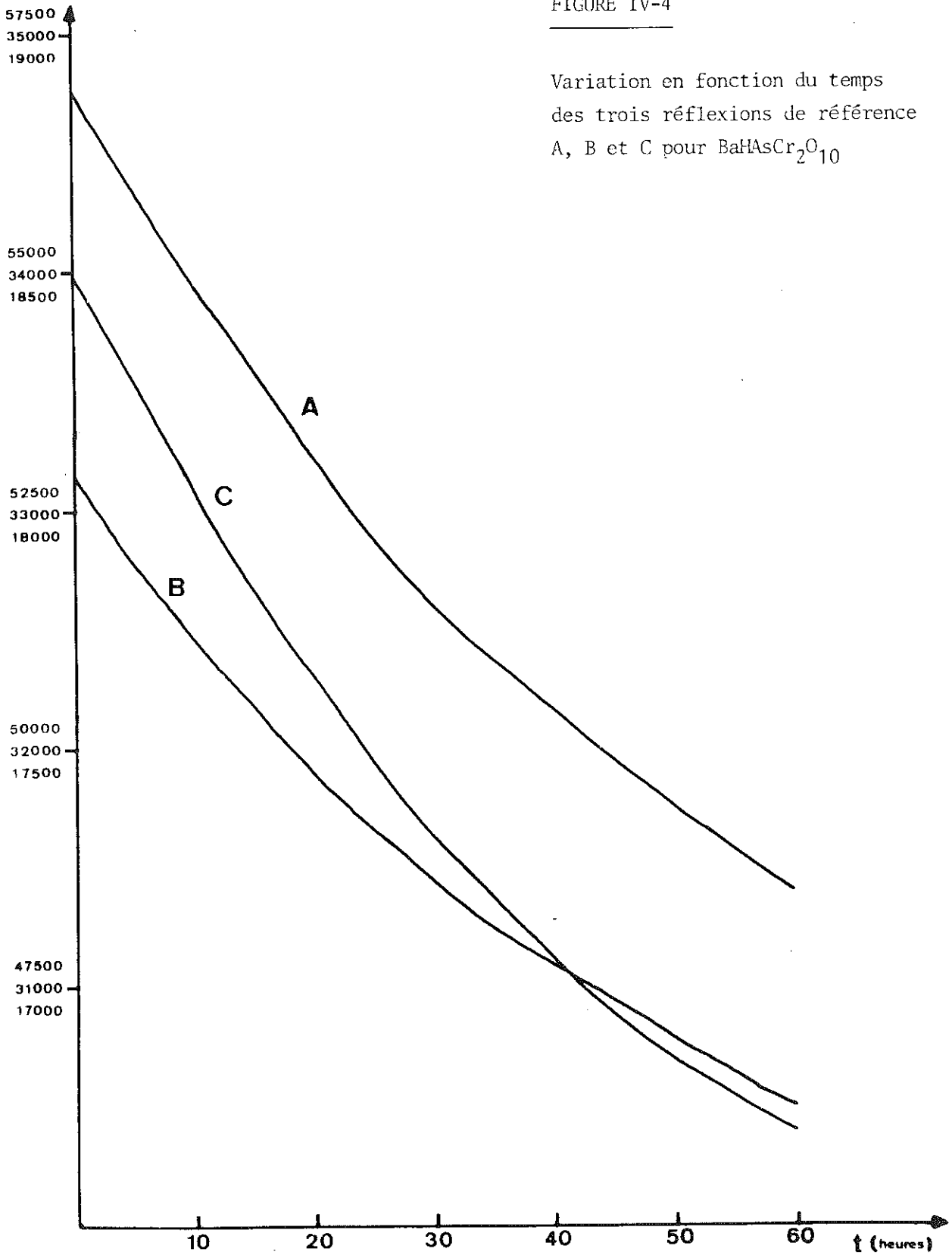


FIGURE IV-5
Projection sur le plan (bc) de
l'arrangement atomique de $\text{BaHAsCr}_2\text{O}_{10}$

Intensités

(nombre de coups)

A 57500
B 35000
C 19000



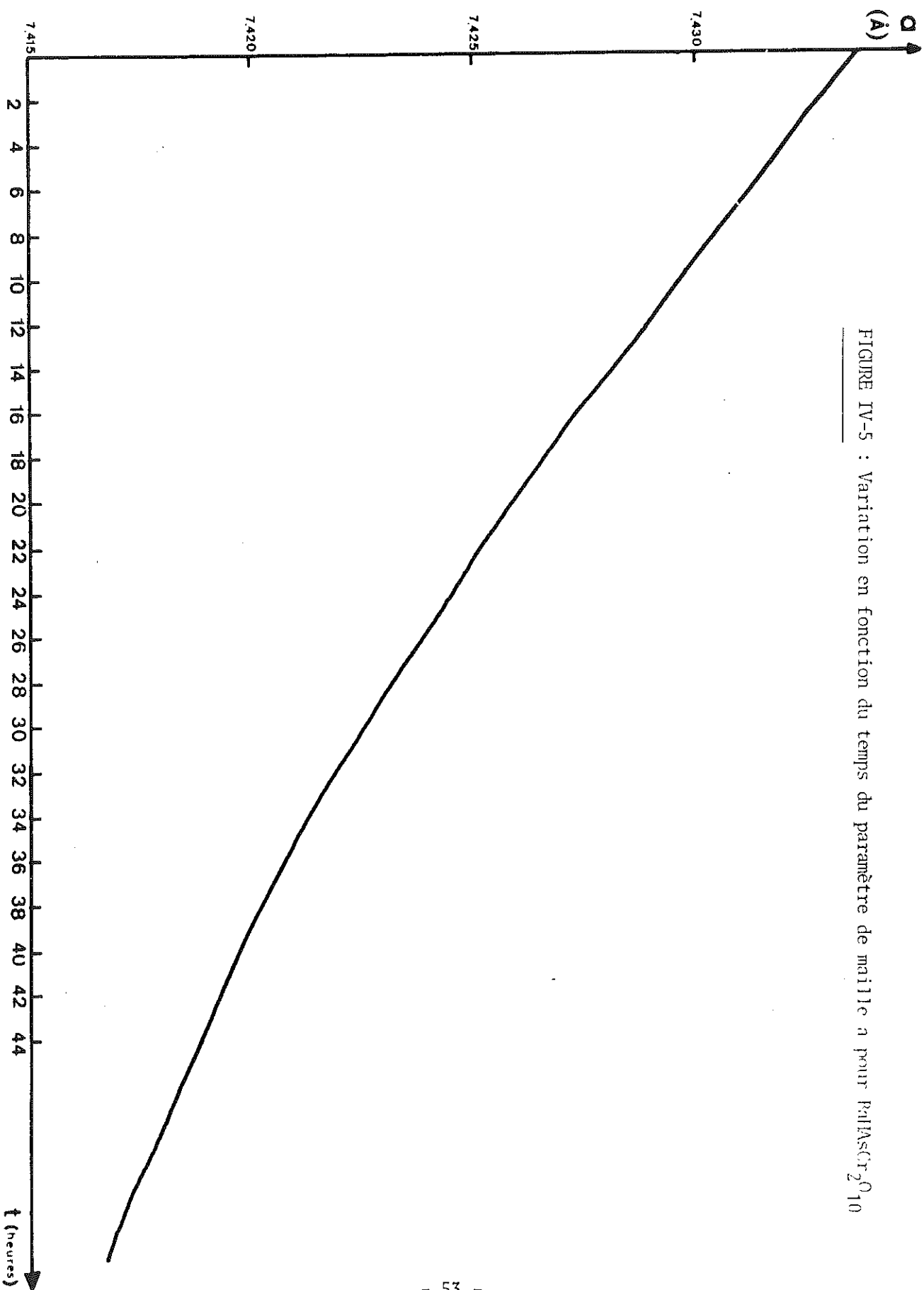


FIGURE IV-5 : Variation en fonction du temps du paramètre de maille a pour $\text{PdAsCr}_2\text{O}_{10}$

CHAPITRE V

STRUCTURE CRISTALLINE DE $K_2Cr_3O_{10}$

A ce jour, ont été déterminées les structures des tripolychromates suivants :

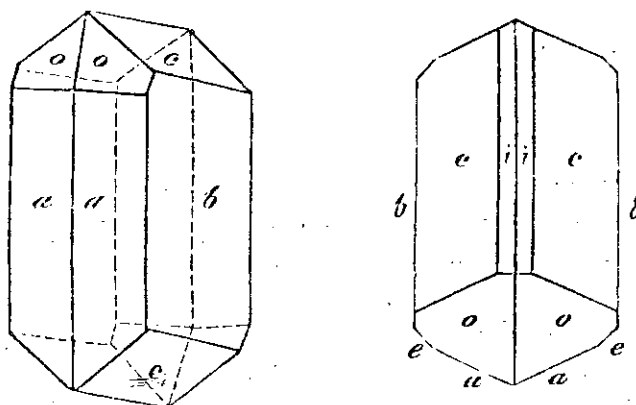
- . $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, orthorhombique Pbca, par E.D. Seiter (1957) ⁽¹⁵⁾
- . $\beta Cs_2Cr_3O_{10}$, trigonal R3c, par R. Mattes et W. Meschede (1973) ⁽¹²⁾
- . $Rb_2Cr_3O_{10}$, isomorphe de $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, par P. Löfgren (1974) ⁽⁹⁾
- . $(CN_3H_6)_2Cr_3O_{10}$, monoclinique C2/c, par A. Stepien et M.J. Grabowski (1977) ⁽¹⁶⁾

D'après R. Mattes et W. Meschede (1973), il existe également une forme α de $Cs_2Cr_3O_{10}$, isomorphe de $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$.

Dans sa thèse, E.D. Seiter (1957) fournit les données cristallographiques concernant $K_2Cr_3O_{10}$, monoclinique $P2_1/n$, sans en préciser la structure cristalline qui fait l'objet du présent travail.

A - PRÉPARATION

Ce composé a été préparé en introduisant du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans de l'acide nitrique HNO_3 dilué et chaud. La solution ainsi obtenue est ensuite abandonnée à température ambiante jusqu'à l'obtention de cristaux orangés de $K_2Cr_3O_{10}$. La morphologie de ceux-ci a été décrite par F. Bothe (1849) ⁽⁴⁾. Nous reproduisons ci-dessous les schémas donnés par cet auteur.



B - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

L'étude de la structure d'un de ces cristaux a confirmé le groupe $P2_1/n$ donné par E.D. Seiter en 1957. Le Tableau V-1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

$$\begin{array}{lll} a = 7,592(3) \text{ \AA} & b = 17,740(5) \text{ \AA} & c = 7,339(3) \text{ \AA} \\ & \beta = 99^\circ 83(5) & \\ M = 394,19 & v = 937,925 \text{ \AA}^3 & \mu_{th} = 2,69 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La maille renferme 4 unités formulaires ($Z = 4$).

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le cristal utilisé était un fragment approximativement sphérique dont le diamètre moyen mesurait environ 0,16 mm. 1904 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω

dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ/\text{s}$. Le fond continu était mesuré durant 5 secondes à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 26° (Θ). Les deux réflexions de référence utilisées (064 et $0\bar{6}\bar{4}$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La fonction de Patterson se révélant difficile à interpréter, à cause de l'absence d'atome lourd, l'analyse structurale a été effectuée selon des méthodes directes. Le programme MULTAN (Main, Woolfson et Germain, 1971) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier conduisant à la localisation des atomes de chrome et de potassium. Les pics interatomiques déduits de ces positions ont pu être vérifiés par l'examen de la fonction de Patterson. Après quelques cycles d'affinement de ces positions, une première synthèse de Fourier-différence fournit 7 des 10 sites d'oxygène puis, après de nouveaux cycles d'affinement, une seconde synthèse de Fourier-différence donne les 3 sites restant.

Les 15 sites ainsi trouvés, constituant la totalité de l'arrangement atomique, sont alors affinés en utilisant d'abord des paramètres thermiques isotropes, ce qui conduit à une valeur du résidu cristallographique R de $0,089$, puis, après élimination de 318 raies très faibles et mal mesurées ($F_{\text{obs.}} < 8$ dans notre échelle de mesure), avec des paramètres thermiques anisotropes qui amènent finalement à $R = 0,049$.

Le Tableau V-2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes, le Tableau V-5 les paramètres thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau V-4.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les Figures V-1 et V-2 représentent les projections sur les plans (ab) et (bc) de l'arrangement atomique de $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$.

Les anions tripolychromates Cr_3O_{10} s'enroulent en spirale autour des axes 2_1 (non représentés sur les figures).

Les atomes de potassium assurent la cohésion de la structure en s'entourant

chacun d'un tétradécaèdre irrégulier de 9 oxygènes. Chaque tétradécaèdre $K(1)O_9$ se lie à son centrosymétrique $K(1)O_9$ le plus proche par son arête $O(E22)-O(E22)'$ et à trois tétradécaèdres $K(2)O_9$ par ses arêtes $O(E12)-O(E21)$, $O(E11)-O(E32)$ et $O(E12)-O(E33)$. Chaque tétradécaèdre $K(2)O_9$ se lie à 5 autres tétradécaèdres : 2 tétradécaèdres $K(2)O_9$, par deux arêtes $O(E12)-O(E13)$, et 3 tétradécaèdres $K(1)O_9$, par ses arêtes $O(E12)-O(E33)$, $O(E12)-O(E21)$ et $O(E11)-O(E32)$. Les polyèdres de coordination des cations potassium forment un enchaînement tridimensionnel ; la Figure V-3 en représente une fraction, en projection sur le plan (ab).

Seuls 3 sites d'oxygène ne sont liés qu'à un seul atome de potassium à la fois : ce sont $O(E31)$ et $O(L23)$ pour $K(1)$, et $O(L12)$ pour $K(2)$. On peut remarquer ici que, par deux fois, un oxygène de liaison fait partie du polyèdre de coordination d'un cation. Ce fait est rare : un atome d'oxygène, participant déjà à deux liaisons covalentes, a toutes ses orbitales occupées et se prête difficilement à une liaison ionique supplémentaire. On comprend donc bien que $O(L12)$ et $O(L23)$ ne se lient chacun qu'à un seul cation potassium.

Le Tableau V-3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion Cr_3O_{10} , ainsi que les distances potassium-oxygène.

$P 2_1/n$

C_{2h}^5

$2/m$

Monoclinic

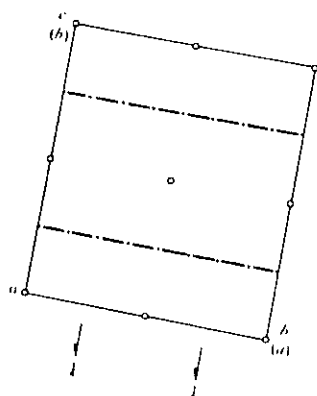
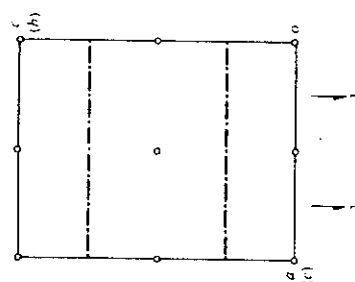
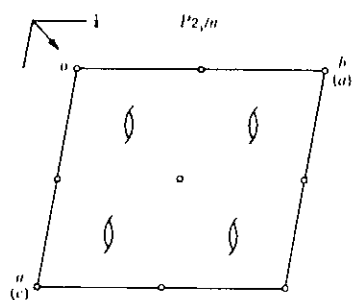
No. 14

$P 1 1 2_1/n$

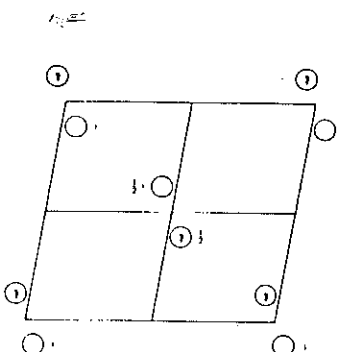
Patterson symmetry $P 1 1 2/m$

1st SETTING (unique axis c)

Origin at $\bar{1}$



\Rightarrow



Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) I (2) $2_1 \parallel z$ (3) $\bar{1}$ (0,0,0) (4) $n \parallel x, y, z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

$P 2_1/n$

C_{2h}^5

$2/m$

Monoclinic

No. 14

$P 1 2_1/n 1$

Patterson symmetry $P 1 2/m 1$

2_{ND} SETTING (unique axis b)

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) I (2) $2_1 \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ (3) $\bar{1} 0, 0, 0$ (4) $n x, \frac{1}{2}, z$

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Point symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

$h0l: h+l=2n$

$0k0: k=2n$

$h00: h=2n$

$00l: l=2n$

Special: as above, plus

$hkl: h+k+l=2n$

$hkl: h+k+l=2n$

$hkl: h+k+l=2n$

$hkl: h+k+l=2n$

2 $d \bar{1} 0, 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0$

2 $c \bar{1} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, 0$

2 $b \bar{1} \frac{1}{2}, 0, 0 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 $a \bar{1} 0, 0, 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Lattice complexes

4 $e n 1 2xyz$ 2 $c \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} 1$ 2 $a I$
2 $d 0 0 \frac{1}{2} 1$ 2 $b \frac{1}{2} 0 0 1$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p 2gg$

$a' = a_p$ $b' = b$

Origin at $0, 0, z$

Along $[100]$ $p 2gg$

$a' = b$ $b' = c_p$

Origin at $x, 0, 0$

Along $[010]$ $p 211$

$a' = \frac{1}{2}(-a+c)$ $b' = \frac{1}{2}(a+c)$

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-equivalent subgroups

I {2} $P 1 2_1 1$ 1; 2
{2} $P \bar{1}$ 1; 3
{2} $P 1 n 1 (P 1 c 1)$ 1; 4

IIa none

IIb none

Minimal non-equivalent supergroups

I {2} $P n n a$; {2} $P m n a$; {2} $P c c a$; {2} $P b a m$; {2} $P c c n$; {2} $P b c m$; {2} $P n n m$; {2} $P b c n$; {2} $P b c a$; {2} $P n m a$; {2} $C m c a$

