

Etude par Diffraction X et par Diffraction Neutronique en Temps de Vol de la Structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$

PAR A. RIOU

Laboratoire de Chimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées, 35031 Rennes CEDEX, France

ET G. ROULT

Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85 Centre de Tri, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 23 juillet 1979, accepté le 11 février 1980)

Abstract

The crystal structure of a new dichromate, $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, has been investigated by X-ray and neutron diffraction. In the first method, the Weissenberg photographic technique was used. In the second, the apparatus was composed of a time-of-flight spectrometer equipped with a correlation chopper. The powder-sample spectrum obtained has been investigated by extended profile analysis. The results obtained by the two methods are compared. $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ crystallizes in the non-centrosymmetric tetragonal space group *I4* with $a = b = 8.4944$ (3), $c = 8.1313$ (5) Å, $V = 586.71$ (8) Å³, $D_m = 4.23$ (1), $D_x = 4.238$ (1) Mg m⁻³ for $M_r = 748.83$ and $Z = 2$. The original crystal structure of $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ contains $[\text{AgO}_8]$ and $[\text{BiO}_8]$ decahedra linked together by four oxygen atoms which form $[\text{AgBiO}_{12}]$ units. The $[\text{AgBiO}_{12}]$ groups are linked by $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ groups. The high value of the Cr—O—Cr angle (160°) makes this dichromate somewhat different from classic alkaline dichromates.

Introduction

L'étude du système ternaire Ag_2O , Bi_2O_3 , CrO_3 a permis de mettre en évidence de nouveaux chromates et bichromates, notamment des chromates et bichromates double d'argent et de bismuth. La préparation et l'étude de l'un de ces chromates: $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ a fait l'objet d'un mémoire récent (Gerault & Lecerf, 1979). La structure cristalline de ce même composé a été étudiée par une méthode de diffraction neutronique en temps de vol (Riou & Roul, 1979). Cette étude a révélé que la structure de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ est très apparentée à celle de la scheelite naturelle CaWO_4 . Un nouveau bichromate double de formule $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ a été récemment préparé (Lecerf, 1980). Le présent mémoire est consacré à la détermination de la structure de ce

composé. En raison de la coexistence dans ce bichromate, d'éléments légers et d'éléments lourds, la détermination et l'affinement des positions atomiques ont été effectués par deux méthodes: méthode de diffraction X permettant la détermination et un affinement de la structure; méthode de diffraction neutronique à partir d'une poudre microcristalline pour affiner la structure. Les résultats obtenus par ces deux méthodes ont été comparés.

Partie expérimentale

Le spectre de diffraction neutronique d'un échantillon polycristallin de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ a été réalisé au centre d'études nucléaires de Grenoble sur le réacteur 'Mélusine'. L'appareillage utilisé qui se compose essentiellement d'un spectromètre à temps de vol muni d'un obturateur statistique est le même que celui utilisé pour l'étude structurale de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$. La description et l'étude théorique de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé ont été reportés dans trois mémoires récents par Roul & Buevoz (1977) et Buevoz & Roul (1977).

L'échantillon utilisé est une poudre de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ d'un volume de 2×10^3 mm³ placé dans un tube cylindrique de vanadium de 6,5 mm de diamètre et 60 mm de hauteur. L'enregistrement du spectre a été réalisé pour une vitesse de rotation de l'obturateur de 12 000 tours/min, et pour des valeurs des angles $2\theta_0$ de 45 et 90°. Seul le spectre correspondant à $2\theta_0 = 90^\circ$ a été utilisé pour la détermination précise des paramètres et l'affinement de la structure. Le spectre du faisceau neutronique incident indispensable pour cette étude a été obtenu grâce à un détecteur au bore placé dans le prolongement du faisceau neutronique incident.

L'étude aux rayons X de ce bichromate a été effectuée à partir d'un échantillon monocristallin. Les monocristaux de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ se présentent sous

forme de prismes rouge orangé de section carrée allongés suivant l'axe [001]. Le monocristal étudié a une longueur de 0,3 mm et 0,1 mm de côté.

Les clichés réalisés en utilisant les techniques habituelles montrent que la symétrie du cristal est quadratique, les extinctions systématiques sont $hkl: h + k + l = 2n + 1$ ce qui est compatible avec les trois groupes spatiaux $I4$, $I\bar{4}$ et $I4/m$. Les paramètres de la maille ont été déterminés approximativement à partir des clichés de diffraction X et affinés grâce au spectre de diffraction neutronique.

