

Etude du trioxalatochrominate de sodium et de magnésium

Autor(en): **Frossard, Louis**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **36 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-28492>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Etude du trioxalatochromiate de sodium et de magnésium

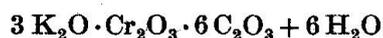
Par *Louis Frossard* (Balsthal)

1. L'acide trioxalatochromique et ses sels

De tout temps la chimie des complexes a attiré l'attention des chimistes, et si l'importance technique et industrielle de ces composés est restée modeste jusqu'à présent, ils n'en ont pas moins donné prétexte à de nombreux travaux dont certains, en particulier ceux de WERNER, sont devenus classiques dans le domaine de la stéréochimie et de l'étude des liaisons chimiques.

Parmi tous les métaux qui possèdent la faculté de former des combinaisons complexes le chrome est, avec le cobalt, un de ceux qui, jusqu'à présent, en a livré le plus grand nombre, lié aux molécules, radicaux et anions les plus divers (SURBER, 1915). Parmi ces derniers, l'ion oxalique mérite d'être signalé à part, parce qu'il est le seul qui jusqu'à maintenant ait donné des complexes chromiques utilisables industriellement: le trioxalatochromiate de sodium est employé en teinturerie comme mordant.

Le premier sel chromoxalique bien défini fut préparé par GRÉGORY, qui fit agir sur 190 parties de bichromate de potassium 157,5 parties d'acide oxalique et 517 parties de bioxalate de potassium: il obtint ainsi une solution vert foncé qui fournit par évaporation de beaux cristaux presque noirs. Leur constitution fut établie comme étant



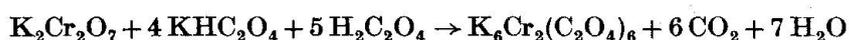
par MITSCHERLICH et GRAHAM (1838). CROFT (1842, 1844) perfectionna la méthode de préparation de ce sel, méthode qui aujourd'hui encore porte son nom.

Le problème fut repris en 1845 par BERLIN (1845), qui distingua deux séries de sels de composition différente: une série rouge contenant

une molécule d'oxalate de métal monovalent pour une molécule d'oxalate chromique, et une série bleue contenant pour une molécule d'oxalate chromique trois molécules d'oxalate de métal monovalent.

Dans un travail approfondi le chercheur anglais E. A. WERNER définit en 1887 les séries bleue et rouge et fonda la théorie de leur constitution. Il établit une distinction nette entre les deux séries, qui avaient souvent été confondues jusque là :

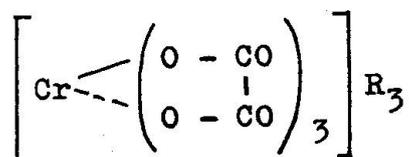
1. Quand l'acide oxalique se trouve en grand excès et en partie sous forme de bioxalate, il se forme le sel bleu :



2. Si en revanche il n'y a ni excès d'acide oxalique ni bioxalate alcalin c'est le sel rouge qui prend naissance :



La constitution des sels de la série bleue fut définitivement admise comme étant celle des trioxalatochromiates quand A. WERNER (1912) réussit à les séparer en isomères optiques. Il démontra que dans ces composés chaque radical oxalique est lié à l'atome central de chrome par une valence principale et une valence secondaire :



Il en résulte que l'on peut en établir deux formules de configuration, symétriques par rapport à un plan, mais non superposables :

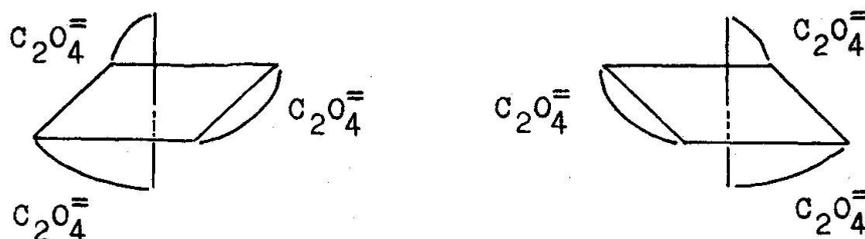


Fig. 1.

Enfin tout dernièrement une étude cristallographique complète du sel de potassium, exécutée par VAN NIEKERK et SCHOENING (1952), révéla la forme et les dimensions de l'anion trioxalatochromique : l'atome de chrome se trouve au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par des atomes d'oxygène appartenant aux 3 radicaux oxaliques. Il se trouve que, conformément aux prévisions de WERNER, il y a possi-

bilité de construire deux figures opposables, prenant la forme l'une d'une hélice gauche, l'autre d'une hélice droite. Dans le premier cas, celui de la fig. 2, les groupes exaliques sont fixés aux arêtes séparant les faces $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ et $(1\bar{1}\bar{1})$; dans le second cas, ils sont greffés sur les intersections des faces $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

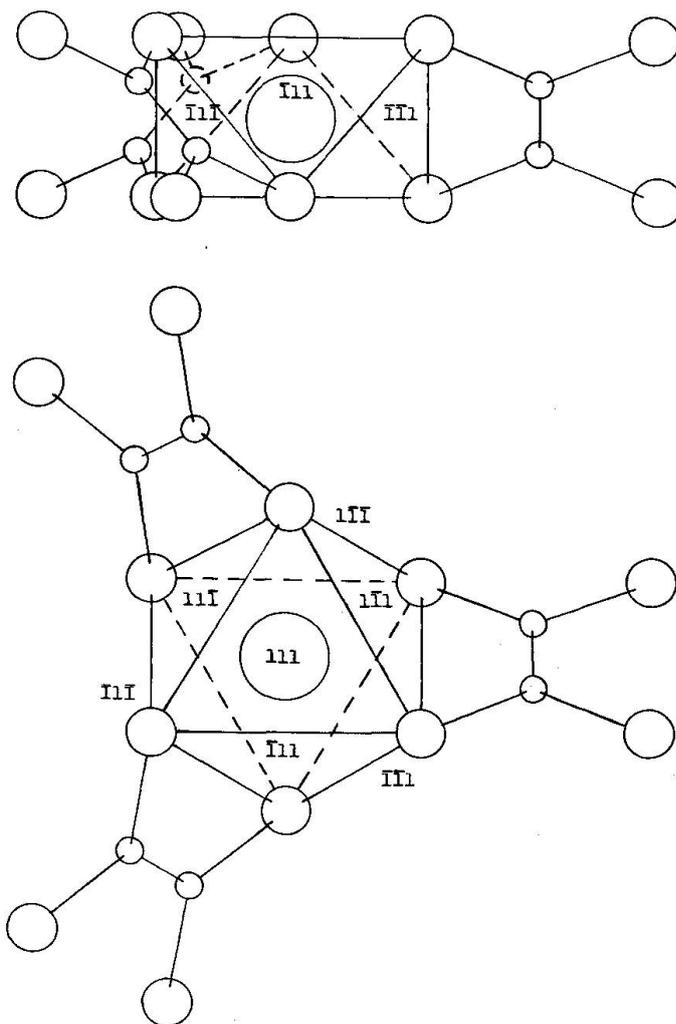


Fig. 2.

