

## References

- ASHMORE, J. P. & PETCH, H. E. (1970). *Can. J. Phys.* **48**, 1091–1097.
- COOK, W. R. & JAFFE, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 705–707.
- DOMENECH, V., SOLANS, J. & SOLANS, X. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 643–645.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (1975). *Borverbindungen*. Vol. 7; *Boroxide, Borsäure, Borate*. Berlin: Springer Verlag.
- HOLUB, D. (1982). Dissertation. *Röntgenstrukturbestimmung von Tetracyclo-nonan-4-carbonsäure und Dibenzo-bicyclo-octadien-trans-dicarbon-säure-dimethylester*, Univ. Karlsruhe.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2074–2080.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KÖNIG, H. (1978). Dissertation. *Neue Oxoborate der Alkalimetalle*, Univ. Giessen.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 45–49.
- MERLINO, S. (1969). *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **47**, 85–99.
- MERLINO, S. & SARTORI, F. (1970). *Contrib. Mineral. Petrol.* **27**, 159–165.
- MERLINO, S. & SARTORI, F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3559–3567.
- ROGERS, D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 734–741.
- ROSENHEIM, A. & LEYSER, F. (1921). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **119**, 1–38.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen. Personal communication.
- WOLLER, K. H. & HELLER, G. (1981). *Z. Kristallogr.* **156**, 159–166.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETINGER, H. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 376–379.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 220–222

## Bis(dichromate) de Bismuth et de Rubidium, $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$

PAR Y. GERAULT, A. RIOU ET Y. CUDENNEC

*Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie, 20 avenue des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes CEDEX, France*

ET J. Y. LE MAROUILLE

*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, associé au CNRS n° 254, Campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France*

(Reçu le 13 mai 1982, accepté le 18 octobre 1983)

**Abstract.**  $M_r = 726.4$ , monoclinic,  $P2_1/a$ ,  $a = 8.340$  (4),  $b = 17.069$  (4),  $c = 8.813$  (9) Å,  $\beta = 91.47$  (2)°,  $V = 1254.1$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 3.87$  (1),  $D_x = 3.847$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å, room temperature,  $\mu = 20.926$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1312$ ,  $R = 0.034$  for 2367 reflections. The new phase  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  has been studied by single-crystal X-ray structure analysis with an automatic diffractometer. The structure contains  $[\text{BiO}_8]$  polyhedra linked together by  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$  groups to build complex layers in the  $ab$  plane. All these layers are linked by  $\text{Rb}^+$  ions.

**Introduction.** L'étude systématique du système quaternaire  $M_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$  où  $M = \text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$  a permis de mettre en évidence des composés qui à notre connaissance n'ont jamais été signalés dans la littérature chimique. Ces composés peuvent être classés en trois familles distinctes:

–Des chromates doubles de formule  $M\text{Bi}(\text{CrO}_4)_2$  parmi lesquels  $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$  a fait l'objet de deux mémoires récents (Gerault & Lecerf, 1979; Riou & Roult, 1979).

–Des chromate-dichromates de formule  $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$  qui existent seulement pour  $M$

$= \text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . Une étude chimique de ces chromate-dichromates ainsi que la structure de  $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont actuellement publiés (Cudennec, Lecerf, Riou & Gerault, 1981; Riou, Gerault & Cudennec, 1982).

–Des dichromates doubles de formule  $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  qui existent dans le cas de  $M = \text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Ti}^+$ . Seule avait été déterminée jusqu'à ce jour la structure de  $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  (Riou & Roult, 1980). Le présent mémoire est consacré à la détermination structurale de  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ .

**Partie expérimentale.** Le mode de préparation des composés  $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  avec  $M = \text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  a été publié antérieurement (Lecerf, Cudennec, Riou & Gerault, 1981). Certains de ces composés présentent au moins deux variétés allotropiques.

Cristaux de  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  obtenus par une très lente évaporation à 323 K d'une solution aqueuse contenant 1 mol de  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  et 6 mol de  $\text{CrO}_3$ ; ces cristaux précipitent sous forme de prismes allongés à section carrée. Etudes préliminaires radiocristallographiques menées sur chambres photographiques de Weissenberg et de précession. Paramètres de la maille cristalline

affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions optimisées sur diffractomètre automatique. Intensités collectées avec les conditions d'enregistrement consignées dans le Tableau 1. Calculs effectués sur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programmes cristallographiques *SDP* (Frenz, 1978). Corrections de Lorentz-polarisation, et de l'absorption, par une méthode d'intégration numérique. Positions initiales des atomes déterminées à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) à partir de l'ensemble de phases présentant la meilleure figure de mérite. Les atomes manquant placés à l'aide de cartes de densité électronique tridimensionnelles. Enfin, l'affinement des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été conduit par une méthode de moindres carrés à matrice totale.