Les intensités relatives des taches de diffraction X ont été déterminées par voie photographique; les films ont été réalisés sur chambres de Weissenberg et de Buerger munies de dispositifs d'intégration. Le rayonnement X utilisé correspond à la radiation $K\alpha_1$ du molybdène, celle-ci a été choisie afin de minimiser les phénomènes d'absorption qui ont été négligés. Les plans réciproques $hk0$, hkl , ..., $hk8$ ont été enregistrés sur chambre de Weissenberg. La mise à l'échelle relative de tous les plans précédents a été réalisée grâce aux intensités des réflexions $h0l$ enregistrés sur chambre de Buerger. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur microdensitomètre puis corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Suivant cette méthode, 404 réflexions hkl indépendantes ont été mesurées.

Pour tous les calculs de facteurs de structure aux rayons X, les facteurs de diffusion atomique sont calculés d'après la relation semi empirique de Vand, Eiland & Pepinsky (1957):

$$f_i = A_i \exp(-a_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + B_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + C_i$$

Les valeurs des coefficients A_i , B_i , C_i , a_i , b_i sont tirées des tables de Moore (1963). Les valeurs choisies pour Ag^+ , Bi^{3+} , Cr^{6+} et O^{2-} correspondent respectivement à Ag^+ , Tl^+ , Cr^{3+} et O^- .

Détermination de la structure

La détermination de cette structure a été effectuée à partir des mesures faites aux rayons X en utilisant la méthode des 'atomes lourds'. Les positions des atomes d'argent, de bismuth et de chrome ont été déterminées par déconvolution des projections de Patterson calculées à partir des réflexions $hk0$ et $h0l$. La validité des hypothèses structurales a été testée par le facteur résiduel R défini par $R = \sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$. Pour la contribution des trois atomes précités, ce facteur prend la valeur 0,15 pour l'ensemble des 404 réflexions hkl indépendantes mesurées. Les positions correspondantes sont compatibles avec le seul groupe $I4$ non centrosymétrique. Les positions des atomes d'oxygène ont été déterminées à partir de séries de Fourier 'différence' également calculées en projection. Le facteur R calculé pour une hypothèse cristallographiquement acceptable prend la valeur $R = 0,10$.

Affinement de la structure

L'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique a été réalisé grâce aux résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude aux rayons X, puis grâce à ceux obtenus par la méthode de diffraction neutronique en temps de vol.

L'affinement de cette structure à partir des 404 réflexions indépendantes mesurées sur les clichés de diffraction X a été effectué par une méthode de moindres carrés à l'aide du programme *SFSL-5* (Prewitt, 1966). Ce programme assure en outre la correction de dispersion anormale. Un premier affinement des positions atomiques a été réalisé, suivi de celui des positions et des coefficients d'agitation thermique isotropes et enfin l'affinement des positions et des

Tableau 1. Valeurs comparées des paramètres atomiques et écarts types

(a) Positions atomiques et écarts types

		Diffraction X				Diffraction neutronique			
		x	y	z	B (Å ²)	x	y	z	B (Å ²)
Ag	2(a)	0	0	0,4203 (19)	2,48	0	0	0,4234 (16)	0,78 (19)
Bi	2(a)	0	0	0	0,53	0	0	0	0,3 (2)
Cr	8(c)	0,1608 (3)	0,3814 (3)	0,2081 (8)	1,25	0,1590 (7)	0,3822 (9)	0,213 (2)	0,45 (14)
O(1)	8(c)	0,243 (2)	0,429 (2)	0,046 (4)	5,1 (4)	0,2471 (10)	0,4324 (9)	0,053 (2)	2,9 (2)
O(2)	8(c)	0,099 (2)	0,203 (2)	0,199 (4)	2,5 (4)	0,0980 (6)	0,2034 (5)	0,199 (2)	0,48 (9)
O(3)	8(c)	0,279 (3)	0,402 (3)	0,362 (5)	3,8 (5)	0,2760 (14)	0,3887 (11)	0,383 (3)	3,8 (2)
O(4)	4(b)	0	0,5	0,241 (7)	4,2 (6)	0	0,5	0,253 (2)	1,22 (14)