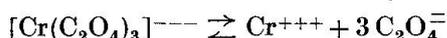
2. Le trioxalatochromiate de magnésium et ses sels doubles

Parmi les trioxalatochromiates les sels alcalins sont connus depuis longtemps et ont été étudiés d'une façon complète aussi bien du point de vue cristallographique que chimique. Les sels alcalino-terreux, soit ceux de Ca, Sr et Ba, ont également été préparés par différents auteurs,

mais leur composition chimique, tout au moins en ce qui concerne l'eau de cristallisation, ne peut pas encore être considérée comme établie avec certitude; quant aux données cristallographiques à leur sujet, elles manquent complètement. Le sel de magnésium, lui, n'est mentionné qu'une seule fois dans la littérature, et l'auteur du mémoire qui en traite déclare ne l'avoir obtenu qu'à l'état impur et ne se prononce pas sur sa constitution.

Avant de se spécialiser dans l'étude des matières colorantes, le professeur F. KEHRMANN (1893) s'était occupé avec succès de certains trioxalatoferriates et trioxalatoaluminates. Vers la fin de sa carrière à l'Université de Lausanne, il suggéra à quelques-uns de ses élèves de reprendre l'étude de composés analogues. Deux d'entre eux tentèrent la synthèse du trioxalatochromiate de magnésium. Embarrassés par la diversité des produits obtenus, ils s'adressèrent au laboratoire de cristallographie, où l'on continua pendant plusieurs années à cultiver ces sels complexes sans parvenir à délimiter les conditions de préparation des phases cristallines réunies dans chaque préparation. L'une de ces phases se faisant remarquer par la netteté de ses formes rhomboédriques et par l'intensité de son pléochroïsme, M. le professeur DÉVERIN me proposa d'en faire l'objet principal de mes recherches, mettant à ma disposition plusieurs échantillons sélectionnés ainsi que le contenu de plusieurs cuvettes où la cristallisation était en train de s'accomplir. On verra plus loin comment s'élabora, en plusieurs étapes, la méthode d'analyse qui permit de fixer la composition exacte de ce trioxalatochromiate magnésien.

A l'état dissous l'anion trioxalatochromiate se trouve en équilibre avec ses produits de dissociation :

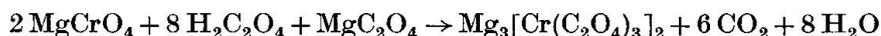


l'équilibre étant fortement déplacé vers la gauche. Pour les trioxalatochromiates alcalins cette faible dissociation ne joue pas de rôle, car les oxalates alcalins simples sont solubles. Il en va tout autrement pour les trioxalatochromiates de métaux bivalents, dont les oxalates simples sont très peu solubles: l'équilibre ci-dessus est constamment déplacé vers la droite, par suite de l'élimination des ions oxalates de la solution, et en pratique ces trioxalatochromiates sont toujours accompagnés dans leur préparation d'un peu d'oxalates simples; l'élévation de la température jusqu'à l'ébullition accélère encore cette dissociation et peut conduire à la destruction complète des sels complexes. La situation est, du moins théoriquement, un peu plus favorable pour le sel de magnésium: l'oxalate de magnésium est, il est vrai, peu soluble, mais il donne facilement des

solutions fortement sursaturées. En évitant toute élévation excessive de la température lors de la préparation et surtout lors de la recristallisation, on doit donc pouvoir obtenir le trioxalatochromiate de magnésium à un degré suffisant de pureté.

3. Préparations et analyses

Un premier essai de synthèse du complexe cherché utilisa une variante de la méthode de CROFT; la réaction qui devait y conduire était la suivante:



Après quelques semaines il se forma une croûte cristalline adhérant fortement au fond du cristalliseur: le microscope y fit voir de très petits cristaux de couleur lilas, mal formés, mêlés à une poussière d'oxalate de magnésium et à quelques aiguilles d'acide oxalique. Plusieurs essais tout aussi infructueux firent abandonner cette méthode pour un procédé évitant de mettre l'ion magnésium en présence d'acide oxalique en excès et tenant compte d'autre part de la grande solubilité des trioxalatochromiates magnésiens, que les essais préliminaires avaient mise en évidence.

Ce procédé comporte d'abord la préparation — à partir de l'acide chromique en paillettes et de l'acide oxalique dissous — d'une solution trioxalatochromique, à laquelle on ajoute une quantité calculée d'hydroxyde de magnésium en suspension. La liqueur filtrée déposa au bout de plusieurs semaines quelques beaux cristaux en prismes rhomboédriques. Mais leur eau-mère concentrée davantage cessa d'en fournir de pareils: elle ne déposa plus que des croûtes agglomérant des individus d'une espèce cristalline différente. Le rendement de l'opération était donc dérisoire. Une analyse qualitative confirma la présence de magnésium dans les cristaux rhomboédriques et indiqua celle d'une quantité notable d'eau de cristallisation. Comme ces cristaux étaient bien formés et homogènes, ils furent soumis à l'analyse quantitative. Celle-ci ne s'opéra pas sans difficulté tenant à la présence de complexes qui obligent à modifier certaines méthodes pourtant réputées classiques; d'ailleurs les traités de chimie analytique même fort développés ignorent la plupart du temps l'existence des complexes. Dans les grandes lignes nous avons suivi les indications de l'ouvrage de CHARLOT et BÉZIER (1949).

C'est ainsi que pour la détermination du magnésium par la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien il faut effectuer la précipitation à froid (CHARLOT et BÉZIER, 1949, p. 470), bien que divers auteurs recommandent de la faire à l'ébullition pour faciliter la cris-

tallisation (BILTZ et BILTZ, 1940, p. 87). En effet à chaud il se produit facilement une précipitation d'oxalate de magnésium, même quand la solution est encore légèrement acide.

Une autre difficulté se présente pour le dosage du chrome, dont l'hydrate n'est que très imparfaitement précipité par l'ammoniaque: même une longue ébullition ne produit que la précipitation de l'hydrate de magnésium (à supposer que celui-ci n'ait pas été séparé auparavant), le chrome restant pour la plus grande partie en solution à l'état de complexe. Seule une cuisson prolongée avec de la soude caustique peut précipiter le chrome. Nos dosages ont été faits par une méthode plus rapide, qui consiste à oxyder directement le chrome au moyen de persulfate et à le titrer ensuite volumétriquement par le sulfate ferreux (CHARLOT et BÉZIER, 1949, p. 396).

A fin de contrôle l'anion oxalique a été dosé par titration au permanganate, après précipitation du chrome par la soude caustique et filtration sur une couche de Hyflo Super Cel (adjuvant de filtration à base de kieselgur purifié). Cette analyse a confirmé qu'il s'agissait bien d'un trioxalatochromiate.

La détermination de l'eau de cristallisation présenta elle aussi quelques difficultés. Comme le chauffage à 100° des cristaux pulvérisés ne les amenait pas à poids constant même après plusieurs heures, il a fallu recourir à la distillation avec le xylol.

Les résultats de ces différentes analyses furent les suivants:

Eau de cristallisation	28,0 %
Magnésium	4,84%
Chrome	10,1 %
Oxalate	51,8 %
Total	94,74%

De cette table ressortent immédiatement les deux constatations suivantes:

1. le total ne fait pas 100%;
2. la formule $Mg_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$ exige pour un atome de chrome $1\frac{1}{2}$ atome de magnésium: les valeurs trouvées n'indiquent qu'un atome de Mg.