IIa {2} $B 1 1 2/m$; {2} $B 1 1 2/b$

IIb {2} $P 1 1 2/b$

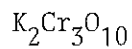
TABLEAU V-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $K_2Cr_3O_{10}$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
0 2 0	8,87	8,85	30	$\bar{1}$ 5 1	3,013	} 3,012	36
1 1 0	6,89	-	0	1 1 2	3,013		
0 1 1	6,70	6,68	30	$\bar{1}$ 3 2	3,010		
1 2 0	5,72	} 5,72	39	0 6 0	2,957	-	0
$\bar{1}$ 0 1	5,71			2 2 1	2,937	2,938	46
0 2 1	5,60	-	0	1 2 2	2,890	-	0
$\bar{1}$ 1 1	5,43	5,44	29	2 4 0	2,859	-	0
1 0 1	4,81	} 4,80	46	$\bar{2}$ 0 2	2,855	} 2,855	17
$\bar{1}$ 2 1	4,80			1 5 1	2,854		
1 3 0	4,64	} 4,63	12	$\bar{2}$ 1 2	2,818	2,823	16
1 1 1	4,64			0 4 2	2,802	-	0
0 3 1	4,58	-	0	$\bar{2}$ 4 1	2,786	-	0
0 4 0	4,43	4,43	43	2 3 1	2,754	-	0
1 2 1	4,23	-	0	1 6 0	2,750	-	0
$\bar{1}$ 3 1	4,11	4,10	17	$\bar{1}$ 4 2	2,746	-	0
1 4 0	3,815	-	0	0 6 1	2,737	2,737	16
0 4 1	3,781	-	0	$\bar{2}$ 2 2	2,717	} 2,716	52
2 0 0	3,740	-	0	1 3 2	2,716		
1 3 1	3,729	3,728	23	$\bar{1}$ 6 1	2,625	2,627	15
2 1 0	3,660	-	0	2 5 0	2,574	-	0
0 0 2	3,615	-	0	$\bar{2}$ 3 2	2,571	-	0
0 1 2	3,543	-	0	2 4 1	2,548	-	0
$\bar{2}$ 1 1	3,510	3,511	54	0 5 2	2,532	-	0
$\bar{1}$ 4 1	3,502	3,502	40	$\bar{2}$ 5 1	2,520	2,522	9
2 2 0	3,446	3,447	96	1 6 1	2,518	-	0
$\bar{1}$ 1 2	3,432	-	0	1 4 2	2,517	-	0
0 2 2	3,348	3,349	100	$\bar{3}$ 0 1	2,492	-	0
$\bar{2}$ 2 1	3,321	-	0	$\bar{1}$ 5 2	2,491	-	0
1 4 1	3,259	} 3,257	79	3 1 0	2,469	-	0
$\bar{1}$ 2 2	3,254			$\bar{3}$ 1 1	2,468	-	0
1 5 0	3,206	3,207	64	$\bar{1}$ 0 3	2,418	-	0
0 5 1	3,185	-	0	2 0 2	2,403	-	0
2 3 9	3,161	3,158	24	3 2 0	2,401	-	0
0 3 2	3,085	3,084	66	$\bar{2}$ 4 2	2,400	-	0
2 1 1	3,066	-	0	1 7 0	2,400	-	0
$\bar{2}$ 3 1	3,063	3,061	76	$\bar{3}$ 2 1	2,399	-	0
				$\bar{1}$ 1 3	2,396	-	0
				0 7 1	2,392	-	0
				0 1 3	2,388	2,388	49

TABLEAU V-2

Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques équivalents pour



Atomes	Sites	x(σ)	y(σ)	z(σ)	B _{éq.}
Cr(1)	4(e)	0,9658(2)	0,27747(6)	0,0435(2)	1,90
Cr(2)	4(e)	0,6679(1)	0,40709(6)	0,9091(2)	1,72
Cr(3)	4(e)	0,8380(1)	0,49915(7)	0,2533(2)	1,89
K(1)	4(e)	0,3662(2)	0,41376(9)	0,3457(2)	2,37
K(2)	4(e)	0,0733(2)	0,6965(1)	0,4551(2)	2,98
O(E11)	4(e)	0,119(1)	0,3079(4)	0,2037(9)	5,27
O(E12)	4(e)	0,5463(8)	0,2776(3)	0,4065(7)	3,40
O(E13)	4(e)	0,3166(8)	0,2636(3)	0,6379(8)	4,04
O(L12)	4(e)	0,3567(6)	0,1459(3)	0,4017(6)	2,48
O(E21)	4(e)	0,0373(7)	0,1403(3)	0,5139(7)	2,92
O(E22)	4(e)	0,0736(7)	0,0751(3)	0,2037(7)	3,08
O(L23)	4(e)	0,2816(6)	0,5083(3)	0,9817(6)	2,36
O(E31)	4(e)	0,0417(7)	0,4762(4)	0,2572(9)	4,61
O(E32)	4(e)	0,1709(8)	0,4170(3)	0,6676(8)	3,74
O(E33)	4(e)	0,2432(9)	0,0585(4)	0,8785(8)	4,38

TABLEAU V-3

Principales distances interatomiques et angles des liaisons
dans les anions CrO_4 et dans les polyèdres $\text{K}0_9$

<u>Tétraèdre Cr(1)O₄</u>		<u>Tétraèdre Cr(2)O₄</u>	
Cr(1)-O(E11)	1,614(6)	Cr(2)-O(L12)	1,727(5)
Cr(1)-O(E12)	1,597(6)	Cr(2)-O(E21)	1,593(5)
Cr(1)-O(E13)	1,600(6)	Cr(2)-O(E22)	1,597(5)
Cr(1)-O(L12)	1,834(5)	Cr(2)-O(L23)	1,720(5)
O(E11)-Cr(1)-O(E12)	111,1(3)	O(L12)-Cr(2)-O(E21)	108,3(2)
O(E11)-Cr(1)-O(E13)	108,5(3)	O(L12)-Cr(2)-O(E22)	109,2(2)
O(E11)-Cr(1)-O(L12)	112,0(3)	O(L12)-Cr(2)-O(L23)	111,5(2)
O(E12)-Cr(1)-O(E13)	111,4(3)	O(E21)-Cr(2)-O(E22)	109,9(3)
O(E12)-Cr(1)-O(L12)	106,4(3)	O(E21)-Cr(2)-O(L23)	110,3(2)
O(E13)-Cr(1)-O(L12)	107,3(3)	O(E22)-Cr(2)-O(L23)	107,5(3)
 <u>Tétraèdre Cr(3)O₄</u>			
Cr(3)-O(L23)	1,857(4)		
Cr(3)-O(E31)	1,606(6)		
Cr(3)-O(E32)	1,594(6)		
Cr(3)-O(E33)	1,600(7)		
O(L23)-Cr(3)-O(E32)	107,7(3)		
O(L23)-Cr(3)-O(E33)	110,5(3)		
O(L23)-Cr(3)-O(E31)	106,4(3)		
O(E31)-Cr(3)-O(E32)	109,5(3)		
O(E31)-Cr(3)-O(E33)	111,2(3)		
O(E32)-Cr(3)-O(E33)	111,3(3)		
 <u>Liaisons Cr(1)O₄-Cr(2)O₄-Cr(3)O₄</u>			
Cr(1)-O(L12)-Cr(2)	133,8(3)		
Cr(2)-O(L23)-Cr(3)	123,0(3)		
 <u>Polyèdre K(1)O₉</u>			
K(1)-O(E11)	2,748(7)	<u>Polyèdre K(2)O₉</u>	
K(1)-O(E12)	2,784(6)	K(2)-O(E11)	3,038(8)
K(1)-O(E21)	3,098(6)	K(2)-O(E12)	2,938(6)
K(1)-O(E22)	2,853(5)	K(2)-O(E12)'	3,096(6)
K(1)-O(E22)'	2,939(6)	K(2)-O(E13)	3,030(6)
K(1)-O(L23)	3,140(5)	K(2)-O(E13)'	3,142(6)
K(1)-O(E31)	2,693(6)	K(2)-O(L12)	2,972(5)
K(1)-O(E32)	2,992(7)	K(2)-O(E21)	3,035(6)
K(1)-O(E33)	2,886(7)	K(2)-O(E32)	2,812(6)
		K(2)-O(E33)	2,965(6)

TABLEAU V-4

Amplitude et direction des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique de $K_2Cr_3O_{10}$

Atomes	$U(\text{\AA})$	θ°/a	θ°/b	θ°/c	Atomes	$U(\text{\AA})$	θ°/a	θ°/b	θ°/b
Cr(1)	0,178	127	97	29	O(L12)	0,217	63	123	51
	0,147	42	75	61		0,163	146	88	47
	0,137	106	17	91		0,144	71	33	68
Cr(2)	0,160	143	102	46	O(E21)	0,208	55	93	44
	0,147	91	19	72		0,200	69	25	105
	0,135	53	104	49		0,166	42	114	130
Cr(3)	0,179	99	131	41	O(E22)	0,223	67	30	112
	0,148	95	41	49		0,210	34	119	115
	0,134	10	92	89		0,151	66	81	34
K(1)	0,200	112	95	14	O(L23)	0,195	29	83	127
	0,168	100	10	87		0,169	103	16	98
	0,148	24	81	77		0,154	65	75	38
K(2)	0,209	101	14	96	O(E31)	0,317	70	33	118
	0,193	93	83	10		0,234	84	66	29
	0,180	12	79	97		0,142	21	111	96
O(E11)	0,343	34	95	133	O(E32)	0,253	116	115	31
	0,244	102	30	115		0,221	26	105	78
	0,152	58	60	53		0,172	87	29	62
O(12)	0,241	41	106	62	O(E33)	0,309	49	49	118
	0,218	117	63	34		0,197	41	121	73
	0,154	61	32	107		0,180	95	57	34
O(E13)	0,291	74	122	42					
	0,206	24	66	102					
	0,163	107	41	51					

TABLEAU V-5

Facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour $K_2Cr_3O_{10}$

Atomes	Sites	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr(1)	4(e)	823(19)	120(3)	1042(11)	19(7)	-15(15)	-12(7)
Cr(2)	4(e)	763(18)	134(3)	787(19)	17(7)	2(14)	1(7)
Cr(3)	4(e)	623(16)	164(3)	1021(20)	6(7)	91(14)	-77(7)
K(1)	4(e)	801(25)	176(5)	1400(32)	-10(10)	-4(22)	-21(11)
K(2)	4(e)	1149(32)	270(6)	1397(34)	-34(11)	217(27)	-14(12)
O(E11)	4(e)	2643(162)	318(25)	2239(152)	-227(52)	-1079(129)	-143(50)
O(E12)	4(e)	1752(117)	195(18)	1873(119)	-165(38)	550(98)	42(39)
O(E13)	4(e)	1697(126)	281(23)	2400(145)	-99(40)	807(110)	-377(45)
O(L12)	4(e)	1127(90)	177(16)	1336(101)	-119(31)	411(79)	-150(33)
O(E21)	4(e)	1272(103)	236(19)	1449(109)	47(34)	455(89)	-44(37)
O(E22)	4(e)	1345(106)	299(21)	1023(95)	-2(37)	-148(79)	-68(36)
O(L23)	4(e)	1145(91)	176(16)	1004(88)	3(32)	-47(70)	-24(31)
O(E31)	4(e)	994(105)	513(30)	2345(146)	326(45)	63(99)	-238(54)
O(E32)	4(e)	1740(122)	229(21)	2020(128)	-3(38)	106(99)	-200(42)
O(E33)	4(e)	2041(133)	384(25)	1566(123)	324(49)	-225(104)	-255(46)

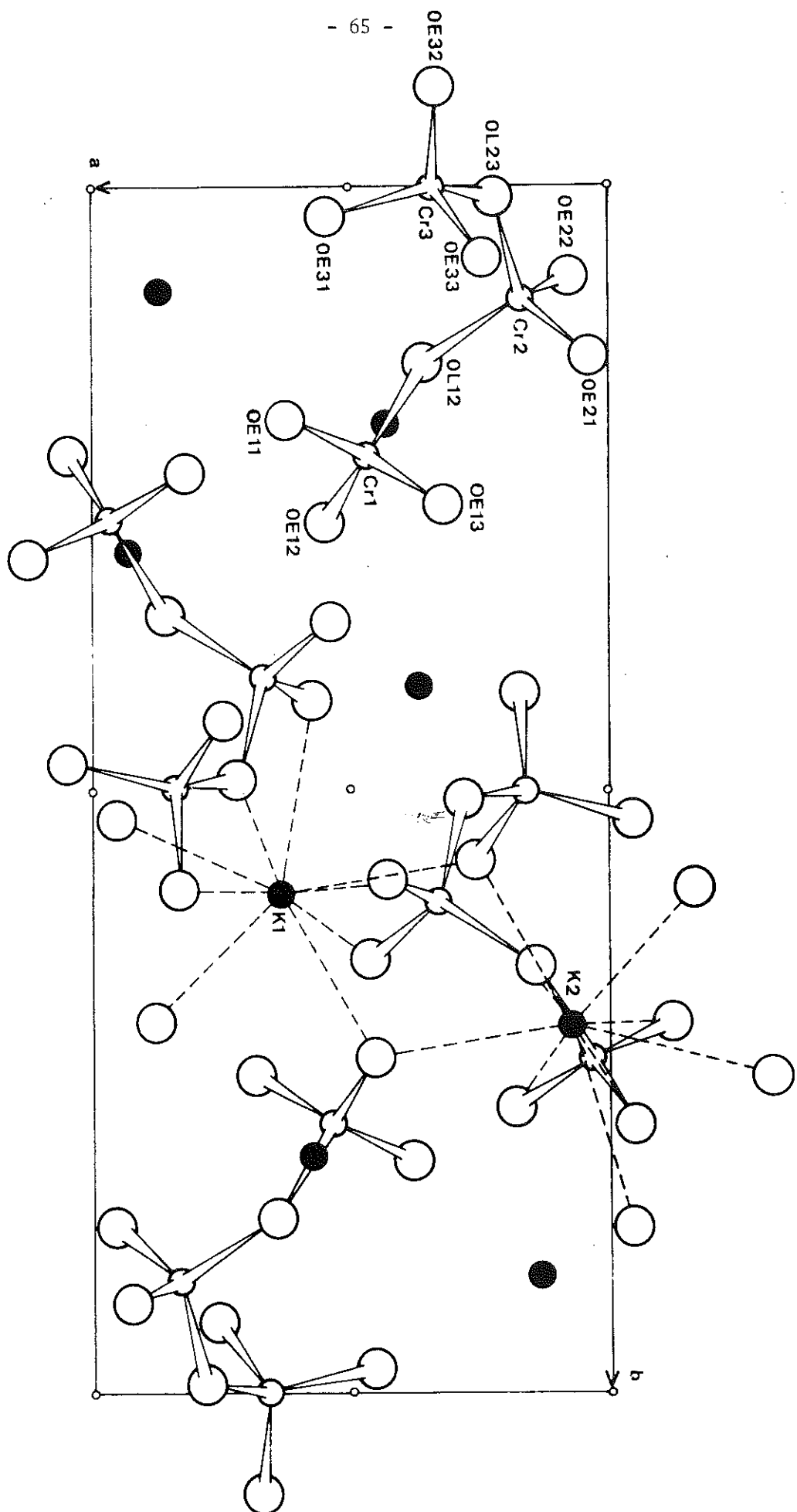


FIGURE V-1 : Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $K_2Cr_3O_{10}$

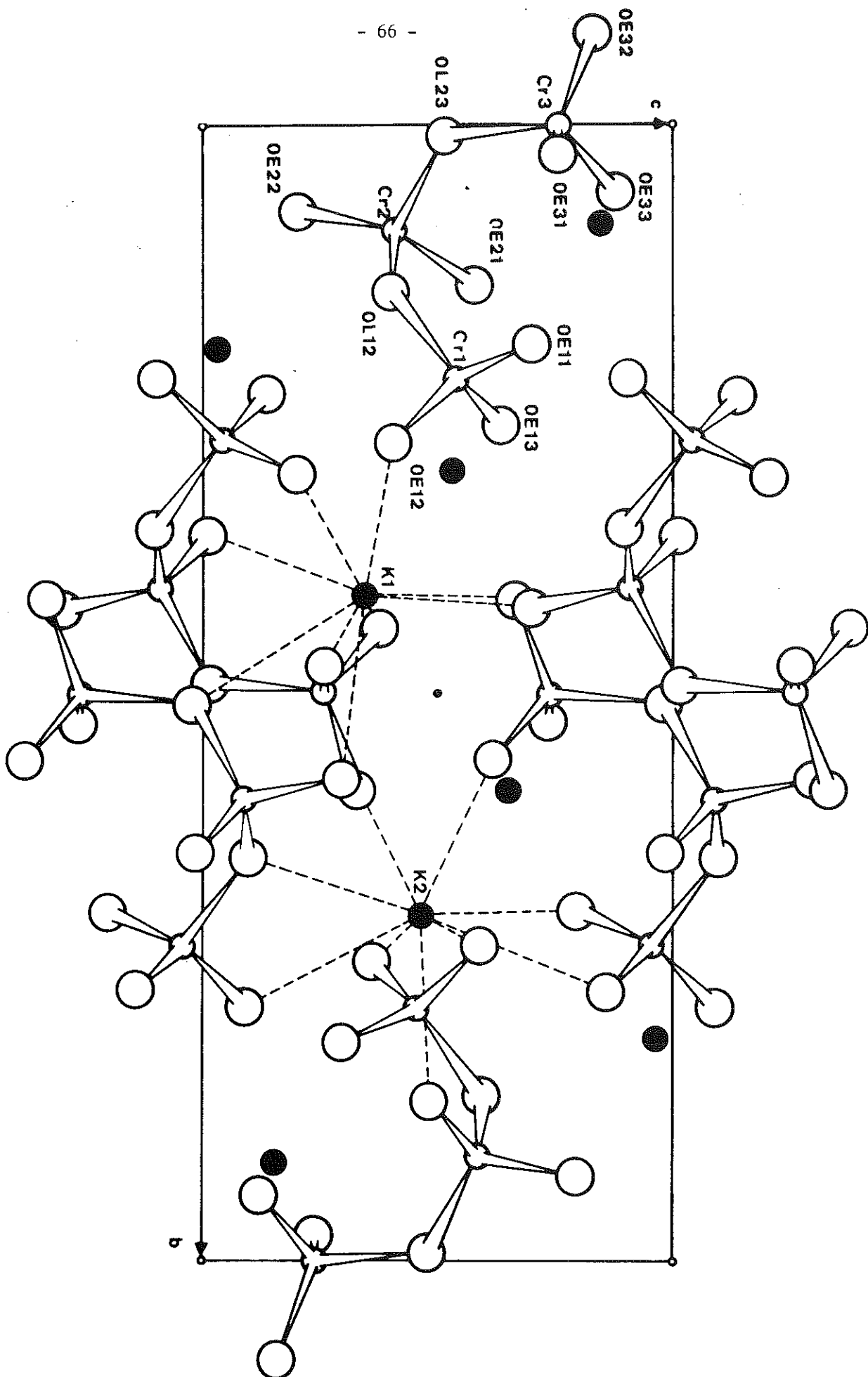


FIGURE V-2 : Projection sur le plan (bc) de l'arrangement atomique de $K_2Cr_5O_{10}$