(b) Coefficient d'agitation thermique anisotrope (RX)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	0,0098 (8)	0,0098 (8)	0,007 (4)	0	0	0
Bi	0,0028 (1)	0,0028 (1)	0,000 (4)	0	0	0
Cr	0,0046 (3)	0,0041 (3)	0,005 (3)	0,0001 (2)	-0,0008 (4)	-0,0008 (4)

coefficients d'agitation thermique anisotropes pour Ag, Bi, Cr et isotopes pour l'oxygène. En fin d'affinement le facteur de confiance R se stabilise à la valeur $R_{hkl} = 0,054$ pour les 404 réflexions mesurées. Les valeurs des positions atomiques ainsi obtenues et celles des coefficients d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont consignées au Tableau 1.*

L'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotropes à partir des données de diffraction neutronique a été réalisé par la méthode d'analyse de profil de raies généralisée. Cette méthode permet une interprétation globale du spectre de diffraction grâce à un programme mis au point au laboratoire national d'Argonne, USA (Decker, Beyerlein, Roullet & Worlton, 1974). Le principe de ce programme qui permet un affinement de tous les paramètres atomiques à partir des données du spectre de diffraction a été rappelé dans l'étude structurale de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ (Riou & Roullet, 1979).

Le travail effectué pour l'affinement de la structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ est analogue à celui effectué pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$. La validité de l'affinement et de la structure proposée est testée par la comparaison du spectre observé et du spectre calculé. Le facteur de confiance, $R(\text{profil})$, exprimé en pour cent, est défini par

$$R(\text{profil}) = 100 \sum_i |y_i - y(\lambda_i)| / \sum y_i$$

ou y_i est la valeur observée au canal i et $y(\lambda_i)$ la valeur calculée.

Après ajustage du bruit de fond dépendant du temps et des paramètres cristallins, nous avons affiné les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes, le facteur R se stabilise à $R(\text{profil}) = 6,4\%$. La comparaison des spectres observés et calculés est représentée sur la Fig. 1. La valeur de $R(\text{profil})$ paraît légèrement plus élevée que celles obtenues habituellement par cette méthode. Ce fait s'explique par l'importance du bruit de fond par rapport au spectre de l'échantillon qui ne diffracte que faiblement. Les paramètres atomiques obtenus en fin d'affinement sont consignés au Tableau 1 où ils peuvent être comparés à ceux obtenus grâce aux rayons X. La comparaison des positions atomiques montre un bon accord entre les résultats des deux méthodes. Par contre, des différences sensibles apparaissent entre les valeurs des coefficients d'agitation thermique, notamment celui de l'argent qui paraît relativement élevé d'après la méthode de diffraction X. Cette valeur est pourtant très proche de celles observées pour les atomes alcalins dans les bichromates alcalins. Dans les structures de $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, par exemple on trouve $B_{\text{Rb}} =$

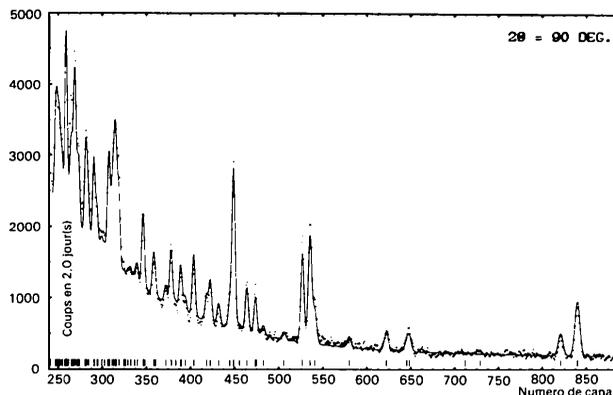


Fig. 1. Spectre observé (+) et spectre calculé (trait continu) d'après l'étude par diffraction neutronique.

2,69 (6) Å² pour la structure de symétrie $C2/c$ (Löfgren & Waltersson, 1971) et $B_{\text{Rb}} = 2,66$ (5) et 2,34 (4) Å² dans la structure de symétrie $P2_1/n$ (Löfgren, 1971). Si l'on compare les écarts types sur les paramètres atomiques, la méthode de diffraction neutronique apparaît un peu plus précise que la méthode de diffraction X, ce qui est assez remarquable puisque la méthode de diffraction neutronique utilise un échantillon polycristallin.