Plusieurs autres analyses ayant fourni des résultats et des totaux pratiquement identiques aux précédents, il fallut en conclure que le sel obtenu n'était pas un trioxalatochromiate de Mg seul, mais très probablement un sel double. Comme deuxième «partenaire» n'entraît en ligne de

compte qu'un métal alcalin. Une analyse qualitative systématique suivant la méthode décrite par CHARLOT (1949) révéla la présence du sodium, qui fut précipité à l'état d'acétate triple de sodium, zinc et uranyle (CHARLOT, 1949, p. 142). La formule du sel rhomboédrique s'établit donc comme suit, après calcul du nombre de molécules d'eau de cristallisation :

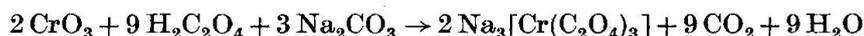


l'accord des pourcentages trouvés avec les valeurs théoriques étant assez satisfaisant :

	PM	% théor.	% trouvé
Mg	24,32	4,79	4,84
Na	22,997	4,53	4,30
Cr	52,01	10,25	10,1
3 C ₂ O ₄ ⁼	264,06	52,03	51,8
8 H ₂ O	144,128	28,40	28,0
MgNa[Cr(C₂O₄)₃] 8 H₂O	507,515	100,00	99,04

Le mode de préparation de ce sel qui finit par donner des résultats satisfaisants s'inspira d'un principe déjà suggéré par Kehrmann à ses élèves et mentionné dans leurs travaux de diplôme :

On prépara d'abord le trioxalatochromiate de sodium par addition d'acide chromique à une solution d'acide oxalique partiellement neutralisée par de la soude :



Cette solution ayant reçu un assez fort excès (environ 150% de la valeur calculée) de chlorure de magnésium, commença après deux jours déjà à déposer des cristaux rhomboédriques parfaitement formés quoique assez petits; la cristallisation se poursuivit sans apparition d'autres produits, et pratiquement jusqu'à épuisement de la solution: à la fin les eaux-mères n'avaient plus qu'une couleur brun olive.

La constitution de ces cristaux était ainsi doublement démontrée. Mais il restait encore un point à éclaircir: la préparation qui devait fournir les premiers exemplaires de ces cristaux n'avait reçu aucun sel de sodium. La présence de ce métal alcalin ne pouvait donc être imputée qu'à des impuretés des produits de départ, ou à un lavage insuffisant de l'hydroxyde de magnésium après sa précipitation de la solution sulfurique. Une analyse de l'acide oxalique, de l'acide chromique et du sulfate de magnésium n'y révéla pas de sodium. Pour vérifier la deuxième hypothèse la préparation de l'hydroxyde de magnésium a été reprise,

et son lavage poussé jusqu'à élimination des ions en solution, tant sulfuriques que sodiques. Cependant l'hydrate déposé pendant plusieurs jours, séparé autant que possible de son bain, fut redissous dans de l'acide acétique jusqu'à réaction faiblement acide au tournesol: la solution concentrée jusqu'à début de cristallisation montra une réaction du sodium faible, mais nette. La formation d'un sel double de magnésium et de sodium était ainsi expliquée.

D'autres trioxalatochromiates alcalins, ceux de potassium et d'ammonium, ont été traités comme celui de sodium par un excès de chlorure de magnésium, d'après la même méthode, sans fournir de cristaux rhomboédriques. Dans les deux cas le produit principal obtenu fut un sel violacé, faiblement pléochroïque, appartenant au groupe des substances optiquement biaxes; les cristaux s'agglomèrent en croûtes, d'où il est difficile d'isoler des individus bien formés. Ajoutons que les sels ainsi obtenus présentent un trichroïsme en teintes rappelant celles des trioxalatochromiates alcalins, et non pas le dichroïsme brun clair et bleu du sel rhomboédrique de magnésium et de sodium.

4. Etude morphologique et physique

La forme des cristaux obtenus est des plus simples: elle ne comporte que des faces de prisme $\{10\bar{1}0\}$, et des faces de rhomboèdres $\{10\bar{1}1\}$ et $\{01\bar{1}1\}$, éventuellement tronqués par $\{0001\}$. Dans leurs eaux-mères

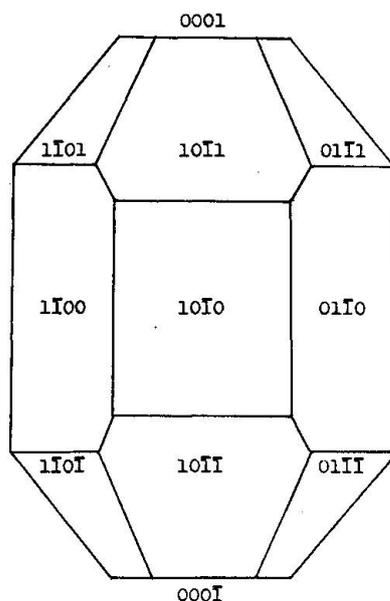


Fig. 3. Cristal projeté sur le plan $(10\bar{1}0)$.

les cristaux reposent en général sur une face de prisme; très rarement on en trouve quelques-uns posés sur une face perpendiculaire à l'axe ternaire. Par cristallisation très lente on arrive facilement à obtenir des exemplaires de plus de deux centimètres de long.

Pour la détermination de l'angle entre les normales aux faces de prisme et celles aux faces de rhomboèdres, nous avons utilisé un goniomètre de Goldschmidt, qui permet d'assurer une précision de l'ordre de la minute. L'angle trouvé est de

$$34^{\circ}8' \pm 8'$$

Cette valeur est la moyenne d'une cinquantaine de mesures. En général, les différentes faces donnent des réflexions assez nettes, parfois dédoublées. En revanche les cristaux présentent très souvent le défaut des substances solubles dans l'eau: les faces se ternissent peu à peu à l'air et donnent des réflexions très floues. Comme la troncature des rhomboèdres est très souvent différemment développée aux deux extrémités d'un même cristal, nous avons cru tout d'abord, au vu des préparations microscopiques, que le corps était hémimorphe. Et ceci d'autant plus qu'il se forme fréquemment des macles selon un plan perpendiculaire à l'axe ternaire, qui donnent également l'impression d'être des cristaux hémimorphes (fig. 4). En revanche au goniomètre nous avons constamment mesuré le même angle entre les normales aux faces du prisme et à celles des rhomboèdres.

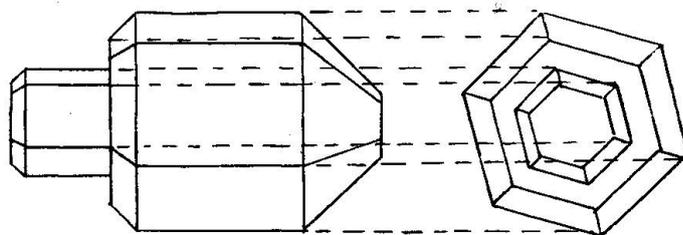


Fig. 4. Cristal maclé en projection sur (0001) et sur un plan (hki0).

L'examen des caractères optiques du trioxalatochromiate de sodium et de magnésium révéla un cristal uniaxe négatif. Les indices de réfraction, mesurés à la lumière du jour par immersion dans divers liquides réfringents, ont pour valeur:

n_g est compris entre 1,597 (bromoforme)

et 1,603 (eutectique liquide de salol:camphre:naph-
tylamine 6:4:8,2)

n_p est compris entre 1,559 (bromobenzène)
 et 1,563 (eutectique liquide de salol:camphre:naph-
 tylamine 6:4:2,4)

5. Calcul des dimensions de la cellule élémentaire

Pour la prise des roentgenogrammes les seuls axes de rotation faciles à définir expérimentalement sont:

- a) l'axe ternaire, parallèle à l'intersection mutuelle des faces $\{10\bar{1}0\}$,
- b) un axe binaire, dont la direction est fixée par réflexion d'un faisceau lumineux sur les faces $\{10\bar{1}0\}$ et $\{10\bar{1}1\}$.