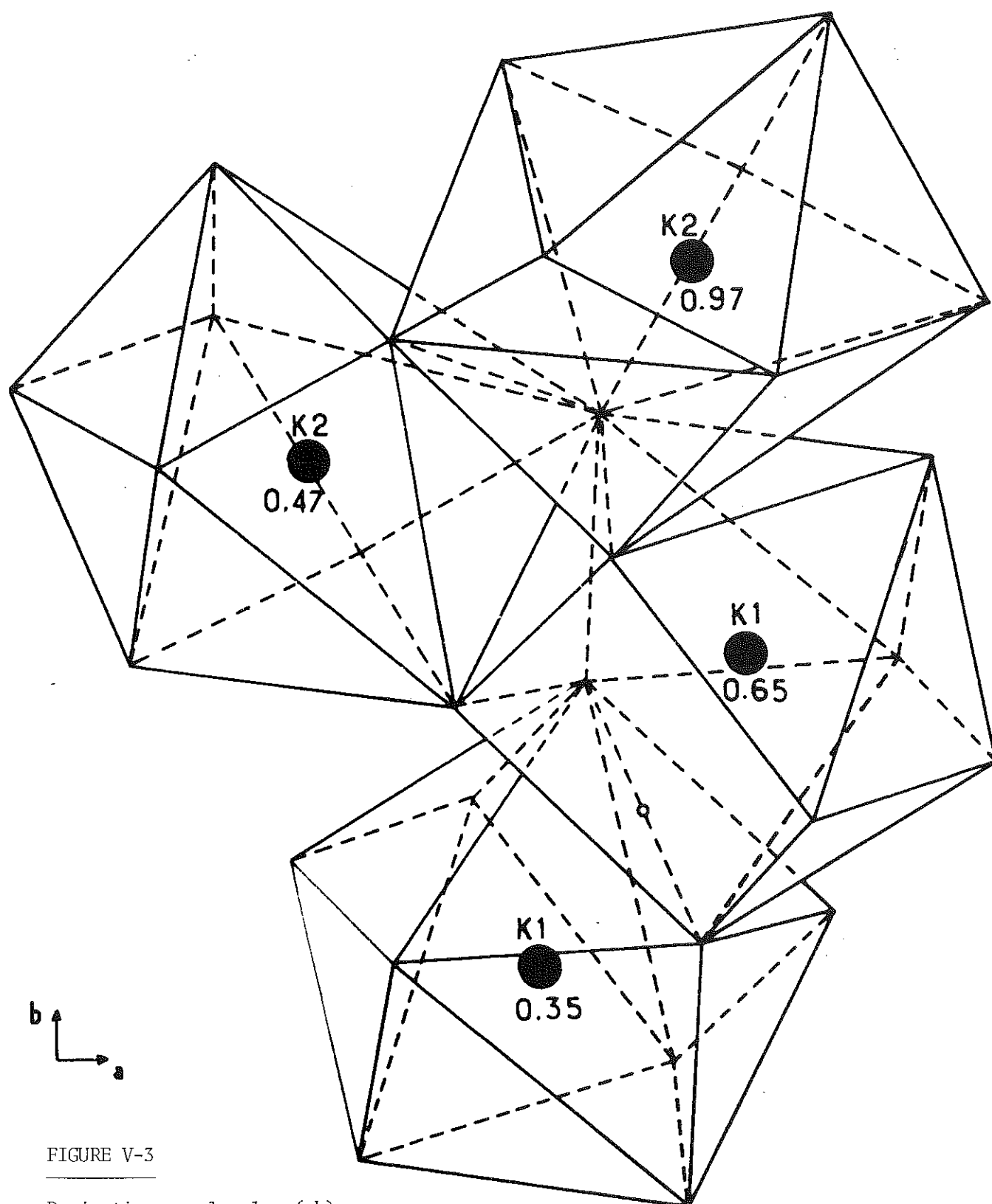


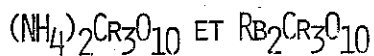
FIGURE V-3

Projection sur le plan (ab)

d'une partie de l'enchaînement des polyèdres de coordination du potassium dans $K_2Cr_3O_{10}$

CHAPITRE VI

STRUCTURE CRISTALLINE DES FORMES HEXAGONALE DE



Ainsi que nous le rappelons dans l'introduction du Chapitre V, trois trichromates adoptent la même structure en cristallisant dans le groupe orthorhombique Pbca. Ce sont : $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, $Rb_2Cr_3O_{10}$ et $\alpha\text{-Cs}_2Cr_3O_{10}$.

Lors d'une tentative pour synthétiser le tétrachromate d'ammonium $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$, nous avons obtenu une forme hexagonale du trichromate d'ammonium $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, de groupe spatial $P6_3/m$. C'est l'étude structurale de ce composé qui fait l'objet du présent chapitre. Une fois cette étude réalisée, des analogies observées entre cette structure et celle de $\beta\text{-Cs}_2Cr_3O_{10}$, trigonal $R\bar{3}c$, nous ont amenés à rechercher une éventuelle transition de phase de ce dernier composé vers une forme isomorphe de celle que nous venions d'étudier. Ces analogies sont les suivantes :

1°) Si on fait le rapport des paramètres de maille (a_1, b_1, c_1) de $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ hexagonal et (a_2, b_2, c_2) de $\beta\text{-Cs}_2Cr_3O_{10}$ dans sa description hexagonale, on obtient :

$$\frac{a_1}{a_2} \approx 1, \quad \frac{b_1}{b_2} \approx 1, \quad \frac{c_1}{c_2} \approx \frac{1}{3}$$

2°) Les anions Cr_3O_{10} adoptent des formes et des positions ressemblantes.

Nous avons donc effectué une micro-analyse thermique différentielle de $\beta\text{-Cs}_2Cr_3O_{10}$. Celle-ci n'a cependant indiqué aucune transition de ce corps.

En revanche, en nous inspirant d'une publication de M. Wyruboff (1881) (20), nous avons réussi à synthétiser, sous une forme isostructurale de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal, le trichromate de rubidium $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$. De ce dernier composé, nous ne donnons, dans le présent chapitre, que la maille affinée et le dépouillement d'un diagramme de poudre.

A - PRÉPARATION

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ a été préparé en introduisant du dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans de l'acide nitrique HNO_3 dilué et chaud. La solution ainsi obtenue est ensuite abandonnée à température ambiante jusqu'à l'obtention de cristaux rouges foncés de trichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, se présentant sous forme de prismes bipyramidaux à section hexagonale.

$\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ se prépare de façon identique, et on obtient des cristaux de couleur rouge-orangée, ayant la même morphologie que ceux du trichromate d'ammonium.

B - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

L'étude d'un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ montre que ce composé est hexagonal ; l'étude de la structure montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique $\text{P6}_3/\text{m}$.

Le Tableau VI-1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

$$\begin{array}{lll} a = 11,940(3) \text{ \AA} & & c = 12,769(5) \text{ \AA} \\ M = 352,06 & v = 1576,507 \text{ \AA}^3 & \mu_{\text{th}} = 2,22 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La maille renferme 6 unités formulaires ($Z = 6$).

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Les extinctions observées sur le diagramme de poudre conduisent à deux groupes spatiaux possibles : P6_3 et $\text{P6}_3/\text{m}$:

$$h \ k \ l : \text{pas de conditions} \quad ; \quad 0 \ 0 \ l : l = 2n$$

Le Tableau VI-1 bis donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

$$\begin{array}{lll} a = 11,980(3) \text{ \AA} & & c = 12,804(4) \text{ \AA} \\ M = 486,92 & v = 1591,478 \text{ \AA}^3 & \mu_{\text{th}} = 3,05 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique de dimensions 0,16 mm x 0,22 mm x 0,24 mm.

1519 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,20^\circ$ à la vitesse de $0,02^\circ/\text{s}$. Le fond continu était mesuré durant 10 secondes à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 25° (θ). Les deux réflexions de référence utilisées (542 et $\bar{5}\bar{4}\bar{2}$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

L'examen de la fonction de Patterson permet de localiser rapidement un site de chrome en position générale $12(i)$ du groupe $P6_3/m$. Une première synthèse de Fourier fournit le deuxième site de chrome en position spéciale $6(h)$. A ce stade, des synthèses de Fourier-différence successives alternées avec quelques cycles d'affinement permettent de préciser la totalité de l'arrangement atomique.

Les 11 sites ainsi trouvés sont alors affinés en utilisant d'abord des paramètres thermiques isotropes, ce qui conduit à une valeur du résidu cristallographique R de 0,131, puis, après élimination de 428 raies très faibles et mal mesurées ($F_{\text{obs.}} < 10$ dans notre échelle de mesure), avec des paramètres thermiques anisotropes qui amènent finalement à $R = 0,039$.

Le Tableau VI-2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes, le Tableau VI-5 les paramètres thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration

thermique des atomes et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau VI-4.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$

Les Figures VI-1 et VI-2 représentent les projections sur les plans (ab) et (bc) de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$.

Les polyanions Cr_3O_{10} présentent la symétrie m , les atomes Cr(2), O(E21) et O(E22) étant placés sur les miroirs du groupe $P6_3/m$ situés en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$.

Les cations ammonium assurent la cohésion de la structure :

- Chaque atome N(1), placé sur un miroir du groupe, s'entoure d'un monodécaèdre irrégulier de 8 oxygènes de symétrie m (une de ses faces, limitée par 4 atomes O(E12), étant rectangulaire et presque carrée).

- Chaque atome N(2), placé sur un axe $\bar{6}$ ($= 3/m$), s'entoure d'un tétradécaèdre irrégulier de 9 oxygènes de symétrie 3 .

- Chaque atome N(3), placé sur un centre de symétrie et sur un axe 6_3 , s'entoure de 6 oxygènes en un octaèdre déformé (aplati suivant un de ses axes ternaires) de symétrie $\bar{3}$.

Le Tableau VI-3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion Cr_3O_{10} , ainsi que les distances azote-oxygène.

La Figure VI-3 représente l'enchaînement des polyèdres de coordination des cations le long des axes $\bar{6}$ ($= 3/m$) du groupe, en projection sur le plan (bc). Chaque polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$ partage sa face formée de 3 atomes O(E22) et située sur un miroir m avec un autre polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$, et chacun de ces sommets O(E22) avec un polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$. Ce dernier point est visible sur la Figure VI-4, représentant une partie de l'enchaînement des polyèdres de coordination, en projection sur le plan (ab). Le polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$ partage également chacune de ses trois arêtes O(E12)-O(E12) avec un polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$, et les trois sommets O(L12) qui lui restent ne sont liés qu'à lui.

Chaque polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$ partage 2 de ses 4 arêtes O(E12) avec deux polyèdres $\text{N}(1)\text{O}_8$, et les 2 autres avec deux polyèdres $\text{N}(2)\text{O}_9$. De plus, il partage son sommet O(E22)

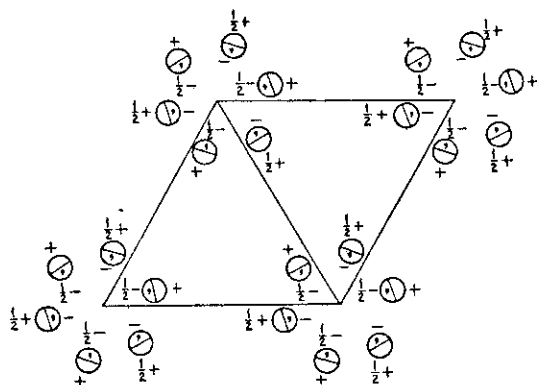
avec deux polyèdres $N(2)O_9$. Quant aux polyèdres $N(3)O_6$, ils sont isolés des autres polyèdres de coordination et ne sont liés qu'aux anions Cr_3O_{10} .

Hexagonal $6/m$

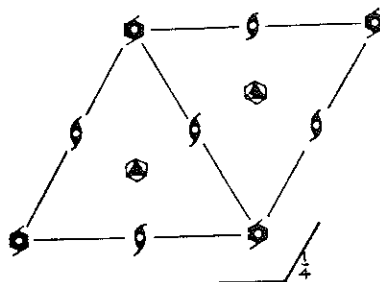
$P 6_3/m$

No. 176

$P6_3/m$
 C_{6h}^2



Origin at centre ($\bar{3}$)



Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

12	i	1	$x, y, z;$ $\bar{y}, x-y, z;$ $y-x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $y, y-x, \bar{z};$ $x-y, x, \bar{z};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$ $y, y-x, \frac{1}{2}+z;$ $x-y, x, \frac{1}{2}+z;$ $x, y, \frac{1}{2}-z;$ $\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z;$ $y-x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z.$
6	h	m	$x, y, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, x-y, \frac{1}{2};$ $y-x, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{2};$ $y, y-x, \frac{3}{2};$ $x-y, x, \frac{3}{2}.$
6	g	I	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $0, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
4	f	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z;$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z.$
4	e	3	$0, 0, z;$ $0, 0, \bar{z};$ $0, 0, \frac{1}{2}+z;$ $0, 0, \frac{1}{2}-z.$
2	d	$\bar{6}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{2}.$
2	c	$\bar{6}$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{2}.$
2	b	3	$0, 0, 0;$ $0, 0, \frac{1}{2}.$
2	a	$\bar{6}$	$0, 0, \frac{1}{2};$ $0, 0, \frac{3}{2}.$

General:

$hkil$: No conditions
 $000l$: $l=2n$

Special: as above, plus
no extra conditions

$hkil$: $l=2n$

$hkil$: If $h-k=3n$,
then $l=2n$

$hkil$: $l=2n$

$hkil$: If $h-k=3n$,
then $l=2n$

$hkil$: $l=2n$

TABLEAU VI-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ hexagonal

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	10,34	10,35	15	4 $\bar{1}$ 1	2,798	2,797	10
1 0 1	8,04	8,05	22	2 0 4	2,716	-	0
0 0 2	6,38	-	0	4 $\bar{2}$ 2	2,704	2,702	8
1 1 0	5,97	5,97	67	3 0 3	2,679	-	0
1 0 2	5,43	-	0	4 $\bar{1}$ 2	2,616	2,614	13
1 1 1	5,41	5,41	89	4 0 0	2,585	2,583	12
2 0 0	5,17	5,17	12	4 0 1	2,534	-	0
2 0 1	4,79	4,80	17	1 0 5	2,479	} 2,475	12
1 1 2	4,36	-	0	3 $\bar{1}$ 4	2,472		
2 0 2	4,01	4,02	13	4 $\bar{2}$ 3	2,444	-	0
1 0 3	3,936	3,939	59	4 0 2	2,396	-	0
3 $\bar{1}$ 0	3,908	3,905	36	4 $\bar{1}$ 3	2,378	-	0
3 $\bar{1}$ 1	3,737	-	0	5 $\bar{2}$ 0	2,372	-	0
2 $\bar{1}$ 3	3,466	3,464	87	2 $\bar{1}$ 5	2,348	-	0
3 0 0	3,447	3,444	31	3 0 4	2,342	-	0
3 $\bar{1}$ 2	3,333	-	0	5 $\bar{2}$ 1	2,332	2,33	13
3 0 1	3,328	3,329	80	2 0 5	2,290	-	0
2 0 3	3,286	3,286	100	5 $\bar{1}$ 0	2,256	-	0
0 0 4	3,192	-	0	5 $\bar{2}$ 2	2,224	} 2,221	17
1 0 4	3,050	-	0	5 $\bar{1}$ 1	2,222		
3 0 2	3,033	3,033	46	4 0 3	2,209	-	0
4 $\bar{2}$ 0	2,985	2,982	8	4 $\bar{2}$ 4	2,180	-	0
4 $\bar{2}$ 1	2,907	-	0	3 $\bar{1}$ 5	2,138	-	0
3 $\bar{1}$ 3	2,879	-	0	4 $\bar{1}$ 4	2,133	2,132	15
4 $\bar{1}$ 0	2,868	-	0	0 0 6	2,128	} 2,127	9
2 $\bar{1}$ 4	2,815	-	0	5 $\bar{1}$ 2	2,127		