Description de la structure

La structure cristalline de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ est représentée sur la Fig. 2. Cette structure comporte deux types de polyèdres de coordination, d'une part ceux entourant les atomes d'argent et de bismuth qui sont des décaèdres $[\text{AgO}_8]$ ou $[\text{BiO}_8]$ assimilables à des anti-

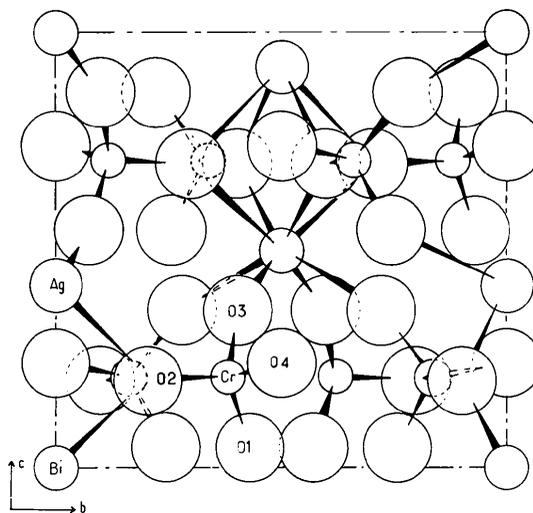


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe [100].

* La liste des facteurs de structure aux rayons X a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35148: 5 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.

Tableau 2. Valeurs comparées des distances (Å) et des angles ($^\circ$) dans les polyèdres

Polyèdre $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$			Polyèdre $[\text{AgO}_8]$		
	X^*	N^\dagger		X	N
Cr—O(1)	1,55 (3)	1,56 (2)	O(1)—Cr—O(2)	110,8 (1,3)	110,8 (8)
Cr—O(2)	1,61 (2)	1,609 (8)	O(1)—Cr—O(3)	110,6 (1,5)	112,8 (9)
Cr—O(3)	1,61 (3)	1,70 (2)	O(1)—Cr—O(4)	109,9 (1,1)	112,3 (8)
Cr—O(4)	1,718 (9)	1,713 (8)	O(2)—Cr—O(3)	109,9 (1,5)	105,9 (8)
Cr—Cr	3,394 (3)	3,362 (9)	O(2)—Cr—O(4)	107,6 (1,1)	108,1 (7)
(Cr—O)moyen	1,622	1,646	O(3)—Cr—O(4)	108,0 (1,3)	106,5 (8)
			Cr—O(4)—Cr	162,1 (1,3)	157,8 (6)
			(O—Cr—O)moyen	109,47	109,40
Polyèdre $[\text{BiO}_8]$			Polyèdre $[\text{AgO}_8]$		
	X	N		X	N
Bi—O(2)	2,51 (3)	2,510 (13)	Ag—O(1)	2,48 (2)	2,462 (12)
Bi—O(3)	2,34 (3)	2,328 (13)	Ag—O(2)	2,63 (3)	2,647 (16)
(Bi—O)moyen	2,425	2,419	(Ag—O)moyen	2,555	2,555
				X	N
			Ag—Bi	3,418 (13)	3,443 (13)

* Valeurs obtenues par la diffraction X.

† Valeurs obtenues par diffraction neutronique.

prismes cubiques, d'autre part ceux correspondant aux chromes du groupement bichromate qui sont au centre de deux tétraèdres accolés par un sommet O(4). Les distances et les angles caractéristiques de ces polyèdres sont consignés dans le Tableau 2. Les résultats obtenus grâce aux deux méthodes utilisées sont indiqués dans ce tableau afin de permettre leur comparaison. Les angles caractéristiques des groupements $[\text{AgO}_8]$ et $[\text{BiO}_8]$ n'ont pas été indiqués dans ce tableau dans un but de simplification.

(a) Environnement de l'argent et du bismuth

D'après la Fig. 2, une grande similitude apparaît entre les polyèdres de coordination de ces deux éléments. Le décaèdre $[\text{BiO}_8]$ apparaît toutefois plus petit que celui qui entoure l'argent (Tableau 2). La distance moyenne Bi—O est en effet égale à 2,42 contre 2,55 Å pour la distance moyenne Ag—O. Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs prévisibles d'après les données les plus récentes concernant les rayons ioniques de ces éléments: Ag^+ 1,29, Bi^{3+} 1,16 et O^{2-} 1,26 Å (Shannon & Prewitt, 1969, 1970). On peut également remarquer le bon accord entre les résultats fournis par les deux méthodes d'étude structurale.