Il est commode de choisir d'abord pour référence un système d'axes orthohexagonaux, d'où l'on passera aisément à l'un des systèmes hexagonal ordinaire ou rhomboédrique. Toutefois, pour désigner des rangées de points ou des directions dans le système d'axes hexagonaux, nous renoncerons à la notation à 4 indices proposée par WEBER (1925, p. 56) et adoptée par NIGGLI (1941, p. 134), et nous nous en tiendrons à une notation à 3 indices. Pour éviter toute confusion nous donnons ici le schéma de la détermination des trois indices d'une direction, à partir des 4 indices de 2 faces $(h_1 k_1 i_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 i_2 l_2)$:

$$\begin{array}{r|l} h_1 & k_1 \ l_1 \ h_1 \ k_1 \\ h_2 & k_2 \ l_2 \ h_2 \ k_2 \\ \hline k_1 \cdot l_2 & - l_1 \cdot k_2 = u \\ l_1 \cdot h_2 & - h_1 \cdot l_2 = v \\ h_1 \cdot k_2 & - k_1 \cdot h_2 = w \end{array}$$

Dans la suite nous désignerons les directions par le symbole

$$[u \ v \ w]_H$$

où l'indice H signifie que, bien que ne comprenant que 3 indices, ce symbole se rapporte au système hexagonal normal, et non ortho-hexagonal. Les deux axes de rotation désignés plus haut seront donc:

- a) $[0 \ 0 \ 1]_H$
- b) $[1 \ 0 \ 0]_H$

La détermination des paramètres atomiques s'est faite à l'aide de diagrammes de rayons X obtenus par la méthode du cristal tournant (Polanyi), enregistrés dans les deux positions définies plus haut. La caméra qui a servi à la prise de ces diagrammes est du type Seemann; le modèle appartenant à la Salle des Radiations de la Faculté des Sciences

a 31,7 mm de rayon. Nous avons utilisé une ampoule à anticathode de cuivre, et enregistré les diagrammes sur films Kodak Medical X-Ray, révélés durant 5 minutes au révélateur Gevaert 102 dur. Nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \text{pour } a & 9,78 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ \text{pour } b & 12,47 \pm 0,21 \text{ \AA} \end{aligned}$$

A partir de ces données nous avons calculé l'angle des normales aux faces $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$. Nous avons trouvé

$$34^\circ 11'$$

valeur comprise entre les limites d'erreur des mesures goniométriques $(34^\circ 8' \pm 8')$.

Le volume de la cellule primitive se trouve ainsi être de

$$1033,0 \pm 26 \text{ \AA}^3$$

De cette valeur, de la densité du corps, déterminée au pycnomètre, et du poids moléculaire, nous pouvons tirer le nombre Z de molécules contenues dans une unité de volume, Z devant naturellement être un nombre entier. La différence en pourcent entre la valeur obtenue et le nombre entier le plus voisin représente la somme des erreurs relatives commises sur la détermination de la densité et celle des paramètres atomiques. Nous avons trouvé :

$$Z = 2,015 \pm 0,05$$

La précision de cette valeur est donc de 2,5%, et la valeur elle-même diffère de 0,8% du nombre entier, ce qui peut être considéré comme très satisfaisant.

6. Diagrammes de rayons X pour la recherche du groupe spatial

La recherche du groupe spatial repose sur l'examen systématique des conditions réglant la présence ou l'absence de certaines réflexions. Cet examen se fait sur des diagrammes enregistrés au moyen de l'un des appareils désignés dans les Tables internationales de 1935 sous le nom de goniomètres à rayons X (Int. Tabellen, 1935, 2, p. 675), et dont le plus connu est celui de Weissenberg.

A la Salle des radiations de la Faculté des Sciences nous avons à notre disposition pour des études de ce genre la caméra universelle de Seemann, qui utilise la méthode dite de Schiebold-Sauter, apparentée à celle de Weissenberg. Dans cette méthode les radiations secondaires sont recueillies sur un film plan animé d'un mouvement de rotation autour

d'un axe qui est à la fois perpendiculaire au film en son centre et à l'axe de rotation du cristal au centre de celui-ci. Voici le schéma de la caméra de Seemann :

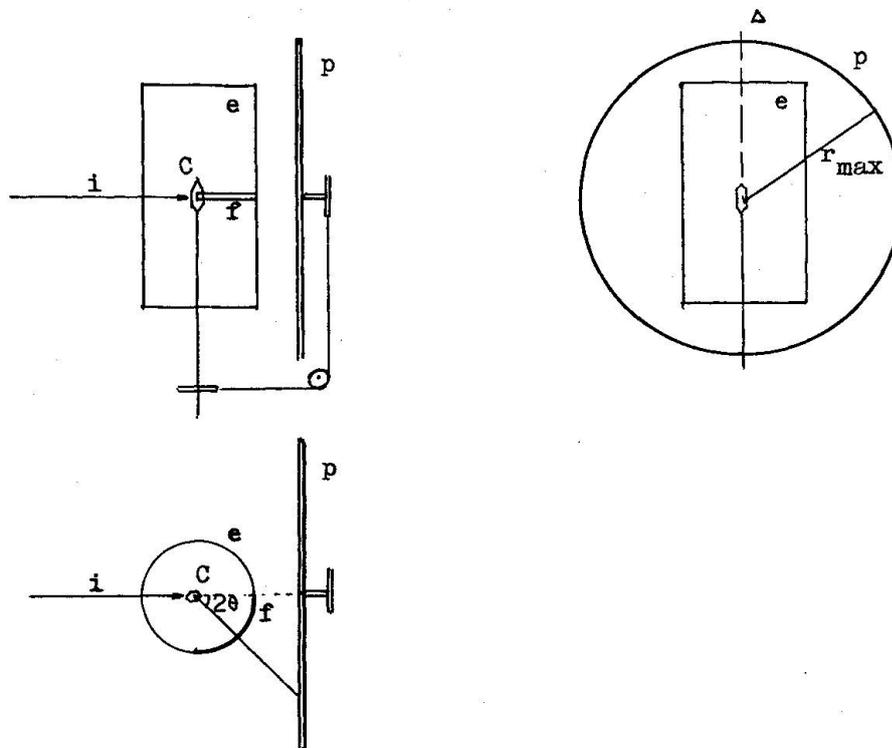


Fig. 5. Camera de Seemann.

- i = faisceau incident
- e = écran
- f = fente
- C = cristal
- p = plaque photographique ou film
- Δ = axe d'inclinaison du film
- r_{max} = rayon limitant la portion utilisable du film
- 2θ = angle entre le faisceau incident et le faisceau apparemment réfléchi

Les avantages de cette caméra sont les suivants :

1. construction et ajustement simples ;
2. diagrammes plans, de lecture et de résolution relativement aisées.

Ses inconvénients :

1. le film ne recueille que les radiations secondaires comprises dans un secteur d'ouverture notablement moindre que l'aire circulaire balayée

par les rayons réfléchis. L'ouverture de ce secteur a pour valeur environ 56° ;

2. la distance cristal-film augmente avec l'angle d'incidence égal à 2θ de la radiation réfléchie; si l'on considère que l'intensité de la radiation varie avec le carré de la distance, on voit que les taches du bord du diagramme sont beaucoup plus faibles que celles du centre, devenant même imperceptibles dans bien des cas.