TABLEAU VI-1 bis

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	10,38	10,38	10	4 $\bar{1}$ 1	2,808	-	0
1 0 1	8,06	-	0	2 0 4	2,724	-	0
0 0 2	6,40	-	0	4 $\bar{2}$ 2	2,713	2,714	4
1 1 0	5,99	5,99	10	3 0 3	2,687	-	0
1 0 2	5,45	5,44	11	4 $\bar{1}$ 2	2,625	2,625	5
1 1 1	5,43	-	0	4 0 0	2,594	2,595	14
2 0 0	5,19	-	0	4 0 1	2,542	2,543	6
2 0 1	4,81	-	0	1 0 5	2,486	-	0
1 1 2	4,37	4,37	27	3 $\bar{1}$ 4	2,480	2,480	30
2 0 2	4,03	-	0	4 $\bar{2}$ 3	2,452	-	0
1 0 3	3,947	-	0	4 0 2	2,404	-	0
3 $\bar{1}$ 0	3,921	3,921	23	4 $\bar{1}$ 3	2,386	} 2,385	8
3 $\bar{1}$ 1	3,750	3,751	24	5 $\bar{2}$ 0	2,380		
2 $\bar{1}$ 3	3,476	3,477	100	2 $\bar{1}$ 5	2,355	-	0
3 0 0	3,458	3,458	70	3 0 4	2,349	-	0
2 $\bar{3}$ 2	3,344	3,344	85	5 $\bar{2}$ 1	2,340	2,339	8
3 0 1	3,339	3,336	44	2 0 5	2,296	-	0
2 0 3	3,296	3,295	71	5 $\bar{1}$ 0	2,264	2,262	13
0 0 4	3,201	3,202	5	5 $\bar{2}$ 2	2,231	} 2,229	13
1 0 4	3,059	-	0	5 $\bar{1}$ 1	2,229		
3 0 2	3,043	3,042	40	4 0 3	2,217	2,215	6
4 $\bar{2}$ 0	2,995	-	0	4 $\bar{2}$ 4	2,187	-	0
2 2 1	2,916	-	0	3 $\bar{1}$ 5	2,144	2,145	18
3 $\bar{1}$ 3	2,888	} 2,885	5	4 $\bar{1}$ 4	2,140	2,140	12
4 $\bar{1}$ 0	2,878			5 $\bar{1}$ 2	2,135	2,136	8
2 $\bar{1}$ 4	2,823	-	0	0 0 6	2,134	-	0

TABLEAU VI-2

Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques équivalents pour
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

Atomes	Sites	x(σ)	y(σ)	z(σ)	B _{éq.}
Cr(1)	12(i)	0,31514(7)	0,37193(7)	0,007129(5)	2,04
Cr(2)	6(h)	0,39945(9)	0,23726(9)	0,25	1,76
O(E11)	12(i)	0,1695(4)	0,2589(4)	0,092(4)	4,62
O(E12)	12(i)	0,3338(4)	0,5041(4)	0,1227(3)	3,36
O(E13)	12(i)	0,3514(5)	0,3929(5)	0,9499(3)	4,47
O(L12)	12(i)	0,4237(3)	0,3287(4)	0,1379(3)	2,97
O(E21)	6(h)	0,2583(5)	0,1146(5)	0,25	2,99
O(E22)	6(h)	0,5044(5)	0,1916(5)	0,25	2,47
N(1)	6(h)	0,0999(6)	0,4281(6)	0,25	2,92
N(2)	4(f)	0,33333	0,66667	0,9478(6)	2,70
N(3)	2(b)	0,00	0,00	0,00	6,51

TABLEAU VI-3

Principales distances interatomiques et angles des liaisons dans
l'anion Cr_3O_{10} et dans les polyèdres NO_8 , NO_9 et NO_6

Tétraèdre Cr(1) O_4

Cr(1)-O(E11)	1,602(4)
Cr(1)-O(E12)	1,620(5)
Cr(1)-O(E13)	1,598(4)
Cr(1)-O(L12)	1,829(5)
O(E11)-Cr(1)-O(E12)	108,6(2)
O(E11)-Cr(1)-O(E13)	112,4(3)
O(E11)-Cr(1)-O(L12)	108,2(2)
O(E12)-Cr(1)-O(E13)	110,4(2)
O(E12)-Cr(1)-O(L12)	108,3(2)
O(E13)-Cr(1)-O(L12)	108,8(2)

Polyèdre N(1) O_8

N(1)-O(E12)	2,958(7) (x2)
N(1)-O(E12)'	3,010(8) (x2)
N(1)-O(E13)	2,948(6) (x2)
N(1)-O(E21)	3,066(8)
N(1)-O(E22)	3,037(9)

Tétraèdre Cr(2) O_4

Cr(2)-O(L12)	1,737(4)
Cr(2)-O(E21)	1,587(4)
Cr(2)-O(E22)	1,598(7)
O(L12)-Cr(2)-O(L12)'	111,3(2)
O(L12)-Cr(2)-O(E21)	110,3(2)
O(L12)-Cr(2)-O(E22)	107,6(2)
O(E21)-Cr(2)-O(E22)	109,7(2)

Polyèdre N(2) O_9

N(2)-O(E12)	2,965(7) (x3)
N(2)-O(L12)	3,077(6) (x3)
N(2)-O(E22)	3,123(7) (x3)

Polyèdre N(3) O_6

N(3)-O(E11)	2,960(4) (x6)
-------------	---------------

TABLEAU VI-4

Amplitude et direction des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique de
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

Atomes	$U(\text{\AA})$	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Cr(1)	0,176	49	73	104
	0,164	119	37	53
	0,140	54	122	40
Cr(2)	0,159	46	74	90
	0,153	90	90	0
	0,136	136	16	90
O(E11)	0,313	107	70	22
	0,215	124	22	111
	0,176	39	82	85
O(E12)	0,234	40	81	101
	0,213	66	114	28
	0,166	120	25	65
O(E13)	0,296	69	51	92
	0,245	159	39	90
	0,150	89	89	2
O(L12)	0,234	100	45	48
	0,187	38	87	110
	0,152	54	135	49
O(E21)	0,206	150	30	90
	0,205	90	90	0
	0,171	60	60	90
O(E22)	0,202	59	61	90
	0,178	90	90	0
	0,146	150	29	90
N(1)	0,211	139	19	90
	0,192	90	90	0
	0,172	49	71	90
N(2)	0,190	150	30	90
	0,190	60	60	90
	0,175	90	90	0
N(3)	0,390	90	90	0
	0,218	150	30	90
	0,218	60	60	90

TABLEAU VI-5

Facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

Atomes	Sites	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr(1)	12(i)	541(7)	525(7)	276(4)	311(5)	-45(4)	12(4)
Cr(2)	6(h)	454(9)	403(8)	281(5)	256(7)	0(0)	0(0)
O(E11)	12(i)	593(36)	798(41)	1097(42)	224(32)	-112(31)	158(35)
O(E12)	12(i)	996(43)	714(35)	512(25)	534(32)	-20(25)	-102(24)
O(E13)	12(i)	1415(58)	1544(61)	272(21)	921(49)	-26(26)	-26(29)
O(L12)	12(i)	645(32)	786(36)	469(23)	406(29)	11(22)	198(22)
O(E21)	6(h)	600(44)	601(48)	505(32)	209(38)	0(0)	0(0)
O(E22)	6(h)	672(45)	659(46)	380(26)	468(39)	0(0)	0(0)
N(1)	6(h)	574(53)	664(58)	444(38)	213(46)	0(0)	0(0)
N(2)	4(f)	664(40)	664(40)	370(43)	332(40)	0(0)	0(0)
N(3)	2(b)	877(92)	877(92)	1836(225)	438(92)	0(0)	0(0)

FIGURE VI-1

Projection sur le plan (ab) de
l'arrangement atomique de
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

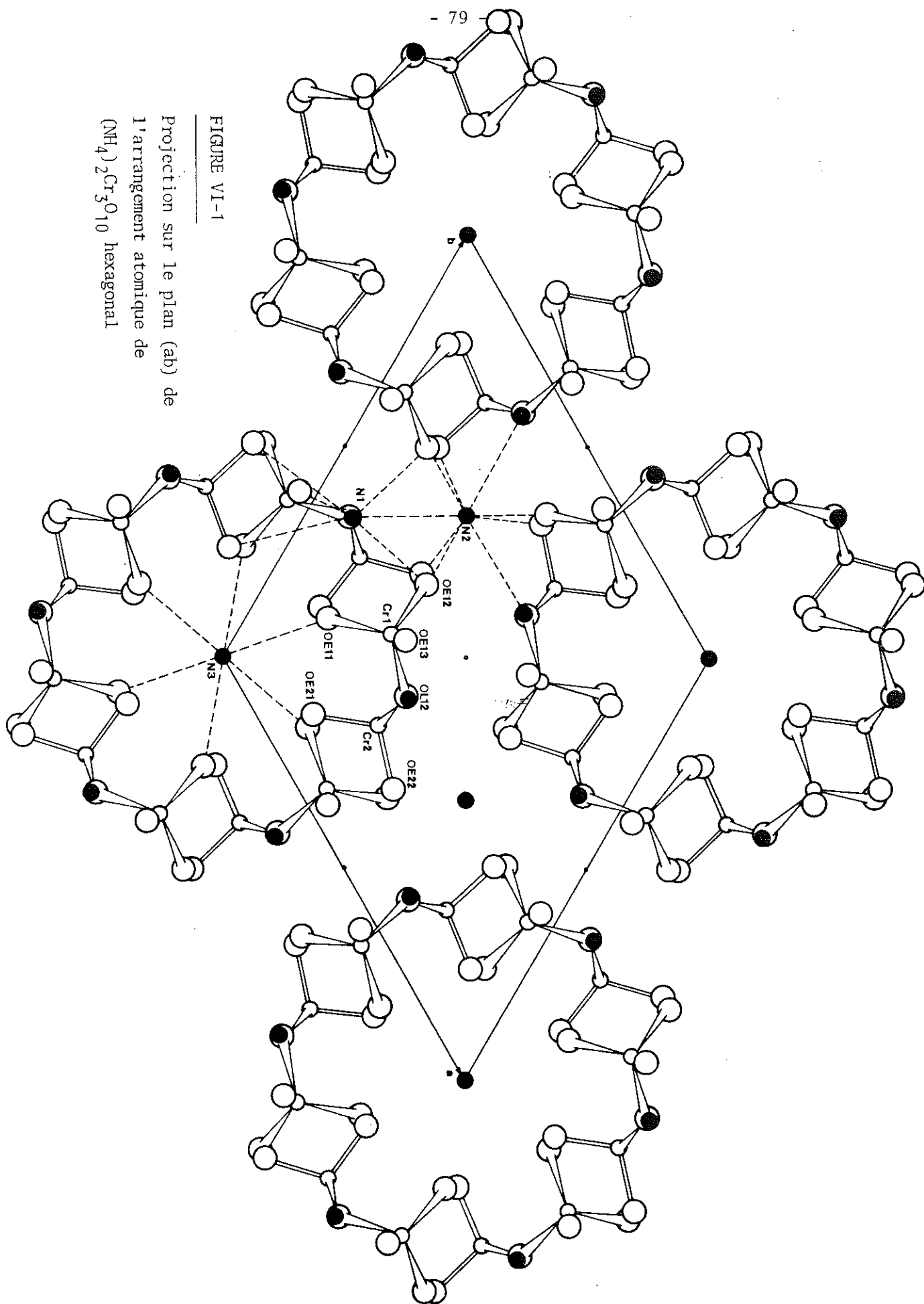
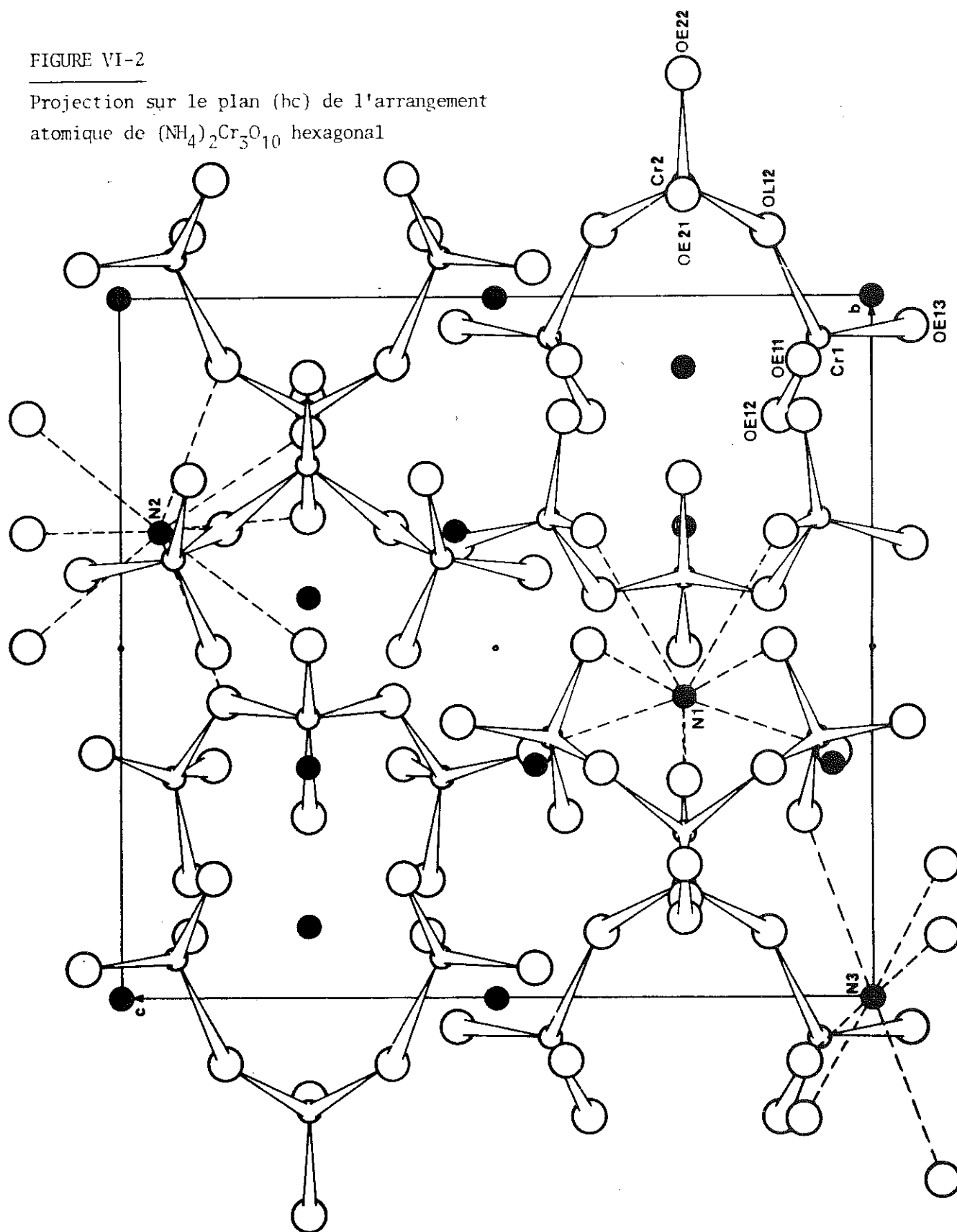


FIGURE VI-2

Projection sur le plan (bc) de l'arrangement
atomique de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal



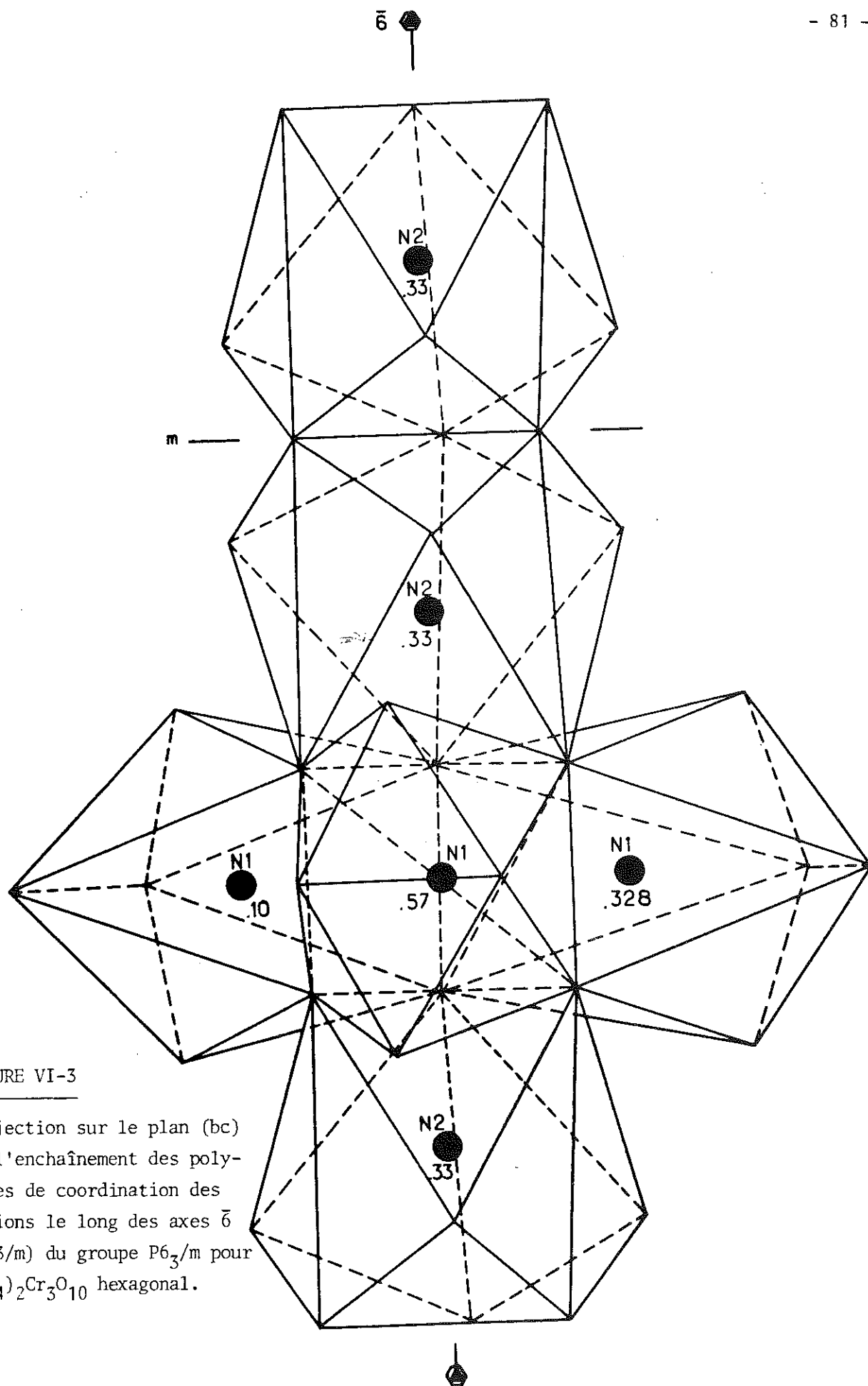


FIGURE VI-3

Projection sur le plan (bc)
de l'enchaînement des poly-
èdres de coordination des
cations le long des axes $\bar{6}$
(= 3/m) du groupe $P6_3/m$ pour
 $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ hexagonal.