(b) Environnement du chrome

Les deux atomes de chrome constituant le groupement bichromate sont équivalents par symétrie. Ces deux atomes sont au centre de deux tétraèdres identiques reliés par un sommet. La distance moyenne Cr—O dans ces tétraèdres est de 1,63 Å ce qui

correspond bien aux valeurs couramment observées. La valeur de l'angle O—Cr—O présente un écart maximum de $3,6^\circ$ par rapport à l'angle théorique de $109,48^\circ$. Les oxygènes terminaux du groupement bichromate sont en position inversée, ce qui différencie ce bichromate double des bichromates alcalins. En effet dans ces derniers, les oxygènes terminaux sont toujours en positions éclipsées. C'est à notre connaissance le troisième exemple de bichromate présentant cette particularité. Les précédents exemples étant ceux du chromate bichromate de fer hydraté $\text{Fe}_3(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Gerault & Bonnin, 1976) et le composé correspondant d'aluminium $\text{Al}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cudennec, 1977).

Une autre particularité du groupement bichromate de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ est la valeur particulièrement élevée de l'angle de pontage Cr—O—Cr voisin de 160° . Cet angle est très supérieur à celui observé dans CrO_3 (143°) et beaucoup plus grand que dans les bichromates alcalins connus (angle moyen de 125°). Le groupement bichromate est donc beaucoup moins coudé que dans les autres bichromates. Cette particularité se traduit aussi par une distance entre les deux chromes relativement élevée: 3,39 Å contre des valeurs habituelles comprises entre 3,10 et 3,20 Å.

(c) Enchaînement de la structure

La structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ présente un enchaînement tridimensionnel. Chaque décaèdre $[\text{AgO}_8]$ possède une face carrée commune avec un décaèdre $[\text{BiO}_8]$. Il n'existe donc pas de polyèdre de coordination bien individualisé de chacun de ces éléments mais

plutôt un polyèdre plus complexe résultant du jumelage de deux décaèdres par une face et de formule $[\text{AgBiO}_{12}]$. Chacun de ces polyèdres est séparé de son voisin par un tétraèdre appartenant au groupement bichromate. Les oxygènes O(1) et O(3) d'un même groupement bichromate appartiennent également à deux groupements $[\text{AgBiO}_{12}]$ différents. Tout oxygène O(2) du groupement bichromate se trouve partagé avec le plan carré qui assure le jumelage des décaèdres $[\text{AgO}_8]$ et $[\text{BiO}_8]$. On constate par conséquent que contrairement aux autres bichromates de structures connues, il n'existe pas d'oxygène libre (non partagé) autour du groupement bichromate puisque chaque oxygène entourant le chrome appartient au moins à un autre polyèdre de coordination. Ceci explique probablement les importants écarts angulaires par rapport aux autres bichromates.

Conclusion

L'un des objectifs de ce travail était de comparer les résultats fournis par deux méthodes d'investigation structurales très différentes sur un composé nouveau et de structure originale. La comparaison des résultats montre un bon accord sur les positions atomiques. On remarque toutefois que la méthode de diffraction neutronique en temps de vol fournit un résultat plus précis, ce fait corrobore la conclusion de l'étude de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ où seule la méthode neutronique avait permis une bonne approche de la structure.

Le deuxième objectif de ce travail était d'étudier la structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ qui est l'un des premiers bichromates double mis en évidence à ce jour. La structure de ce composé apparaît originale à divers points de vue: Les atomes d'argent et de bismuth ne possèdent pas de polyèdre de coordination bien

individualisé mais un polyèdre mixte de formule $[\text{AgBiO}_{12}]$ où se retrouvent les deux ions métalliques Ag^+ et Bi^{3+} . Le groupement bichromate très fortement lié aux deux éléments précédents subit une importante distorsion par rapport aux bichromates présents dans d'autres structures connues, en effet, l'angle de pontage $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ apparaît beaucoup plus obtus que dans les autres bichromates déjà étudiés.

Références

- BUEVOZ, J. L. & ROULT, G. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591–596, 597–602.
- CUDENNEC, Y. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1711–1713.
- DECKER, R., BEYERLEIN, R. A., ROULT, G. & WORLTON, T. G. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 3584–3596.
- GERAULT, Y. & BONNIN, A. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **99**, 197–202.
- GERAULT, Y. & LECERF, A. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **289**, 41–44.
- LECERF, A. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*. A paraître.
- LÖFGREN, P. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 44–58.
- LÖFGREN, P. & WALTERSSON, K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 35–43.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1176.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- RIOU, A. & ROULT, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2494–2499.
- ROULT, G. & BUEVOZ, J. L. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581–590.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.
- VAND, V., EILAND, F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.