C'est pour remédier à ces inconvénients que le constructeur de la caméra a imaginé d'incliner le film de 45° autour d'un axe Δ passant par son plan, parallèle à l'axe de rotation du cristal et perpendiculaire au rayon primaire, ce qui donne la disposition suivante (vue dans la direction de l'axe de révolution du cristal):

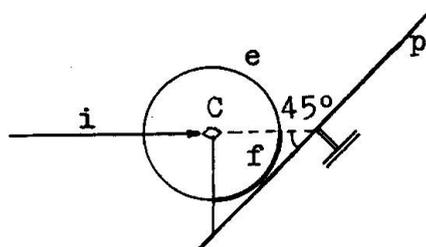
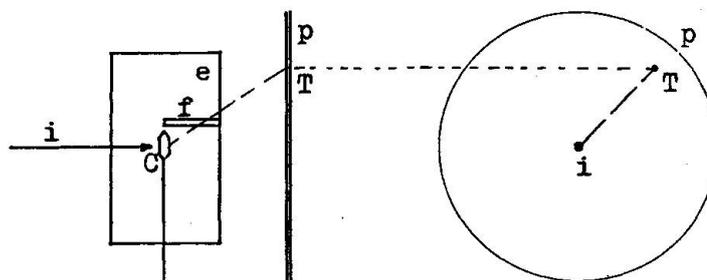


Fig. 6.

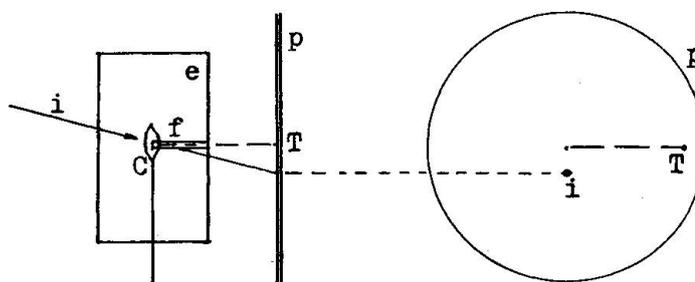
L'ouverture du secteur comprenant les radiations réfléchies utilisables devient alors plus grande: environ 92° . De plus l'amplitude des variations des distances du cristal aux points d'impact des rayons sur le film se trouve ainsi fortement réduite. Nous avons pris tous nos diagrammes dans ces conditions. Notons encore que dans cette caméra l'écran à fente n'est autre que le porte-film pour les diagrammes au cristal tournant, et que l'appareil permet ainsi de prendre simultanément des diagrammes des deux espèces.

La disposition de la caméra telle que nous venons de la décrire permet la prise de diagrammes de la couche de Polanyi d'ordre zéro. Pour la prise des diagrammes des couches d'ordre supérieur il existe deux versions de l'appareil: une première, la plus ancienne, dans laquelle le diaphragme isolant les radiations secondaires est une fente mobile pouvant coulisser le long d'un cylindre entourant l'axe de rotation du cristal; une seconde version, plus récente, où la fente occupe une place fixe dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation du cristal et passant par le centre de celui-ci. Dans ce dernier cas c'est le diaphragme d'entrée du faisceau primaire qui est incliné dans un plan méridien du cylindre lors-

qu'on veut recueillir les radiations secondaires d'une couche de Polanyi d'ordre supérieur (voir fig. 7):



Construction ancienne



Construction moderne

Fig. 7.

La description de la méthode de résolution graphique des diagrammes de Schiebold-Sauter, telle qu'elle est contenue dans les Tables internationales de 1935 (2, p. 680), a trait à des diagrammes enregistrés avec l'appareil de construction ancienne. Cette description, faisant usage d'une nomenclature d'angles assez compliquée, n'est pas facile à suivre. C'est pourquoi nous nous efforcerons de donner une description plus simple et plus claire de cette méthode graphique, en l'appliquant à nos diagrammes enregistrés avec l'appareil du nouveau type et en tenant compte de l'inclinaison du film à 45° par rapport au faisceau primaire.

Soient sur la fig. 8 C le centre du cristal (coïncidant avec le centre de la sphère d'expansion de rayon r'), O l'origine du réseau réciproque, CK, perpendiculaire à CO, l'axe de révolution du cristal que nous supposons être $[001]_H$. On prend le plan perpendiculaire à CK en O comme plan de projection. F, centre du film, se trouve sur CO à une distance $CF=d$ du centre du cristal; f est la trace du film (vertical) sur le plan de projection. Soient enfin G un point du réseau réciproque, de la couche

d'ordre zéro, k^2a^* et k^2b^* les vecteurs unités portés par les axes de coordonnées. On soumet le cristal à une rotation d'angle φ autour de l'axe vertical CK: le réseau réciproque effectue une rotation synchrones autour de l'axe vertical O; on suppose que l'angle φ soit tel que par suite de la rotation effectuée le point G du réseau réciproque vienne se placer en R sur la sphère d'expansion. La condition de réflexion apparente pour

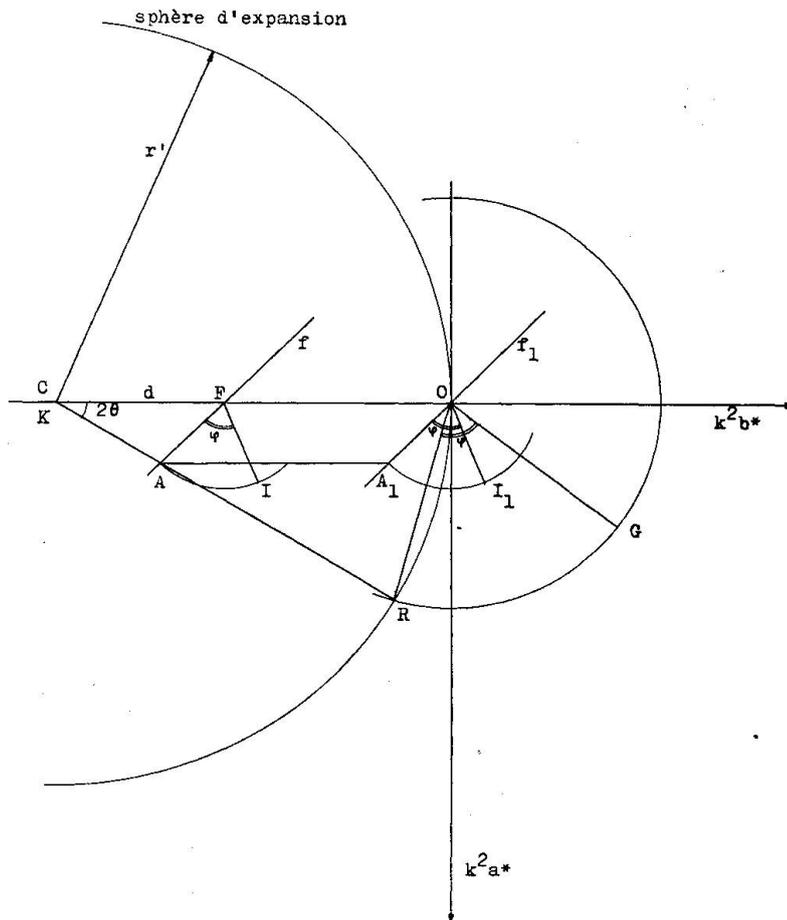


Fig. 8.

le plan correspondant à G est alors réalisée. CR est le rayon apparemment réfléchi par le plan correspondant à G: ce rayon traverse le film en A. Pendant l'enregistrement du diagramme le film ne reste pas stationnaire: il tourne autour d'un axe horizontal passant par F avec la même vitesse angulaire que le cristal; au moment donc où le film est impressionné par la radiation apparemment réfléchie CR, il s'est déplacé de sa position primitive de l'angle φ . Pour déterminer la position exacte de la tache sur le film, on rabat ce dernier autour de f comme charnière sur le plan horizontal. En prenant F comme centre et FA comme rayon, on trace

à partir de A un arc de cercle d'ouverture φ en sens inverse de la rotation du cristal. On obtient ainsi I, qui est la position sur le film rabattu de la tache correspondant à G.