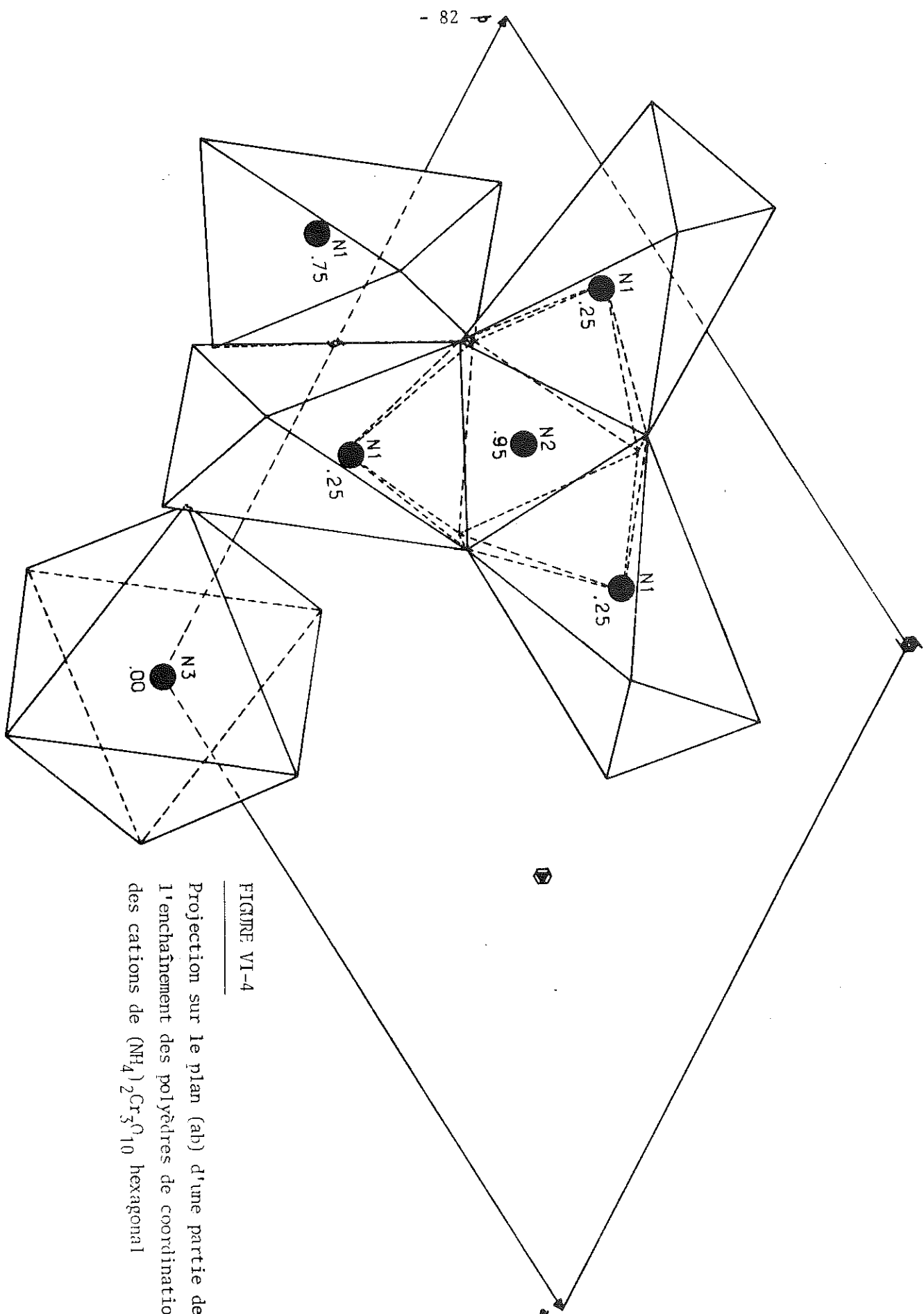


FIGURE VI-4

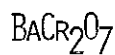
Projection sur le plan (ab) d'une partie de
l'enchaînement des polyèdres de coordination
des cations de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ hexagonal

CHAPITRE VII

STRUCTURES CRISTALLINES DES FORMES

α (TEMPÉRATURE AMBIANTE) ET

β (HAUTE TEMPÉRATURE) DE



De nombreux dichromates sont déjà connus structuralement.

Le but primitif de cette étude était la détermination structurale d'un cristal de dichromate de baryum, BaCr_2O_7 . Ce corps cristallise dans le système monoclinique, mais sa structure montre une grande analogie avec celle des dichromates quadratiques de strontium et de plomb, étudiée par K.A. Wilhelmi (1966) ⁽¹⁷⁾.

Cette analogie nous a conduit à examiner de manière plus approfondie le comportement de BaCr_2O_7 en fonction de la température, afin de voir si'il ne pouvait pas exister une forme haute température isomorphe de SrCr_2O_7 .

La micro-analyse thermique différentielle indique que la forme monoclinique, que nous appellerons $\alpha\text{-BaCr}_2\text{O}_7$, subit une transition de phase réversible vers une forme β aux environs de 237°C, la décomposition du corps n'intervenant qu'aux environs de 504°C.

Le Tableau VII-6 et la Figure VII-5 indiquent la variation en fonction de

la température des paramètres de maille (a , b , c , β) mesurés au diffractomètre automatique en utilisant un jet d'air chaud de température réglée. Ces mesures nous ont confirmé que la forme β était bien isomorphe de SrCr_2O_7 . Nous n'en avons donc pas fait l'étude structurale, mais nous avons simplement affiné la maille mesurée au diffractomètre automatique en utilisant un diffractogramme de poudre haute température, et nous rappelons plus loin les résultats obtenus par K.A. Wilhelmi (1966) pour SrCr_2O_7 .

A - PRÉPARATION

Ce composé a été préparé en versant sur du chromate de baryum BaCrO_4 , en milieu aqueux et à chaud, de l'anhydride chromique CrO_3 jusqu'à dissolution du chromate. La solution ainsi obtenue est ensuite abandonnée à température ambiante jusqu'à l'apparition de cristaux rouges-orangés de dichromate de baryum BaCr_2O_7 . Ceux-ci se présentent sous forme de prismes bipyramidaux à section rectangulaire, presque carrée.

B - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES DES FORMES α ET β

I - FORME α

L'étude d'un de ces cristaux sur caméra de Weissenberg montre que ce composé est monoclinique ; l'étude de la structure montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique $C2/c$.

Le Tableau VII-1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

$$\begin{array}{lll} a = 16,287(2) \text{ \AA} & b = 16,631(2) \text{ \AA} & c = 9,456(1) \text{ \AA} \\ & \beta = 92^\circ 52(5) & \\ M = 353,29 & v = 2558,939 \text{ \AA}^3 & \mu_{th} = 3,67 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La maille renferme 16 unités formulaires ($Z = 16$).

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Les extinctions observées sur le diagramme de poudre conduisent à deux groupes spatiaux possibles : Cc et $C2/c$:

$$\begin{aligned} h k l : h + k &= 2n \\ h 0 l : l &= 2n ; (h = 2n) \\ 0 k 0 : (k &= 2n) \end{aligned}$$

II - FORME β

Le Tableau VII-1 bis donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel, effectué à 250°C. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille :

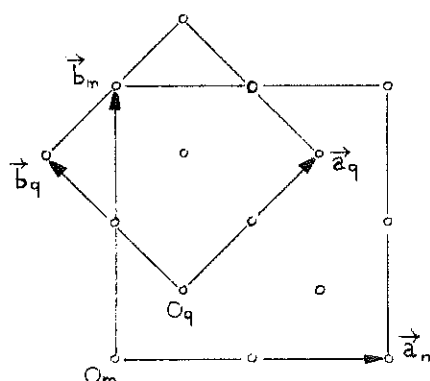
$$\begin{aligned} a &= 11,716(4) \text{ \AA} & c &= 9,440(3) \text{ \AA} \\ M &= 353,29 & v &= 1295,681 \text{ \AA}^3 & \mu_{th} &= 3,62 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

La maille renferme 8 unités formulaires ($Z = 8$).

Comme on pouvait s'y attendre, la densité théorique de cette forme est plus faible que celle de la forme α . Le groupe spatial est celui de SrCr_2O_7 , c'est-à-dire $P4_2/nmc$.

On peut remarquer que les paramètres c des mailles monoclinique et quadratique sont peu différents, et que, à un facteur $\sqrt{2}$ près, les paramètres a ont également des valeurs proches. En effet, comme nous le verrons lors de la comparaison des deux structures, si on appelle $(O_m, \vec{a}_m, \vec{b}_m, \vec{c}_m)$ et $(O_q, \vec{a}_q, \vec{b}_q, \vec{c}_q)$ les origines et paramètres des mailles monoclinique et quadratique à la température de la transition, on a les relations :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{O_m O_q} &= \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{4} \\ \vec{a}_q &= \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2} \\ \vec{b}_q &= \frac{-\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2} \\ \vec{c}_q &= \vec{c}_m \end{aligned}$$



Les indices de Miller se transformant comme les paramètres de maille, on a également :

$$\begin{aligned} h_q &= \frac{h_m + k_m}{2} & k_q &= \frac{-h_m + k_m}{2} & l_q &= l_m \end{aligned}$$

En utilisant ces transformations, on peut comparer les Tableaux VII-1 et VII-1 bis et voir comment se transforment les raies quand on passe de la forme monoclinique à la forme quadratique. On vérifie que quatre raies ($h k l$), ($\bar{h} k l$), ($k h l$) et ($k \bar{h} l$) de la forme monoclinique donnent une seule raie de la forme quadratique. Ainsi, par exemple, on a :

d	hq	kq	lq	hm	km	lm
3,089				$\bar{1}$	5	1
3,072	3	2	1	1	5	1
3,066				$\bar{5}$	1	1
2,987				5	1	1

C - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA FORME α

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique de dimensions 0,16 mm x 0,13 mm x 0,15 mm.

5964 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1^\circ 20'$ à la vitesse de $0,02^\circ/\text{s}$. Le fond continu était mesuré durant 10 secondes à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 25° (θ). Les deux réflexions de référence utilisés ($0 10 \bar{4}$ et $0 \bar{10} 4$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

II - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

La fonction de Patterson se révélant difficile à interpréter, malgré la présence d'un atome lourd, à cause du grand nombre de pics interatomiques dus aux grandes dimensions de la maille, l'analyse structurale a été effectuée selon des méthodes directes. Le programme MULTAN (Main, Woolfson et Germain, 1971) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes de baryum et de chrome. Les pics interatomiques déduits de ces positions ont pu être vérifiés par l'examen de la fonction de Patterson. Quelques cycles d'affinement, alternés avec des synthèses de Fourier successives, permettent alors de préciser la totalité de l'arrangement atomique.

Les 12 sites ainsi trouvés sont alors affinés en utilisant d'abord des paramètres thermiques isotropes, ce qui conduit à une valeur du résidu cristallographique R de 0,113, puis, après élimination de 2456 raies très faibles et mal mesurées ($F_{\text{obs.}} < 10$ dans notre échelle de mesure), avec des paramètres thermiques anisotropes qui amènent finalement à $R = 0,039$.

Le Tableau VII-2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes, le Tableau VII-5 les paramètres thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes et l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau VII-4.

D - DESCRIPTION DES STRUCTURES DES FORMES α ET β

I - FORME α

La Figure VII-1 représente la projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de α -BaCr₂O₇.

L'anion dichromate Cr₂O₇ apparaît sous deux configurations différentes : Cr(1)Cr(2)O₇ et Cr(3)Cr(4)O₇, représentés respectivement sur les Figures VII-2 et VII-3 en projection sur le plan (ab). La structure peut être décrite comme une structure en couches, les anions Cr₂O₇ se trouvant dans les plans $z = 0, \frac{1}{2}$ et 1, et les cations Ba dans les plans $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

Les cations Ba(1) et Ba(2) sont situés sur les axes 2 du groupe, parallèles à \vec{b} , d'abscisses $x = 0$ et $\frac{1}{2}$, de côtes $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, et s'entourent de 8 oxygènes en dodécaèdres irréguliers ayant donc la symétrie binaire. Le cation Ba(3), lui, s'entoure d'un tétradécaèdre irrégulier de 9 atomes.

La Figure VII-4 représente, en projection sur le plan (ab), les cycles approximativement horizontaux et carrés de 4 polyèdres de coordination du baryum que l'on rencontre dans la structure. Ces groupes, de formule Ba₄O₂₆, sont constitués de deux dodécaèdres Ba(1)O₈ et Ba(2)O₈ partageant respectivement deux arêtes O(E12)-O(E42) et deux arêtes O(E21)-O(E31) avec deux tétradécaèdres Ba(3)O₉. Chaque polyèdre Ba(3)O₉ partage également son arête O(E41)-O(E41)' avec son centrosymétrique immédiatement voisin, liant ainsi le groupe Ba₄O₂₆ avec un autre groupe voisin. Chaque cycle Ba₄O₂₆ peut donc être considéré comme le maillon d'une chaîne infinie se développant dans la

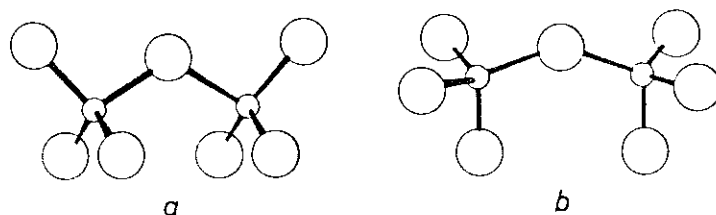
direction $\vec{a}-\vec{c}$.

Le Tableau VII-3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans les deux types d'anions Cr_2O_7 , ainsi que les distances baryum-oxygène.

II - FORME β (rappel)

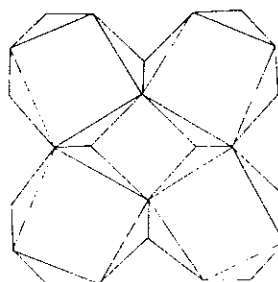
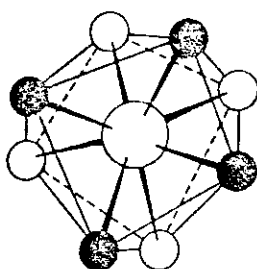
La Figure VII-1 bis représente la projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $\beta\text{-BaCr}_2\text{O}_7$. On peut la comparer avec la Figure VII-1 qui, si on lui fait subir les transformations indiquées au paragraphe II de la partie B, vient presque en coïncidence avec cette première.

La structure contient deux types différents d'anions Cr_2O_7 , de symétrie mm ; nous reproduisons ci-dessous le schéma qu'en a fait K.A. Wilhelmi (1966) pour SrCr_2O_7 .



La description en couches de la structure est la même que pour la forme α .

Chaque atome de baryum s'entoure de 8 atomes d'oxygène formant un antiprisme carré d'Archimède déformé. Ces antiprismes BaO_8 se groupent par les arêtes en cycles carrés horizontaux de 4 polyèdres, de formule Ba_4O_{24} . Contrairement à ce qui se passe pour la forme α , ces cycles sont isolés les uns des autres. Nous reproduisons encore ci-dessous les schémas de K.A. Wilhelmi.