**Discussion.** Le Tableau 2 rassemble les valeurs finales des positions atomiques avec leurs écarts-type ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents.\*

La structure cristalline de  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$  est représentée sur la Fig. 1. Cette structure comporte trois types de polyèdres de coordination: celui du chrome est constitué par deux tétraèdres accolés par un sommet, formant ainsi le groupement dichromate  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ; le bismuth se trouve au centre d'un dodécaèdre irrégulier de formule  $[\text{BiO}_8]$ ; enfin l'environnement de l'ion monovalent  $\text{Rb}^+$  est constitué par un polyèdre à huit sommets.

Le Tableau 3 donne les principaux angles et distances de liaisons dans les divers polyèdres.

Cette structure possède quatre atomes de chrome indépendants.

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38928: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

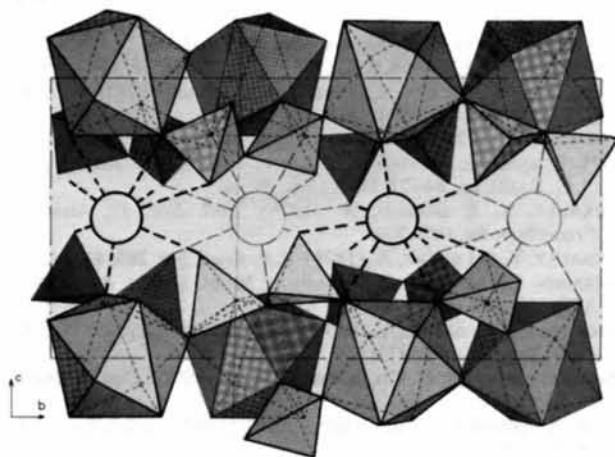


Fig. 1. Projection de la structure suivant *a*.

On peut y observer trois types de liaisons chrome-oxygène: la plus courte 1,60 Å en moyenne est observée avec les quatre oxygènes communs aux seuls polyèdres  $[\text{RbO}_8]$ , la plus longue 1,76 Å en moyenne correspond à la liaison du pont dichromate, enfin une distance intermédiaire 1,65 Å en moyenne est observée pour les huit oxygènes partagés avec les groupements  $[\text{BiO}_8]$ . Les angles O—Cr—O dans chaque tétraèdre sont peu différents de la valeur théorique: 109,47°; l'écart maximum étant de 3,1°. Ces valeurs correspondent bien à celles observées habituellement.

Les angles Cr—O—Cr dans un groupement  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  sont plus grands que ceux observés dans les dichromates alcalins (valeurs moyennes 125°) et restent comparables à ceux observés dans  $\text{CrO}_3$  (143°).

Tableau 1. Données expérimentales

$D_m$	Flottation, bromobenzène
Radiation utilisée	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ )
Monochromateur	Lame de graphite
Distance cristal-détecteur	173 mm
Limite d'enregistrement	$2^\circ < \theta < 30^\circ$
Balayage	$\omega$ - $2\theta$
Amplitude de balayage	$(1,4 + 0,35 \text{tg } \theta)^\circ$
Ouverture	$(2,5 + 0,35 \text{tg } \theta) \text{ mm}$
Diffractomètre	CAD-4, Nonius
Nombre de réflexions collectées	3910
$h, k, l$	-11 to 11; 0 to 24; 0 to 12
Trois réflexions de référence	Pas de variation significative
Dimensions du cristal	$150 \times 66 \times 66 \text{ } \mu\text{m}$
Fonction minimisée	$\sum w(\Delta F)^2$
Nombre d'atomes affinés	20
Nombre de variables affinées	182
Nombre d'observations ( $I > 3\sigma(I)$ )	2367
Valeur de pondération $p$	0,06
Valeur finale de $R$	0,034
Valeur finale de $R_w$	0,041
Erreur dans l'observation de poids unitaire	1,018
$\Delta p$ max.	$< 0,8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Coefficient d'extinction secondaire	$2,249 \times 10^{-7}$
Facteurs de diffusion	Cromer & Waber (1965)