Pour le déchiffrement du diagramme on effectue l'opération inverse, c'est à dire qu'en partant de I on restitue G. Pour simplifier la construction nous avons déplacé le film, rabattu sur le plan du dessin, parallèlement à lui-même dans la direction CO jusqu'à ce que son centre coïncide avec O, centre du réseau réciproque. On obtient ainsi comme nouvelle origine de la rotation du film l'horizontale f_1 , parallèle à l'horizontale f; la tache du film se trouvera maintenant en I_1 . Avec O comme centre et OI_1 comme rayon on trace un arc de cercle de I_1 à f_1 . Par le point d'intersection A_1 de cet arc avec f_1 on mène une parallèle à CO (direction de déplacement du film) jusqu'à f, ce qui donne le point A. On joint alors ce dernier à C et prolonge la ligne droite ainsi obtenue jusqu'à son intersection avec la sphère d'expansion, en R. Sur la circonférence de centre O et de rayon OR on reporte à partir de OR un arc de même mesure que A_1I_1 . Le point trouvé G représente le point du réseau réciproque correspondant à I_1 . Le déplacement du film tel que nous l'avons effectué pour réaliser cette construction offre l'avantage de simplifier le report des angles du film au dessin du réseau réciproque.

Pour la résolution des diagrammes des couches de Polanyi d'ordre supérieur la construction est la suivante (fig. 9):

Soient C le centre du cristal et f la trace du film sur le plan horizontal de projection. L'origine du réseau réciproque vient se placer en S, point d'intersection de la sphère d'expansion et du prolongement du faisceau primaire de rayons X. En vertu du principe du retour inverse de la lumière, la couche correspondant aux réflexions apparentes contenues dans le plan du dessin est la couche d'ordre n si l'on donne au faisceau primaire de rayons X une inclinaison ν par rapport à l'axe de rotation du cristal, exprimée par la relation

$$\operatorname{tg} \nu = \frac{r_t}{d_n}$$

où d_n est la distance entre la ligne d'ordre n et la ligne médiane sur le diagramme de Polayi pris dans la caméra de rayon r_t . La résolution de ces diagrammes se fait d'une manière identique à celle utilisée pour les diagrammes de la couche d'ordre zéro, avec cette seule différence que l'axe de rotation du réseau réciproque passe non plus par O, mais par S (voir fig. 9). On rabat le plan du film autour de f' comme charnière, puis le déplace parallèlement à lui-même dans la direction CO jusqu'à

ce que son centre vienne en S' . Un cercle de centre S' et de rayon $S'I$ rencontre la ligne f_1' en A_1 ; par ce point on mène une parallèle à CO (direction de déplacement du film) jusqu'à f' , ce qui donne le point A' . On joint alors ce dernier à C' et prolonge la droite ainsi obtenue jusqu'à son intersection avec la sphère d'expansion, en R' . Sur une nouvelle circonférence de centre S' et de rayon $S'R'$, on reporte à partir de R' un arc de même angle au centre que A_1I ; cet arc aboutit au point G' , projection horizontale du point du réseau réciproque correspondant à la tache I du film.

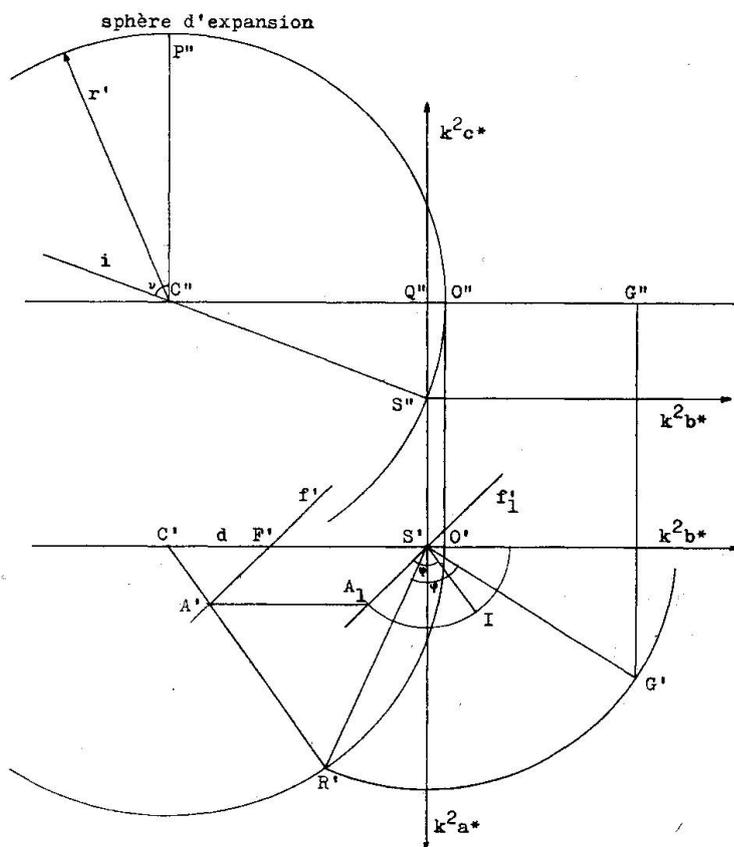


Fig. 9.

7. Détermination du groupe spatial

Pour cette partie de notre travail nous avons suivi la méthode indiquée dans les Tables internationales de 1952, beaucoup plus explicites à ce point de vue que celles de 1935.

Selon cette méthode la première étape de la détermination du groupe spatial est la recherche du type de réseau correspondant à la

cellule élémentaire déduite des mesures goniométriques et de l'examen des diagrammes de Laue. Pour cela il n'est pas nécessaire que le système cristallin soit déjà fixé: ainsi dans notre cas nous avons pu laisser ouverte la question de l'appartenance au système hexagonal ou rhomboédrique, et pour des raisons pratiques exposées en p. 10 à propos de l'enregistrement des diagrammes de cristal tournant, nous avons choisi une cellule élémentaire hexagonale (Int. Tables, 1952, 1, p. 53).

La suite de cette détermination se fait à l'aide de diagrammes enregistrant la présence ou l'absence systématiques de certaines réflexions. Pour cela nous avons pris des diagrammes de Schiebold-Sauter dans les directions $[001]_H$ et $[100]_H$ déjà utilisées lors de la prise des diagrammes de Polanyi.

La détermination du type de réseau se fait par examen de la présence ou de l'absence des réflexions d'ordre général (hkl) , c'est à dire des conditions qui rendent possibles ces réflexions. Les possibilités qui se présentaient étaient les suivantes:

1. hkl présent seulement pour $h - k + l = 3n$
2. hkl présent seulement pour $h - k = 3n$
3. hkl présent pour toutes valeurs de h, k et l ,

ce qui correspond aux 3 réseaux suivants:

1. réseau rhomboédrique
2. réseau hexagonal dont la cellule élémentaire est de grandeur triple de celle du réseau hexagonal primitif
3. réseau hexagonal primitif.