A 2/a

C_{2h}⁶

2/m

Monoclinic

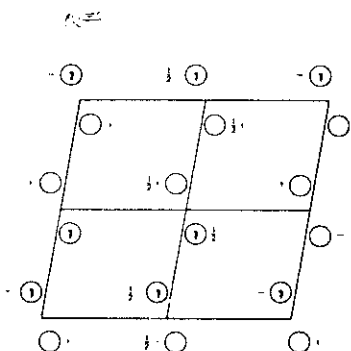
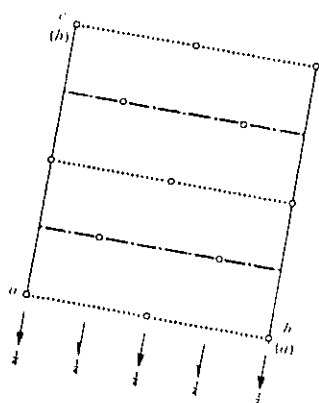
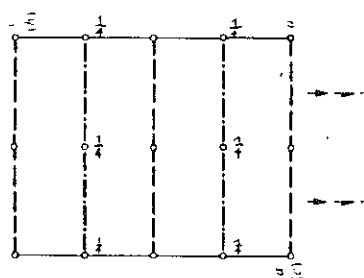
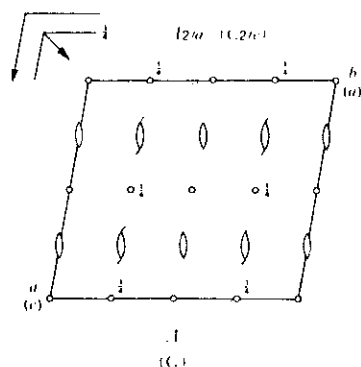
No. 15

A 1 1 2/a

Patterson symmetry **A 1 1 2/m**

1st SETTING (unique axis **c**)

Origin at $\bar{1}$ on glide plane **a**



Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(0,0,0)+

(1) 1 (2) 2 $\frac{1}{2}, 0, z$ (3) $\bar{1}$ 0,0,0 (4) a x,y,0

(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)+

(1) $t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (2) 2 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ (3) $\bar{1}$ 0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (4) n x,y, $\frac{1}{2}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; (2); (3)

$C 2/c$

C_{2h}^6

$2/m$

Monoclinic

No. 15

$C 1 2/c 1$

Patterson symmetry $C 1 2/m 1$

2_{ND} SETTING (unique axis b)

Origin at $\bar{1}$ on glide plane c

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(0,0,0)+
(1) 1 (2) 2 $0, y, \frac{1}{2}$ (3) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ (4) c $x, 0, z$

($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)+
(1) $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (2) 2_1 $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ (3) $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ (4) n $x, \frac{1}{2}, z$

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Point symmetry

Coordinates

Reflection conditions

(0,0,0)+ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)+
8 f 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, y, z + \frac{1}{2}$ (3) \bar{x}, \bar{y}, z (4) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$

General:

$hkl: h+k=2n$
 $h0l: h, l=2n$
 $0kl: k=2n$
 $hk0: h+k=2n$
 $0k0: k=2n$
 $h00: h=2n$
 $00l: l=2n$

Special: as above, plus

No extra conditions

4 e 2 $0, y, \frac{1}{2}$ $0, \bar{y}, \frac{1}{2}$

4 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

4 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

4 b $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

4 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$

$hkl: k+l=2n$

$hkl: k+l=2n$

$hkl: l=2n$

$hkl: l=2n$

Lattice complexes

8 f $2_1 C_2 F 2xyz$ 4 d $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} F$ 4 b $0 \frac{1}{2} 0 C_2$
4 e $0 0 \frac{1}{2} \bar{1} C_2 F \frac{1}{2} y$ 4 c $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 F$ 4 a C_2

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $c 2mm$
 $a' = a_p$ $b' = b$
Origin at $0, 0, z$

Along $[100]$ $p 2gm$
 $a' = \frac{1}{2} b$ $b' = c_p$
Origin at $x, 0, 0$

Along $[010]$ $p 211$
 $a' = \frac{1}{2} c$ $b' = \frac{1}{2} a$
Origin at $0, y, 0$

Maximal non-equivalent subgroups

I $[2]C 1 2 1$ (1; 2)+
 $[2]C \bar{1} (P \bar{1})$ (1; 3)+
 $[2]C 1 c 1$ (1; 4)+
IIa $[2]P 1 2/c 1$ 1; 2; 3; 4
 $[2]P 1 2/n 1 (P 1 2/c 1)$ 1; 2; (3; 4)+($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)
 $[2]P 1 2_1/n 1 (P 1 2_1/c 1)$ 1; 3; (2; 4)+($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)
 $[2]P 1 2_1/c 1$ 1; 4; (2; 3)+($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)

IIb none

Minimal non-equivalent supergroups

I $[2]C m c m$; $[2]C m c a$; $[2]C c c m$; $[2]C c c a$; $[2]F d d d$; $[2]I b a m$; $[2]I b c a$; $[2]I m m a$; $[2]I 4_1/a$; $[3]P \bar{3} 1 2/c$;
 $[3]P \bar{3} 2 1/c 1$; $[3]R \bar{3} 2/c$

IIa none

IIb $[2]B 1 1 2/m$; $[2]P 1 1 2/b$

$P4_2/nmc$
 D_{4h}^{15}

No. 137

$P4_2/n2_1/m2/c$

$4/mmm$ Tetragonal

Origin at $\bar{1}$, at $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ from $\bar{4}m2$ (compare previous page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

General:

16	h	l	$x, y, z;$	$\frac{1}{2}-x, y, z;$	$x, \frac{1}{2}-y, z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;$
			$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$
			$y, x, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}-y, x, \frac{1}{2}+z;$	$y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$
			$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}+y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\bar{y}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;$

hkl : No conditions
 $hk0$: $h+k=2n$
 Ok : No conditions
 hhl : $l=2n$

Special: as above, plus
no extra conditions

8	g	m	$\frac{1}{4}, x, z;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x, z;$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+z;$
			$\frac{3}{4}, \bar{x}, \bar{z};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}+x, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-z;$

8	f	2	$\bar{x}, x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4};$
			$x, \bar{x}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{3}{4};$	$x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4};$

hkl : $h+k+l=2n$

8	e	$\bar{1}$	$0, 0, 0;$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$	$0, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$
			$0, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$

hkl : $h, k, l=2n$

4	d	mm	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z;$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-z;$
---	-----	------	--------------------------------	--------------------------------------	--	--

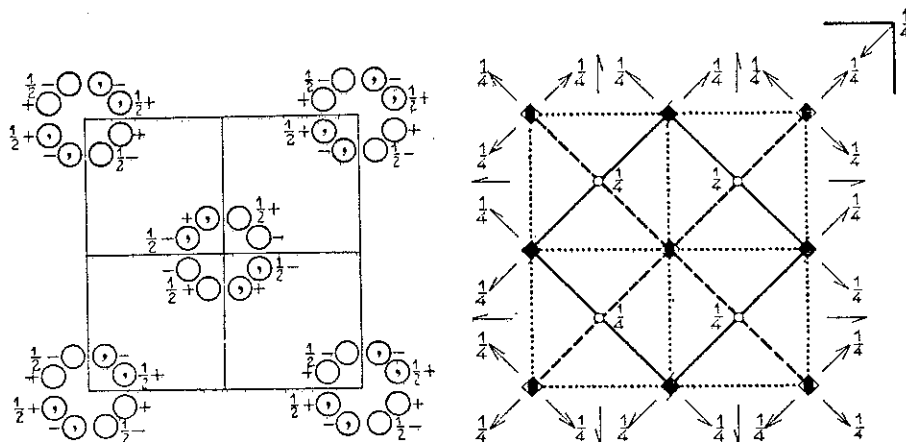
hkl : $l=2n$

4	c	mm	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \bar{z};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z;$
---	-----	------	--------------------------------	--------------------------------------	--	--

2	b	$\bar{4}2m$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4};$
---	-----	-------------	--	--

2	a	$\bar{4}2m$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4};$
---	-----	-------------	--	--

hkl : $h+k+l=2n$



Origin at $\bar{4}$, at $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ from centre ($2/m$) (compare next page for alternative origin)

TABLEAU VII-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de α -BaCr₂O₇

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 1 0	11,63	-	0	$\bar{4}$ 2 1	3,454	3,456	33
0 2 0	8,32	-	0	2 4 1	3,424	3,423	37
2 0 0	8,14	-	0	3 1 2	3,413	-	0
$\bar{1}$ 1 1	7,45	-	0	4 2 1	3,364	3,363	25
1 1 1	7,22	7,21	12	1 5 0	3,259	-	0
0 2 1	6,24	-	0	5 1 0	3,194	-	0
2 2 0	5,82	5,81	33	$\bar{4}$ 0 2	3,152	3,151	20
1 3 0	5,25	-	0	0 4 2	3,121	3,121	25
3 1 0	5,16	-	0	$\bar{1}$ 5 1	3,089	-	0
$\bar{2}$ 2 1	5,02	-	0	1 5 1	3,072	3,072	31
2 2 1	4,88	-	0	$\bar{5}$ 1 1	3,066	3,065	26
0 0 2	4,72	-	0	$\bar{1}$ 1 3	3,064	-	0
$\bar{1}$ 3 1	4,62	4,62	25	$\bar{3}$ 3 2	3,044	-	0
$\bar{3}$ 1 1	4,61	-	0	4 0 2	3,017	-	0
1 3 1	4,56	-	0	1 1 3	3,016	3,014	40
3 1 1	4,45	4,45	14	5 1 1	2,987	2,986	14
$\bar{1}$ 1 2	4,43	-	0	3 3 2	2,952	-	0
1 1 2	4,43	-	0	$\bar{4}$ 2 2	2,947	-	0
$\bar{2}$ 0 2	4,17	-	0	0 2 3	2,945	-	0
0 4 0	4,16	4,16	22	$\bar{2}$ 4 2	2,943	-	0
0 2 2	4,11	-	0	4 4 0	2,908	2,909	27
4 0 0	4,07	4,07	11	2 4 2	2,886	-	0
2 0 2	4,01	4,01	13	4 2 2	2,836	2,837	10
3 3 0	3,877	-	0	3 5 0	2,836		
0 4 1	3,806	-	0	5 3 0	2,806	-	0
$\bar{2}$ 2 2	3,724	3,723	100	$\bar{2}$ 2 3	2,806	-	0
2 4 0	3,702	-	0	$\bar{4}$ 4 1	2,804	-	0
4 2 0	3,654	-	0	0 6 0	2,772	2,773	6
$\bar{3}$ 3 1	3,627	3,626	48	4 4 1	2,755	-	0
2 2 2	3,611	3,610	85	$\bar{3}$ 1 3	2,739	-	0
$\bar{3}$ 1 2	3,558	-	0	2 2 3	2,733	-	0
3 3 1	3,548	3,548	19	$\bar{3}$ 5 1	2,733	-	0
$\bar{1}$ 3 2	3,536	3,538	16	$\bar{5}$ 3 1	2,719	2,718	7
1 3 2	3,486	-	0	$\bar{1}$ 3 3	2,717		
$\bar{2}$ 4 1	3,471	3,473	37	6 0 0	2,712	-	0

TABLEAU VII-1 (suite)

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
5 1 2	2,700	-	0	2 0 4	2,295	-	0
3 5 1	2,699	-	0	5 1 3	2,292	-	0
1 5 2	2,693	-	0	4 6 0	2,291	-	0
1 3 3	2,683	-	0	1 7 1	2,285	-	0
1 5 2	2,671	-	0	2 6 2	2,280	-	0
5 3 1	2,663	-	0	1 7 1	2,278	-	0
0 6 1	2,660	-	0	5 5 1	2,275	2,276	34
3 1 3	2,639	-	0	1 5 3	2,275	-	0
2 6 0	2,624	2,624	12	0 2 4	2,272	2,270	21
5 1 2	2,594	-	0	6 4 0	2,271		
6 2 0	2,578	2,579	7	7 1 1	2,259	-	0
2 6 1	2,537	-	0	1 5 3	2,255	2,254	14
2 6 1	2,519	-	0	5 5 1	2,242	2,243	12
6 2 1	2,514	-	0	2 0 4	2,242		
4 4 2	2,512	2,512	12	4 6 1	2,239	-	0
0 4 3	2,510			6 4 1	2,227	-	0
3 3 3	2,483	2,483	5	6 2 2	2,224	-	0
6 2 1	2,461	-	0	7 1 1	2,215	-	0
3 5 2	2,456	-	0	4 6 1	2,214	2,213	26
5 3 2	2,454	-	0	2 2 4	2,213		
4 4 2	2,442	-	0	5 1 3	2,195	-	0
4 2 3	2,433	-	0	6 4 1	2,190	-	0
2 4 3	2,423	2,423	20	3 1 4	2,182	-	0
3 3 3	2,408	2,408	38	3 7 0	2,176	-	0
3 5 2	2,407			4 4 3	2,171	-	0
6 0 2	2,398	-	0	1 3 4	2,165	-	0
0 6 2	2,391	-	0	2 2 4	2,165	-	0
2 4 3	2,375	-	0	7 3 0	2,144	-	0
5 3 2	2,374	-	0	1 3 4	2,142	-	0
0 0 4	2,362	2,362	5	5 3 3	2,136	-	0
1 7 0	2,351	-	0	3 5 3	2,132	-	0
4 2 3	2,340	-	0	3 7 1	2,129	2,129	12
1 1 4	2,329	-	0	3 1 4	2,114	2,113	15
5 5 0	2,326	-	0	5 5 2	2,113		
6 0 2	2,308	2,308	9	3 7 1	2,113	2,113	15
2 6 2	2,308			1 7 2	2,110	-	0
6 2 2	2,304	-	0	7 3 1	2,109	2,109	18
7 1 0	2,302	-	0	7 1 2	2,106	-	0
1 1 4	2,300	-	0	4 4 3	2,104	2,103	10

TABLEAU VII-1 bis

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\beta\text{-BaCr}_2\text{O}_7$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 1 0	8,28	-	0	3 3 2	2,383	-	0
1 0 1	7,35	-	0	0 0 4	2,360	2,361	25
1 1 1	6,23	-	0	1 0 4	2,313	-	0
2 0 0	5,86	5,84	36	5 1 0	2,298	-	0
2 0 1	4,98	-	0	4 2 2	2,291	-	0
0 0 2	4,72	-	0	5 0 1	2,274	2,269	20
2 1 1	4,58	4,57	17	1 1 4	2,270		
1 0 2	4,38	-	0	3 2 3	2,260		
2 2 0	4,14	4,15	52	5 1 1	2,232	-	0
1 1 2	4,10	-	0	2 0 4	2,189	2,189	9
2 2 1	3,793	-	0	2 1 4	2,152	-	0
3 1 0	3,705	-	0	4 0 3	2,144	-	0
2 0 2	3,675	3,673	100	5 2 1	2,120	2,121	23
3 0 1	3,609	3,607	28	4 1 3	2,109	-	0
2 1 2	3,507	-	0	5 0 2	2,099	-	0
3 1 1	3,449	3,447	79	3 3 3	2,076	-	0
2 2 2	3,113	3,108	53	4 4 0	2,071	-	0
3 2 1	3,072	3,071	33	5 1 2	2,066	-	0
1 0 3	3,039	3,035	19	2 2 4	2,051	2,051	11
3 0 2	3,009	-	0	4 4 1	2,023	-	0
1 1 3	2,942	-	0	3 0 4	2,020	-	0
4 0 0	2,929	2,928	15	4 2 3	2,013	2,014	11
3 1 2	2,914	-	0	5 3 0	2,009	-	0
4 0 1	2,797	-	0	3 1 4	1,990	-	0
2 0 3	2,772	2,771	8	5 2 2	1,976	-	0
3 3 0	2,761	-	0	5 3 1	1,965	-	0
4 1 1	2,721	-	0	6 0 0	1,953	-	0
2 1 3	2,698	-	0	6 0 1	1,912	-	0
3 2 2	2,676	-	0	3 2 4	1,909	-	0
3 3 1	2,650	-	0	4 4 2	1,897	1,897	10
4 2 0	2,620	2,620	14	6 1 1	1,887	-	0
4 2 1	2,524	-	0	5 0 3	1,879	1,881	18
2 2 3	2,506	-	0	1 0 5	1,864	-	0
4 0 2	2,489	2,491	10	5 1 3	1,856	-	0
3 0 3	2,450	2,449	13	6 2 0	1,852	1,852	12
4 1 2	2,434	-	0	5 3 2	1,849	-	0
3 1 3	2,398	2,395	9				

TABLEAU VII-2

Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques équivalents pour
 α -BaCr₂O₇

Atomes	Sites	x(σ)	y(σ)	z(σ)	B _{éq.}
Ba(1)	4(e)	0,00	0,45992(3)	0,25	1,14
Ba(2)	4(e)	0,00	0,04261(3)	0,25	1,49
Ba(3)	8(f)	0,20400(2)	0,75605(2)	0,71895(4)	1,19
Cr(1)	8(f)	0,17106(6)	0,42198(5)	0,5028(1)	1,15
Cr(2)	8(f)	0,30709(6)	0,44080(6)	0,0070(1)	1,24
Cr(3)	8(f)	0,41862(6)	0,32566(6)	0,4593(1)	1,26
Cr(4)	8(f)	0,43633(5)	0,19075(5)	0,0614(1)	1,03
O(E11)	8(f)	0,4041(3)	0,0208(3)	0,4527(6)	2,41
O(E12)	8(f)	0,1361(3)	0,3631(3)	0,3750(6)	2,33
O(E13)	8(f)	0,2905(4)	0,1265(3)	0,3647(6)	2,77
O(L12)	8(f)	0,2467(3)	0,4821(3)	0,4288(6)	2,23
O(E21)	8(f)	0,1366(3)	0,0991(3)	0,1137(6)	2,18
O(E22)	8(f)	0,2452(3)	0,3736(4)	0,0615(8)	3,43
O(E23)	8(f)	0,3623(4)	0,4775(4)	0,1339(7)	3,67
O(E31)	8(f)	0,0778(3)	0,1796(3)	0,3683(5)	2,26
O(E32)	8(f)	0,4579(4)	0,4114(3)	0,4179(7)	3,12
O(E33)	8(f)	0,3257(3)	0,3155(4)	0,4002(8)	3,98
O(L34)	8(f)	0,4743(3)	0,2458(3)	0,3898(6)	2,40
O(E41)	8(f)	0,3543(3)	0,2430(3)	0,0839(6)	2,31
O(E42)	8(f)	0,0613(3)	0,3286(3)	0,1078(5)	2,05
O(E43)	8(f)	0,4360(3)	0,1089(3)	0,1513(6)	2,21

TABLEAU VII-3

Principales distances interatomiques et angles des liaisons dans
les anions Cr_2O_7 et dans les polyèdres BaO_8 et BaO_9