Tableau 2. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de  $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Bi	0,28826 (3)	0,87586 (2)	-0,00290 (4)	1,306 (7)
Rb	0,2464 (1)	0,37669 (6)	0,4984 (1)	2,65 (2)
Cr(1)	0,0828 (1)	0,18410 (7)	0,2119 (1)	1,16 (3)
Cr(2)	0,3688 (1)	0,05292 (7)	0,2696 (1)	1,11 (3)
Cr(3)	0,1651 (1)	0,70434 (7)	0,2365 (1)	1,19 (3)
Cr(4)	0,4106 (1)	0,55838 (7)	0,2055 (1)	1,17 (3)
O(1)	-0,1308 (8)	0,7560 (3)	-0,0786 (8)	2,63 (2)
O(2)	0,2320 (7)	0,0040 (3)	-0,1333 (8)	2,56 (2)
O(3)	0,2999 (7)	0,6001 (4)	-0,1902 (7)	2,14 (2)
O(4)	0,4715 (7)	0,8980 (4)	-0,2249 (7)	2,17 (2)
O(5)	0,3685 (7)	0,9634 (3)	0,2028 (8)	2,49 (2)
O(6)	0,1653 (7)	0,1465 (3)	-0,2815 (7)	1,99 (2)
O(7)	0,0383 (7)	0,9186 (4)	0,0734 (7)	2,12 (2)
O(8)	0,2255 (7)	0,7955 (3)	0,1981 (7)	1,87 (2)
O(9)	0,0562 (8)	0,7071 (4)	0,3811 (8)	2,92 (2)
O(10)	0,5672 (7)	0,8339 (4)	0,0954 (8)	2,42 (2)
O(11)	0,1113 (6)	0,8398 (3)	-0,2003 (7)	1,66 (2)
O(12)	0,3766 (8)	0,7223 (4)	-0,3723 (8)	3,03 (2)
O(13)	0,6404 (8)	0,9498 (4)	-0,4498 (7)	2,48 (2)
O(14)	0,0002 (9)	0,0151 (4)	-0,3412 (8)	3,28 (2)

Tableau 3. Les distances interatomiques (Å) et leurs écarts-type

Cr(1)—O(1)	1,616 (6)	Cr(2)—O(3)	1,751 (6)
Cr(1)—O(3)	1,749 (7)	Cr(2)—O(4)	1,622 (6)
Cr(1)—O(11)	1,670 (5)	Cr(2)—O(5)	1,638 (5)
Cr(1)—O(12)	1,585 (7)	Cr(2)—O(13)	1,593 (6)
Cr(1)—O(3)—Cr(2)	141,2 (4)°		
Cr(3)—O(6)	1,762 (6)	Cr(4)—O(2)	1,625 (6)
Cr(3)—O(8)	1,673 (5)	Cr(4)—O(6)	1,770 (6)
Cr(3)—O(9)	1,584 (7)	Cr(4)—O(7)	1,646 (6)
Cr(3)—O(10)	1,608 (7)	Cr(4)—O(14)	1,578 (7)
Cr(3)—O(6)—Cr(4)	133,1 (3)°		
Bi—O(1)	2,447 (5)	Rb—O(4)	3,005 (6)
Bi—O(2)	2,509 (6)	Rb—O(5)	3,190 (7)
Bi—O(4)	2,544 (6)	Rb—O(8)	3,016 (6)
Bi—O(5)	2,430 (6)	Rb—O(9)	3,111 (7)
Bi—O(7)	2,324 (6)	Rb—O(11)	2,978 (6)
Bi—O(8)	2,311 (6)	Rb—O(12)	3,029 (7)
Bi—O(10)	2,564 (6)	Rb—O(13)	3,128 (7)
Bi—O(11)	2,335 (6)	Rb—O(14)	3,118 (7)

Les tétraèdres sont en position faiblement décalée dans le groupement Cr(1)—Cr(2) et fortement décalée dans le groupement Cr(3)—Cr(4), positions déjà observées dans le chromate-dichromate de fer (Gerault & Bonnin, 1976) et dans AgBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (Riou & Roul, 1980) alors que dans les dichromates alcalins (Panagiotopoulos & Brown, 1970; Brandon, 1968) les tétraèdres concernés sont en position éclipsée.