L'examen de nos diagrammes nous a permis de conclure à la présence du 3e réseau, c'est à dire du réseau hexagonal primitif.

La seconde étape de cette étude comprenait la détermination du groupe de Laue, c'est à dire de l'un des 11 groupes de symétrie discernables par les diagrammes de rayons X, autrement dit sans tenir compte de l'hémimorphie. L'examen des diagrammes de Laue pris par irradiation du cristal dans les directions des normales aux faces $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}0\}$ montre dans le premier cas un axe d'ordre 3 à l'intersection de 3 plans de symétrie, dans l'autre 2 miroirs perpendiculaires; il en résulte que notre cristal appartient au groupe de Laue $\bar{3}m$, qui comprend les groupes de points $\bar{3}m$, $3m$ et 32 .

Ensuite il s'agissait de déterminer la présence éventuelle d'éléments de symétrie de translation tels que plans de symétrie avec glissement et axes hélicoïdaux. Pour cela il faut examiner les conditions de présence

de certaines réflexions spéciales, dans notre cas (système hexagonal ou système rhomboédrique ramené à des axes hexagonaux) des réflexions $(h h \bar{2}h 1)$ et $(h \bar{h} 0 1)$ (Int. Tables, 1952, I, p. 54). Malheureusement les réflexions $(h h \bar{2}h 1)$ n'étaient pas accessibles sur les diagrammes dont nous disposions: sur le diagramme pris dans la direction perpendiculaire à l'axe principal n'apparaissaient que les taches $(0 0 0 1)$ pour lesquelles l est pair, et nous ne pouvions pas nous contenter de cette seule constatation. A cause de la difficulté de centrer le cristal avec $[2 1 0]_H$ comme axe de rotation, les faces adéquates faisant défaut, nous avons dû renoncer à prendre un diagramme dans cette direction, ce qui eût été la solution idéale; en revanche nous avons pris un diagramme avec $[1 0 0]_H$ comme axe de rotation, mais atteignant la couche d'ordre 2 dans le réseau réciproque. La couche d'ordre 1 n'entraîne pas en ligne de compte, car les réflexions n'y ont lieu que pour h pair.

Dans ce diagramme de la couche du 2e ordre les interférences $(h h \bar{2}h 1)$ n'apparaissent que pour $l = 2n$. Ceci indique la présence d'un plan de symétrie avec glissement, perpendiculaire à la direction $[2 1 0]_H$, et dont la composante de glissement est $c/2$: on le désigne par le symbole c .

Les taches $(h \bar{h} 0 1)$ apparaissent, elles, pour toutes les valeurs de l . Il n'y a donc pas de plan de symétrie comportant un glissement et qui soit perpendiculaire à la direction $[1 0 0]_H$.

Ces différentes données obtenues, on les rassemble, toujours suivant la méthode anglaise (Int. Tables, 1952, I, p. 347), en un symbole dit de diffraction. Celui-ci comprend: d'abord l'indication du groupe de Laue, puis celle des éléments de symétrie directement décelés par les diagrammes de rayons X (type de réseau et éléments de symétrie de translation). On a dans le cas présent:

Groupe de Laue	$\bar{3} m$
Type de réseau	P
Eléments de symétrie:	
direction $[0 0 1]_H$	$\bar{3}$ ou 3
direction $[1 0 0]_H$	1 = miroir ordinaire
direction $[2 1 0]_H$	c = miroir avec glissement

ce qui donne pour symbole de diffraction:

$$\bar{3} m P \cdot 1 c$$

où le point (\cdot) désigne l'élément de symétrie qui n'est pas encore déterminé, et qui le sera dès que le choix sera fait entre les deux groupes spatiaux qui restent possibles et qui sont:

$P\bar{3}1c$ et $P31c$

Le premier appartient à la classe holoèdre, et l'autre à la classe hémimorphe. Le seul élément de symétrie qui ne leur est pas commun est un plan perpendiculaire à l'axe principal, qui n'est pas décelable dans les diagrammes de rayons X. La discrimination doit alors se faire par d'autres moyens.

Pour résoudre ce problème, nous ferons tout d'abord remarquer que, parmi les nombreux cristaux que nous avons examinés au goniomètre, nous n'avons jamais rencontré de formes hémimorphes. Ensuite rappelons que la constitution de l'anion trioxalatochromiate est connue. Elle représente (voir p. 3) un octaèdre aplati entre deux faces parallèles, et présente la symétrie 32 . Nous avons alors consulté dans les Tables internationales de 1935 la table des symétries ponctuelles (Int. Tabellen, 1935, I, p. 408), qui indique si une symétrie donnée d'un groupement d'atomes peut se trouver ou non dans un groupe spatial de symétrie également donnée et, si oui, dans quelles positions. Or nous avons pu constater qu'un groupement de symétrie 32 peut se trouver dans le groupe spatial $P\bar{3}1c$, holoèdre, et même dans trois positions différentes, mais pas dans le groupe hémimorphe $P31c$.

Enfin, pour plus de sûreté, nous avons eu encore recours à une expérience de pyroélectricité, pour essayer de mettre en évidence la dissymétrie de charge électrique qui se produit dans les cristaux hémimorphes soumis à des variations de température. Dans cette expérience nous avons comparé le comportement du cristal de trioxalatochromiate de sodium et de magnésium à celui d'un autre cristal connu comme hémimorphe, la tourmaline. Selon la méthode de Kundt les deux cristaux ont été saupoudrés, pendant leur refroidissement, d'un mélange de soufre et de minium. La tourmaline se recouvrit à une extrémité d'un dépôt rouge, et à l'autre d'un dépôt jaune. Le trioxalatochromiate, en revanche, ne montra aucune dissymétrie.

Nous fondant sur le résultat de cette expérience et sur les considérations d'ordre structural exposées plus haut, nous attribuons les cristaux considérés au groupe spatial holoèdre

$$P\bar{3}1c$$

ou selon l'ancienne notation: D_{3d}^2

Avec les moyens dont nous disposons, il ne nous est pas possible de pousser plus loin la détermination de la structure. Tout au plus pouvons-nous indiquer que les atomes de chrome (centre des anions trioxalatochromiques) se trouvent à l'une des positions suivantes:

$$a: 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$$

$$c: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$$

$$d: \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$$

Pour pénétrer plus loin dans la résolution du problème, il faut faire appel à la mesure des intensités des taches sur les diagrammes et au calcul de la densité électronique aux divers points de la cellule. Malheureusement le Laboratoire de Cristallographie n'est pas encore outillé pour de telles recherches.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le lecteur trouvera les détails expérimentaux de la préparation du trioxalatochromiate de sodium et de magnésium, ainsi que des indications précises sur l'analyse de ce sel complexe dans deux exemplaires dactylographiés du texte complet de la présente dissertation déposés à l'Université de Lausanne.