<u>Tétraèdre Cr(1)O₄</u>			<u>Tétraèdre Cr(2)O₄</u>		
Cr(1)-O(E11)	1,641(5)		Cr(2)-O(L12)	1,741(5)	
Cr(1)-O(E12)	1,618(5)		Cr(2)-O(E21)	1,672(6)	
Cr(1)-O(E13)	1,572(6)		Cr(2)-O(E22)	1,625(6)	
Cr(1)-O(L12)	1,785(5)		Cr(2)-O(E23)	1,556(6)	
O(E11)-Cr(1)-O(E12)	109,1(3)		O(L12)-Cr(2)-O(E21)	109,2(3)	
O(E11)-Cr(1)-O(E13)	110,1(3)		O(L12)-Cr(2)-O(E22)	107,5(3)	
O(E11)-Cr(1)-O(L12)	109,7(3)		O(L12)-Cr(2)-O(E23)	107,5(3)	
O(E12)-Cr(1)-O(E13)	111,7(3)		O(E21)-Cr(2)-O(E22)	110,0(3)	
O(E12)-Cr(1)-O(L12)	104,7(3)		O(E21)-Cr(2)-O(E23)	111,7(3)	
O(E13)-Cr(1)-O(L12)	111,4(3)		O(E22)-Cr(2)-O(E23)	110,9(3)	
<u>Liaison Cr(1)O₄-Cr(2)O₄</u>					
Cr(1)-O(L12)-Cr(2)			129,2(3)		
<u>Tétraèdre Cr(3)O₄</u>			<u>Tétraèdre Cr(4)O₄</u>		
Cr(3)-O(E31)	1,631(5)		Cr(4)-O(L34)	1,746(5)	
Cr(3)-O(E32)	1,629(6)		Cr(4)-O(E41)	1,627(5)	
Cr(3)-O(E33)	1,573(6)		Cr(4)-O(E42)	1,639(5)	
Cr(3)-O(L34)	1,774(6)		Cr(4)-O(E43)	1,609(5)	
O(E31)-Cr(3)-O(E32)	108,2(3)		O(L34)-Cr(4)-O(E41)	111,1(3)	
O(E31)-Cr(3)-O(E33)	106,9(3)		O(L34)-Cr(4)-O(E42)	105,3(2)	
O(E31)-Cr(3)-O(L34)	111,2(3)		O(L34)-Cr(4)-O(E43)	110,5(3)	
O(E32)-Cr(3)-O(E33)	113,4(3)		O(E41)-Cr(4)-O(E42)	109,3(3)	
O(E32)-Cr(3)-O(L34)	109,9(3)		O(E41)-Cr(4)-O(E43)	109,9(3)	
O(E33)-Cr(3)-O(L34)	107,3(3)		O(E42)-Cr(4)-O(E43)	110,6(3)	
<u>Liaison Cr(3)O₄-Cr(4)O₄</u>					
Cr(3)-O(L34)-Cr(4)			137,7(3)		
<u>Polyèdre Ba(1)O₈</u>			<u>Polyèdre Ba(2)O₈</u>		
Ba(1)-O(E11)	2,782(6)	(x2)	Ba(2)-O(E21)	2,842(5)	(x2)
Ba(1)-O(E12)	2,904(5)	(x2)	Ba(2)-O(E23)	2,638(6)	(x2)
Ba(1)-O(E42)	2,804(5)	(x2)	Ba(2)-O(E31)	2,794(5)	(x2)
Ba(1)-O(E43)	1,818(5)	(x2)	Ba(2)-O(E32)	1,828(6)	(x2)

TABLEAU VII-3 (suite)

<u>Polyèdre Ba(3)O₉</u>	
Ba(3)-O(E12)	2,777(5)
Ba(3)-O(E13)	2,704(6)
Ba(3)-O(E21)	2,802(5)
Ba(3)-O(E22)	2,741(6)
Ba(3)-O(E31)	2,832(6)
Ba(3)-O(E33)	2,757(6)
Ba(3)-O(E41)	2,859(5)
Ba(3)-O(E41)'	2,946(6)
Ba(3)-O(E42)	2,850(5)

TABLEAU VII-4

Amplitude et direction des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique de
 α -BaCr₂O₇

Atomes	U(Å) ^o	θ°/a	θ°/b	θ°/c	Atomes	U(Å) ^o	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Ba(1)	0,125	53	90	42	O(E21)	0,182	120	119	40
	0,123	37	90	132		0,173	39	83	57
	0,114	90	0	90		0,141	113	30	69
Ba(2)	0,174	100	90	4	O(E22)	0,301	90	61	29
	0,116	10	90	86		0,153	20	107	85
	0,114	90	0	90		0,128	70	34	119
Ba(3)	0,143	113	105	23	O(E23)	0,280	75	36	123
	0,114	122	32	87		0,215	142	60	64
	0,108	41	62	67		0,122	57	71	44
Cr(1)	0,135	137	103	45	O(E31)	0,207	27	108	77
	0,119	81	31	62		0,158	71	19	92
	0,105	48	117	58		0,135	107	84	13
Cr(2)	0,140	106	88	10	O(E32)	0,233	90	65	25
	0,128	121	33	97		0,210	14	103	89
	0,106	35	57	82		0,141	76	29	115
Cr(3)	0,146	99	133	43	O(E33)	0,335	109	120	34
	0,121	120	47	55		0,169	102	30	62
	0,109	32	74	69		0,102	23	89	73
Cr(4)	0,126	130	120	50	O(L34)	0,237	54	38	104
	0,113	103	32	60		0,150	88	78	14
	0,102	43	100	54		0,113	37	126	89
O(E11)	0,214	57	76	42	O(E41)	0,197	60	33	106
	0,169	57	51	127		0,188	79	82	19
	0,131	129	42	74		0,116	33	122	100
O(E12)	0,208	106	122	34	O(E42)	0,208	63	34	112
	0,174	140	51	77		0,141	42	124	117
	0,123	54	55	59		0,123	60	86	36
O(E13)	0,229	63	125	136	O(E43)	0,219	37	99	131
	0,196	40	51	95		0,144	55	62	53
	0,119	64	121	46		0,125	100	29	116
O(L12)	0,206	54	122	57					
	0,162	119	69	33					
	0,128	50	40	91					

TABLEAU VII-5

Facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour α -BaCr₂O₇

Atomes	Sites	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	4(e)	114(2)	92(1)	340(6)	0(0)	22(2)	0(0)
Ba(2)	4(e)	101(2)	92(1)	664(7)	0(0)	0(3)	0(0)
Ba(3)	8(f)	96(1)	94(1)	413(4)	0(1)	-17(1)	-25(2)
Cr(1)	8(f)	108(3)	98(2)	329(10)	12(2)	-22(4)	3(4)
Cr(2)	8(f)	96(3)	105(2)	427(11)	-17(2)	1(4)	-6(4)
Cr(3)	8(f)	94(3)	124(3)	389(11)	-2(2)	-1(4)	-45(4)
Cr(4)	8(f)	92(3)	96(2)	284(10)	9(2)	-14(4)	-8(4)
O(E11)	8(f)	232(19)	165(15)	871(73)	56(14)	165(29)	18(26)
O(E12)	8(f)	184(17)	205(17)	746(66)	-30(14)	-60(26)	-132(26)
O(E13)	8(f)	257(21)	262(20)	704(67)	23(16)	-118(30)	184(30)
O(L12)	8(f)	215(18)	178(15)	714(68)	-76(14)	110(26)	-71(25)
O(E21)	8(f)	219(18)	164(15)	676(63)	27(14)	40(26)	-48(24)
O(E22)	8(f)	173(18)	243(20)	1637(100)	6(15)	100(34)	389(37)
O(E23)	8(f)	266(23)	455(30)	809(81)	-5(21)	-183(34)	-268(38)
O(E31)	8(f)	298(22)	189(16)	461(57)	-27(15)	115(28)	-31(24)
O(E32)	8(f)	324(24)	194(18)	1074(85)	-30(17)	91(36)	157(31)
O(E33)	8(f)	128(17)	354(25)	1766(109)	73(17)	-264(35)	-428(43)
O(L34)	8(f)	203(17)	282(20)	522(58)	144(16)	-27(24)	-54(27)
O(E41)	8(f)	158(15)	224(17)	787(65)	81(14)	62(25)	-22(27)
O(E42)	8(f)	166(16)	255(18)	418(54)	57(14)	-48(23)	-85(25)
O(E43)	8(f)	263(20)	124(13)	643(62)	-15(13)	-132(28)	56(23)

TABLEAU VII-6

Variation en fonction de la température des paramètres de maille (a, b, c, β) de BaCr_2O_7

Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Ambiante	16,235	16,584	9,450	92,55
25	16,26	16,604	9,463	92,48
53	16,276	16,632	9,469	92,45
90	16,291	16,622	9,481	92,27
115	16,285	16,555	9,456	92,07
140	16,297	16,587	9,471	92,04
170	16,319	16,675	9,500	92,02
190	16,340	16,675	9,509	92,13
220	16,354	16,682	9,507	91,97
227	16,367	16,695	9,518	91,91
235	16,383	16,694	9,508	91,80
245	16,596	16,612	9,472	90,06
255	16,599	16,611	9,473	90,06

Notes :

1°) les valeurs obtenues pour $T = 115^\circ\text{C}$ et $T = 140^\circ\text{C}$ sont faussées par le fait que la colle utilisée pour fixer le monocristal subit un retrait à ces températures.

2°) les valeurs de la température sont très approximatives ($\pm 10^\circ\text{C}$).

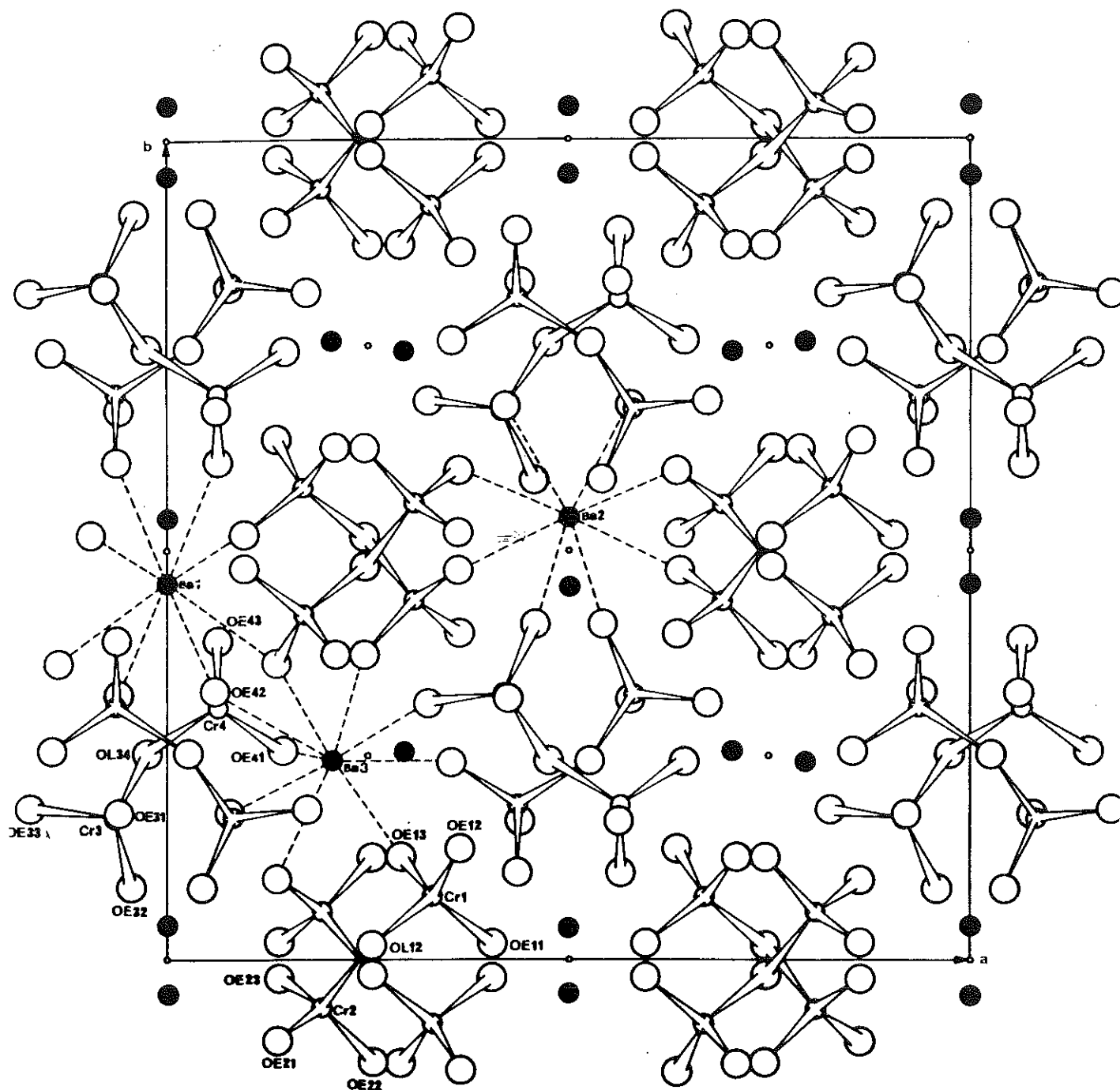


FIGURE VII-1

Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $\alpha\text{-BaCr}_2\text{O}_7$

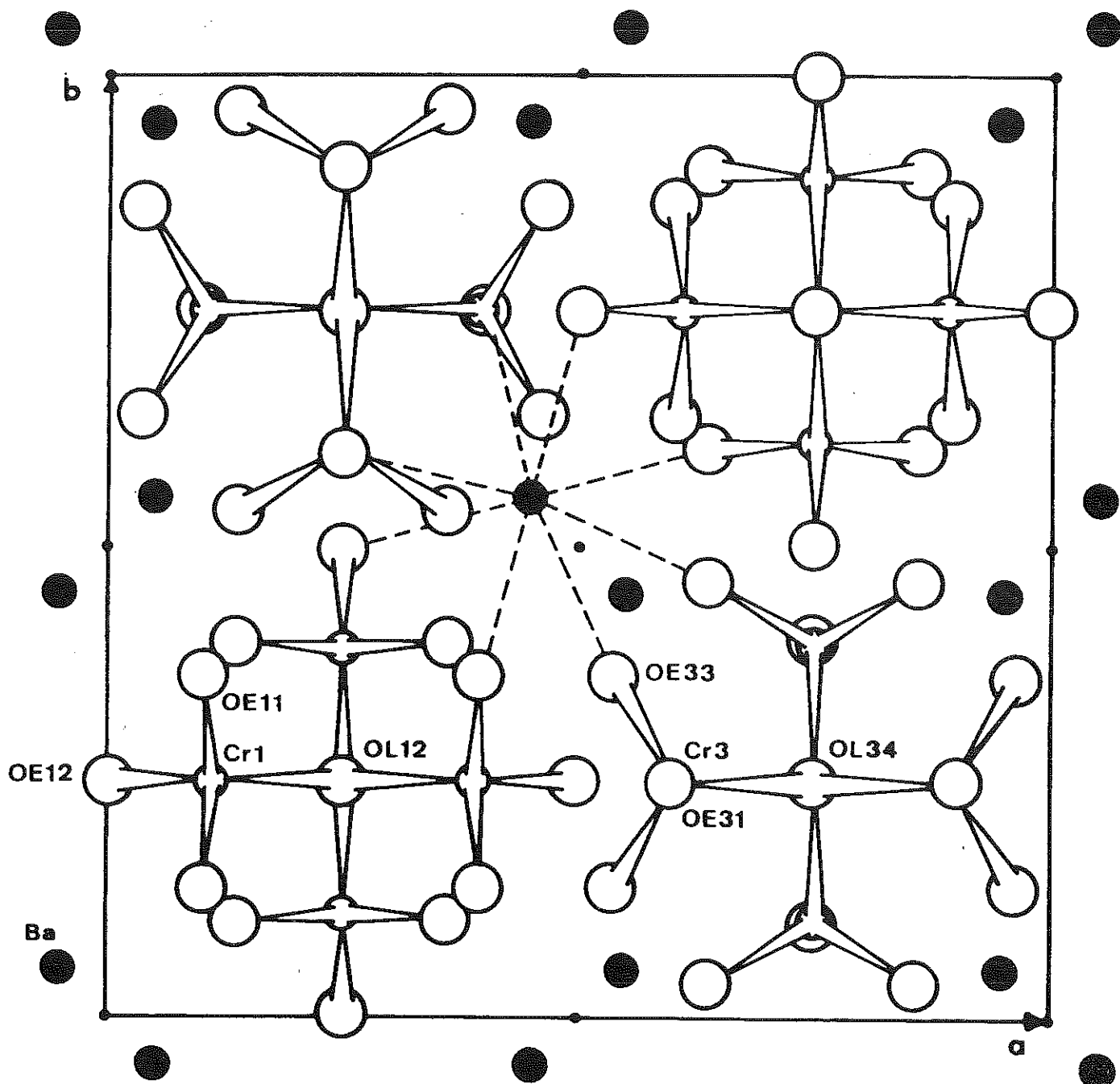


FIGURE VII-1 bis

Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $\beta\text{-BaCr}_2\text{O}_7$

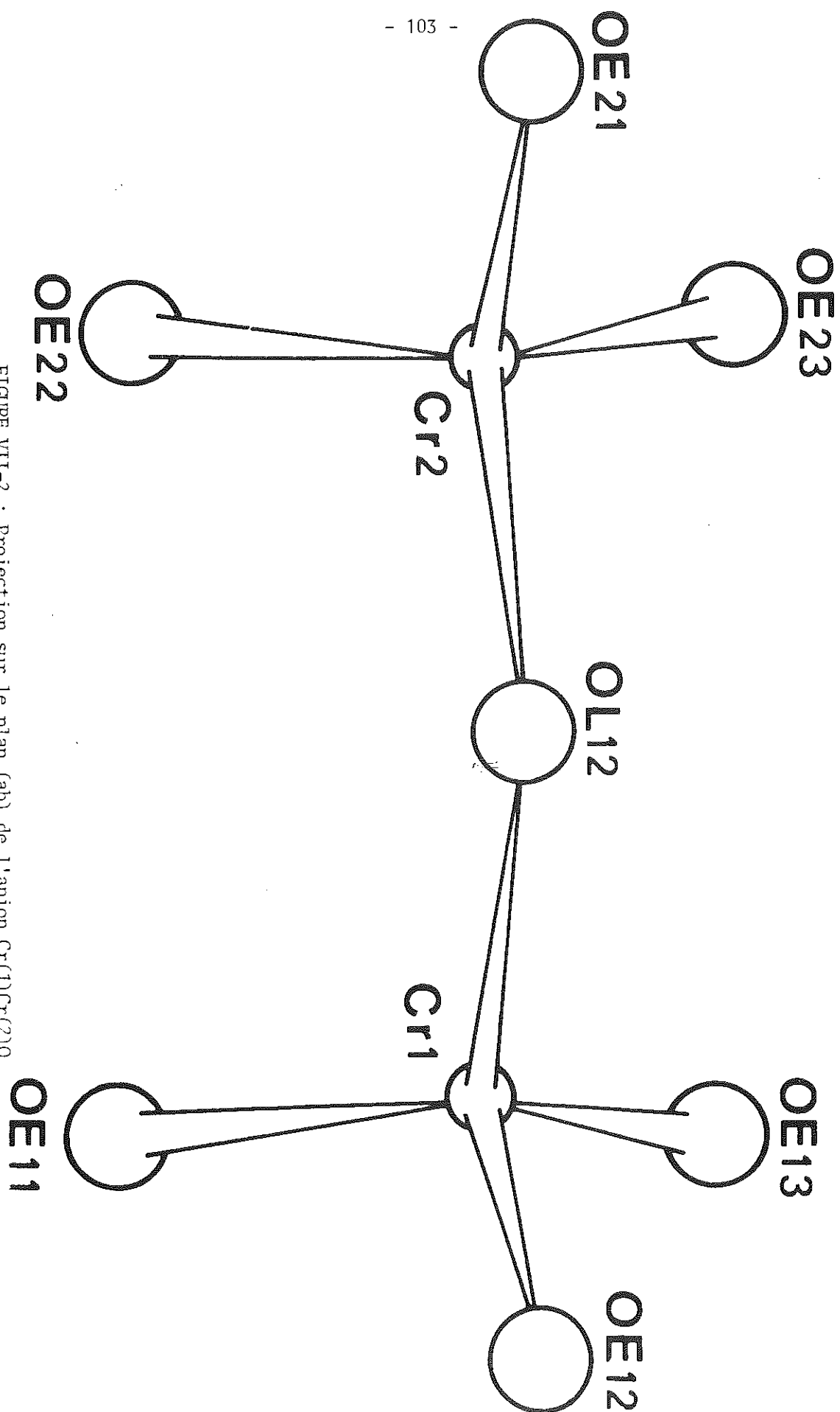


FIGURE VII-2 : Projection sur le plan (ab) de l'anion $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{O}_7$