Le polyèdre de coordination du bismuth est un dodécaèdre très déformé constitué de huit oxygènes; tous ces oxygènes appartiennent à l'environnement des chromes. Certains sommets O(4) O(5) O(8) O(11) sont en outre, partagés avec l'ion monovalent. Les longueurs de liaisons Bi—O sont comprises entre 2,3 et 2,6 Å avec une valeur moyenne de 2,44 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées dans la littérature (Aurivillius & Löwenhielm, 1964).

L'ion monovalent Rb<sup>+</sup> ne possède pas précisément un polyèdre de coordination bien défini mais plutôt un environnement de huit oxygènes.

Deux de ces oxygènes sont communs aux tétraèdres Cr(1), trois aux tétraèdres Cr(2), deux aux tétraèdres Cr(3) et un seul au tétraèdre Cr(4). Parmi ces oxygènes quatre d'entre eux appartiennent à trois polyèdres différents: celui du cation monovalent, celui du bismuth et celui d'un groupement dichromate. Les valeurs des distances entre le cation monovalent et les oxygènes sont comprises entre 2,79 et 3,26 Å.

Cette structure est caractérisée par des feuillets se développant dans le plan (001) reliés entre eux par des alcalins. Ces feuillets sont constitués par les groupements [BiO<sub>8</sub>] reliés entre eux de deux manières distinctes par des dichromates pour former les entités [Bi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>], soit par l'intermédiaire de deux oxygènes d'un même tétraèdre, soit par l'intermédiaire de deux oxygènes appartenant à deux tétraèdres différents d'un même groupement dichromate.

### Conclusion

La présente étude a permis de déterminer avec précision la structure originale d'un nouveau dichromate de bismuth et d'alcalin. Une étude parallèle et non exposée dans ce mémoire nous a permis d'établir que RbBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> n'est qu'un représentant d'une famille structurale plus large comprenant en particulier NH<sub>4</sub>Bi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> et TlBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> dont l'isotypie avec RbBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> a été parfaitement établie. Ce type de structure n'existe que pour des cations M dont le rayon ionique est intermédiaire entre celui du potassium 1,33 Å et celui du rubidium 1,47 Å (Ahrens, 1952). Pour ceux des éléments dont les rayons sont les plus faibles (K<sup>+</sup> et Tl<sup>+</sup>) il existe en outre d'autres variétés allotropiques. Lorsque ce rayon ionique est inférieur à 1,33 Å ce type structural bidimensionnel n'existe plus et apparaît alors un autre enchaînement à caractère tridimensionnel décrit dans le composé AgBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Dans un tel composé tous les oxygènes du groupement dichromate participent à l'enchaînement de la structure alors que dans le cas des structures du type RbBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> deux oxygènes sur sept appartenant au groupement dichromate ne sont pas partagés. Dans la structure de AgBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Ag et Bi ont strictement le même environnement et se rassemblent dans un polyèdre unique [AgBiO<sub>12</sub>]. Dans la structure du type RbBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> chaque cation a un environnement individualisé différant notablement par les longueurs et les angles de liaisons. Enfin, dans l'enchaînement de la structure du type RbBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, les polyèdres dichromates forment avec le bismuth des feuillets liés entre eux par des atomes d'alcalins ou pseudo-alcalins; en revanche, dans la structure de AgBi(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> ces feuillets n'existent pas et on observe un enchaînement tridimensionnel.

### Références

- AHRENS, L. M. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155.  
 AURIVILLIUS, B. & LÖWENHIELM, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**(8), 1937–1957.  
 BRANDON, J. D. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 935–941.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 CUDENNEC, Y., LECERF, A., RIOU, A. & GERAULT, Y. (1981). *C.R. Acad. Sci.* **293**, 369–371.  
 FRENZ, B. A. (1978). Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.  
 GERAULT, Y. & BONNIN, A. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **99**, 197–202.  
 GERAULT, Y. & LECERF, A. (1979). *C.R. Acad. Sci.* **289**, 41–44.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 LECERF, A., CUDENNEC, Y., RIOU, A. & GERAULT, Y. (1981). *C.R. Acad. Sci.* **292**, 969–972.  
 PANAGIOTOPOULOS, N. CH. & BROWN, I. D. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 539–543.  
 RIOU, A., GERAULT, Y. & CUDENNEC, Y. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1693–1696.  
 RIOU, A. & ROULT, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2494–2499.  
 RIOU, A. & ROULT, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1327–1331.