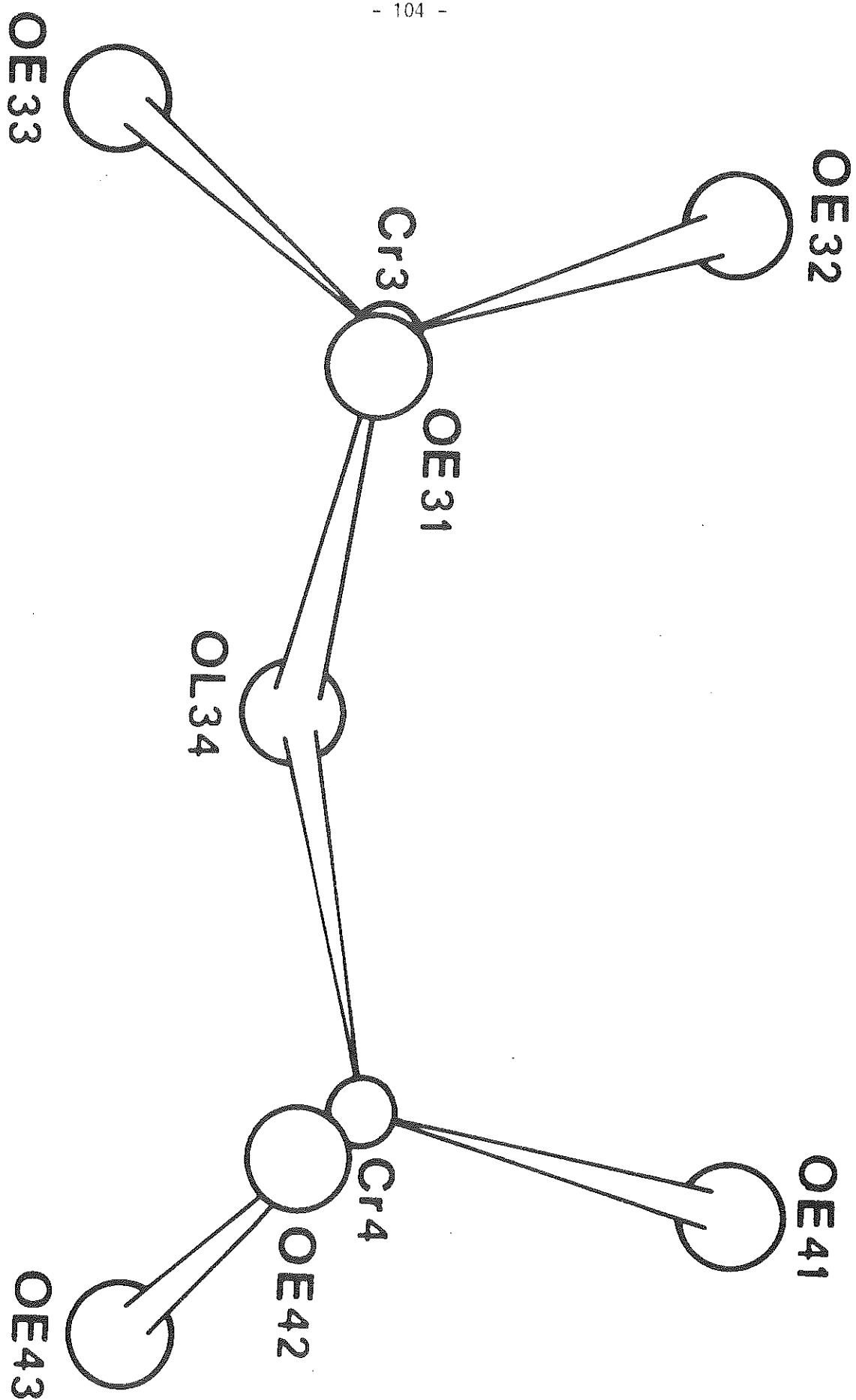


FIGURE VII-5 : Projection sur le plan (ab) de l'anion $\text{Cr}(5)\text{Cr}(4)\text{O}_7$

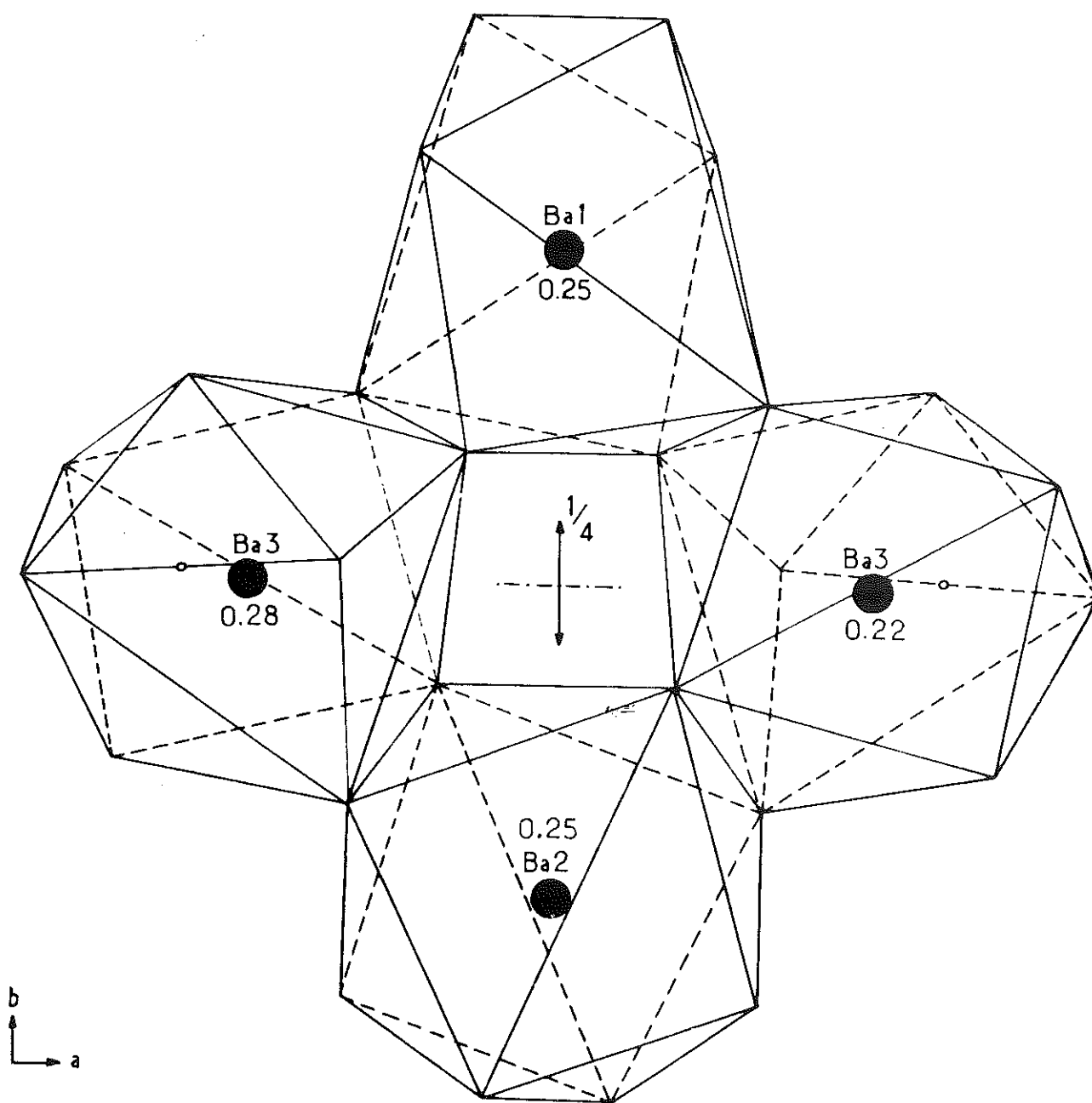
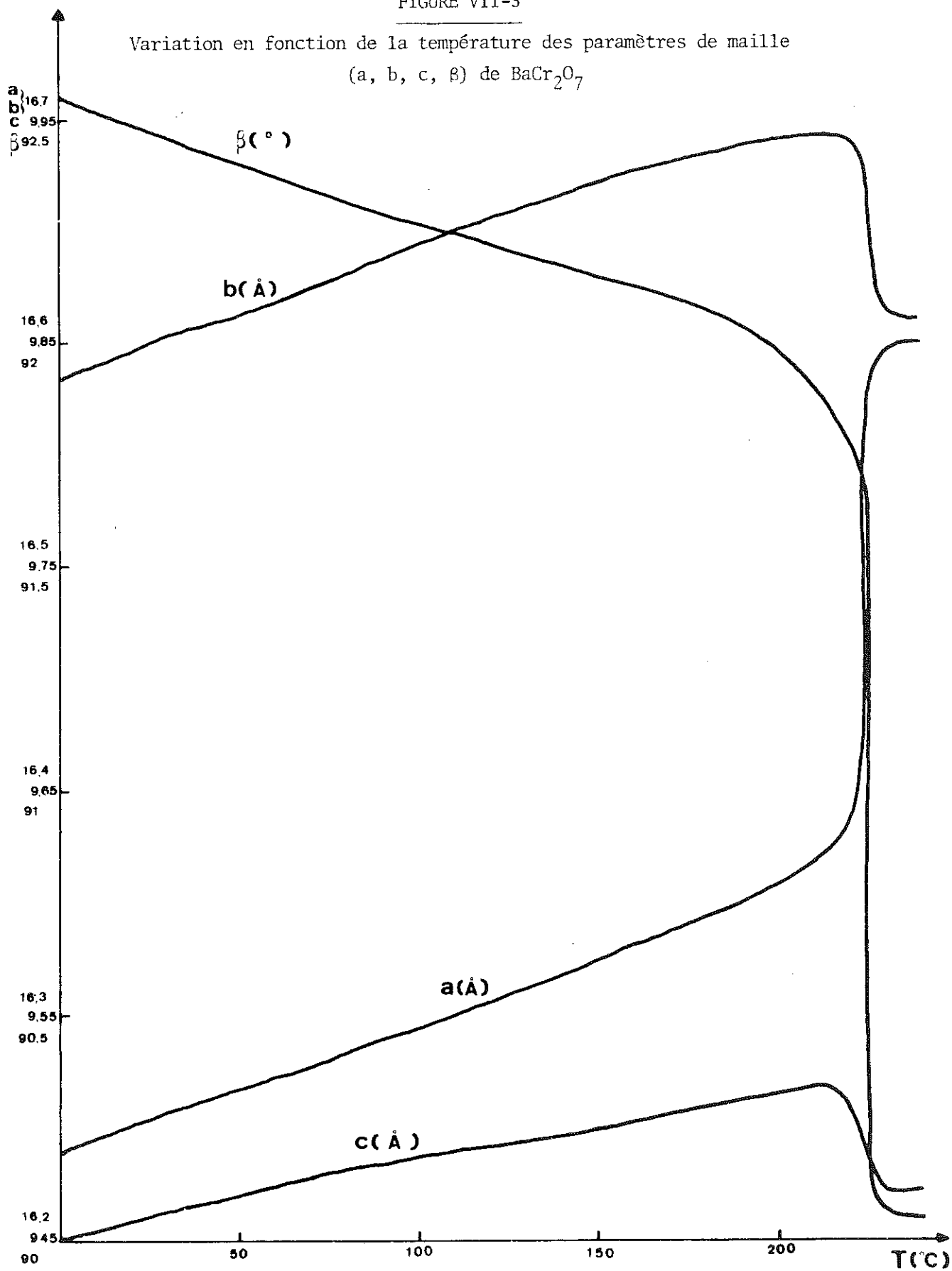


FIGURE VII-4

Projection sur le plan (ab) des groupes Ba_4O_{26}

FIGURE VII-5

Variation en fonction de la température des paramètres de maille
(a, b, c, β) de BaCr_2O_7



CHAPITRE VIII

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons été confrontés à deux aspects de la cristallographie des anions condensés :

* Un aspect classique, avec l'étude structurale de trois composés appartenant au groupe des chromates, qui est maintenant bien connu et dont la classification est aisée (voir Tableau I-1) :

1°) Le trichromate de potassium monoclinique $K_2Cr_3O_{10}$, fournissant un quatrième exemple de structure nouvelle dans les trichromates.

2°) Le trichromate d'ammonium $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ sous une forme hexagonale dont la structure, également nouvelle, est aussi adoptée par une forme du trichromate de rubidium $Rb_2Cr_3O_{10}$. Ces deux corps constituent un nouvel exemple de polymorphisme des trichromates à température ambiante.

3°) Le dichromate de baryum monoclinique α - $BaCr_2O_7$, dont la forme haute température, β - $BaCr_2O_7$, est isomorphe du dichromate quadratique $SrCr_2O_7$. Il serait intéressant d'étudier ce dernier à basse température afin de détecter une éventuelle transition de phase vers une forme monoclinique isomorphe de α - $BaCr_2O_7$.

* Un aspect nouveau, avec l'étude structurale :

1°) D'un hétéropolyanion $AsCr_2O_{10}$ dans l'arsénatochromate acide de baryum triclinique $BaHAsCr_2O_{10}$. De tels anions sont encore peu connus actuellement. On peut considérer le groupe $AsCr_2O_{10}$ comme résultant de la substitution d'un atome de chrome par un atome d'arsenic (avec apport d'une charge + e) dans l'anion trichromate Cr_3O_{10}

d'où le nom d'anion tripolyarsénatochromate. Par le moyen de substitutions similaires, il devrait être possible, au moins en théorie, d'élargir considérablement le domaine de la cristallogénie des anions condensés en chaînes.

2°) D'un arséniate condensé de baryum orthorhombique $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$. L'existence d'arsénates dont les anions comprennent à la fois des tétraèdres AsO_4 et des octaèdres AsO_6 et dont ce corps constitue le premier exemple, ouvre un champ d'exploration nouveau et riche de promesses pour le cristallogéniste.

R É F É R E N C E S

- 1 - AVERBUCH-POUCHOT, M.T., DURIF, A. & GUITEL, J.C.
(1977), Acta Cryst., B 33, 1431-1435
- 2 - BLUM, D., DURIF, A. & GUITEL, J.C.
(1977), Acta Cryst., B 33, 3222-3224
- 3 - BUERGER, M.J.
(1962), "X-Ray Crystallography", J. Wiley & Sons, New-York, London
- 4 - BOTHE, F.
(1849), Journ. f. prakt. Chemie, 46, 184-186
- 5 - GUERIN, H.
(1938), Comptes-Rendus Acad. Sciences, t. 206, 1300-1303
- 6 - "International Tables of X-Ray Crystallography"
(1952), The Kynoch Press, Birmingham
- 7 - JOST, K.H., WORZALA, H. & THILO, E.
(1966), Acta Cryst., 21, 808-813
- 8 - NGUYEN-HUY, D., JOUINI, T.
(à paraître dans Acta Cryst.)
- 9 - LÖFGREN, P.
(1974), Chemica Scripta, 5, 91-96
- 10 - LÖFGREN, P.
(1974), "On the crystal chemistry of alkali chromates (VI)", Chemical Communications N° 5, Univ. of Stockholm

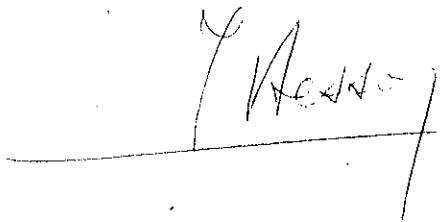
- 11 - MAIN, P., WOOLFSON, M.M. & GERMAIN, G.
(1971), 'MULTAN, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures', Univ. of York
- 12 - MATTES, R. & MESCHEDE, W.
(1973), Z. anorg. allg. Chem., 395, 216-222
- 13 - PAULING, L.
(1931), J.A.C.S., 53, 1367
- 14 - PAULING, L.
(1932), J.A.C.S., 54, 3570
- 15 - SEITER, E.D.
(1957), Thesis Rutgers Univ., New Brunswick
- 16 - STEPIEN, A. & GRAVOWSKI, M.J.
(1977), Acta Cryst., B 33, 2924-2927
- 17 - WILHELMI, K.A.
(1966), Arkiv Kemi, 26, 149-156
- 18 - WINKLER, A.
(1967), Z. anorg. allg. Chem., 350, 320-325
- 19 - WORZALA, H.
(1968), Acta Cryst., B 24, 987-991
- 20 - WYROUBOFF, M.
(1881), Bull. Soc. fr. Minér., 4, 120-135

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 20 septembre 1978

Le Président de la thèse

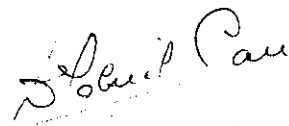


Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 20 septembre 1978

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale





DI G. CALI