I. Calcul de la cellule élémentaire

Disposition des axes de coordonnées:

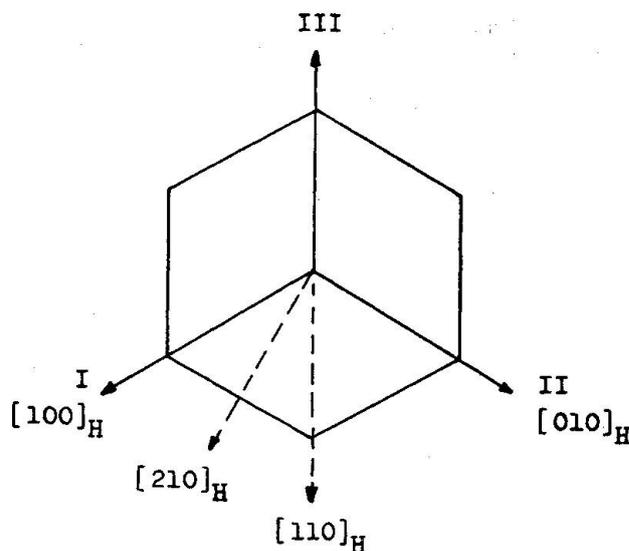


Fig. 10.

Calcul de a_0

Diagramme No 394: Cristal tournant autour de $[110]_H$
Anticathode de cuivre, foyer étroit
Filtre de nickel

Tension secondaire 45 kV
 Intensité secondaire 20 mA
 Longueur d'onde émise 1,539 Å
 Durée de pose 9 h

Ligne No:	4	3	2	1	1	2	3	4
d_n :	25,50	16,90	10,55	5,04	5,07	10,56	17,05	25,60
a_0 :	9,82	9,82	9,75	9,80	9,75	9,74	9,75	9,80

Moyenne $9,78 \pm 0,04$ Å

Calcul de c_0

Diagramme No 369: Cristal tournant autour de l'axe $[001]_H$
 Anticathode de cuivre, foyer étroit
 Filtre de nickel
 Tension secondaire 45 kV
 Intensité secondaire 20 mA
 Longueur d'onde émise 1,539 Å
 Durée de pose 4 h

Ligne No:	4	3	2	1	1	2	3	4
d_n :	18,02	12,66	8,03	3,91	3,94	8,07	12,59	17,85
c_0 :	12,46	12,45	12,27	12,59	12,46	12,47	12,51	12,52

Moyenne $12,47 \pm 0,21$ Å

Volume de la maille élémentaire

$$V = a^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot c$$

Dans la disposition des axes choisie (voir fig. 10, p. 21):

$$a = a_0$$

$$c = c_0$$

$$V = 9,78^2 \cdot 0,866 \cdot 12,47 = 1033,0 \text{ Å}^3$$

Précision du calcul:

$$\text{Erreur relative } \epsilon_a \text{ sur } a: \frac{0,04}{9,78} = 0,41\%$$

$$\text{Erreur relative } \epsilon_c \text{ sur } c: \frac{0,21}{12,47} = 1,68\%$$

$$\text{Erreur relative sur } V: \epsilon_V = 2\epsilon_a + \epsilon_c = 2,50\%$$

Donc la valeur du volume de la maille élémentaire est de

$$V = 1033,0 \pm 26 \text{ Å}^3$$

Nombre Z de molécules par maille élémentaire

$$Z = \frac{d \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot V \cdot 10^{-24}}{PM} = \frac{d \cdot 0,606 \cdot V}{PM}$$

$$Z = \frac{1,634 \cdot 0,606 \cdot 1033}{507,515} = 2,015$$

autrement dit

$$Z = 2$$

L'erreur relative est pratiquement identique à celle de V, la densité d étant connue à moins de 1^o/₀₀ près.

2. Détermination du groupe spatial

Diagrammes de Schiebold-Sauter: Anticathode de cuivre, foyer étroit
 Filtre de nickel
 Tension secondaire 45 kV
 Intensité secondaire 20 mA
 Durée de pose 9 h
 Film incliné de 45° sur le faisceau primaire

No 392: rotation autour de l'axe principal [001]_H

No 395: rotation autour de l'axe [100]_H

No 401: rotation autour de l'axe [100]_H, couche du 2e ordre.

Examen des taches (h k i l). Diagramme No 401

(h k i l)	h-k	h-k+1	(h k i l)	h-k	h-k+1
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{4}$	4	0	6 $\bar{4}$ $\bar{2}$ $\bar{2}$	10	8
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{3}$	4	1	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ $\bar{4}$	$\bar{4}$	$\bar{8}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{2}$	4	2	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ $\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{7}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{1}$	4	3	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ $\bar{2}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	4	4	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ 0	$\bar{4}$	$\bar{4}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	4	5	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ 2	$\bar{4}$	$\bar{2}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2	4	6	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ 3	$\bar{4}$	$\bar{1}$
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 3	4	7	$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$ 4	$\bar{4}$	0
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 4	4	8	$\bar{3}$ $\bar{5}$ $\bar{2}$ 2	$\bar{8}$	$\bar{6}$
5 $\bar{3}$ $\bar{2}$ $\bar{2}$	8	6	4 6 $\bar{2}$ 2	$\bar{10}$	$\bar{8}$

Examen des taches (h h $\bar{2}$ h l). Diagramme No 401

(h h $\bar{2}$ h l)	l	(h h $\bar{2}$ h l)	l	(h h $\bar{2}$ h l)	l
1 1 $\bar{2}$ 2	2n	1 1 $\bar{2}$ $\bar{2}$	2n	$\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 0	2n
1 1 $\bar{2}$ 4	2n	1 1 $\bar{2}$ $\bar{4}$	2n	$\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 2	2n
1 1 $\bar{2}$ 6	2n	1 1 $\bar{2}$ $\bar{6}$	2n	$\bar{2}$ 4 $\bar{2}$ 4	2n

$(h\ h\ \bar{2}h\ 1)$	1	$(h\ h\ \bar{2}h\ 1)$	1	$(h\ h\ \bar{2}h\ 1)$	1
$\bar{2}\ 4\ \bar{2}\ 6$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ 0$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ \bar{2}$	2n
$\bar{2}\ 4\ \bar{2}\ \bar{2}$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ 2$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ \bar{4}$	2n
$\bar{2}\ 4\ \bar{2}\ \bar{4}$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ 4$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ \bar{6}$	2n
$\bar{2}\ 4\ \bar{2}\ \bar{6}$	2n	$4\ \bar{2}\ \bar{2}\ 6$	2n		

Examen des taches $(h\ h\ 0\ 1)$. Diagramme No 395

$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1	$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1	$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1
$1\ \bar{1}\ 0\ \bar{3}$	$\bar{3}$	$2\ \bar{2}\ 0\ 0$	0	$\bar{1}\ 1\ 0\ 3$	3
$1\ \bar{1}\ 0\ \bar{2}$	$\bar{2}$	$2\ \bar{2}\ 0\ 1$	1	$\bar{2}\ 2\ 0\ \bar{4}$	$\bar{4}$
$1\ \bar{1}\ 0\ 1$	$\bar{1}$	$2\ \bar{2}\ 0\ 2$	2	$\bar{2}\ 2\ 0\ \bar{3}$	$\bar{3}$
$1\ \bar{1}\ 0\ 1$	1	$2\ \bar{2}\ 0\ 3$	3	$\bar{2}\ 2\ 0\ \bar{2}$	$\bar{2}$
$1\ \bar{1}\ 0\ 2$	2	$2\ \bar{2}\ 0\ 4$	4	$\bar{2}\ 2\ 0\ \bar{1}$	$\bar{1}$
$1\ \bar{1}\ 0\ 3$	3	$\bar{1}\ 1\ 0\ \bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{2}\ 2\ 0\ 0$	0
$2\ \bar{2}\ 0\ \bar{4}$	$\bar{4}$	$\bar{1}\ 1\ 0\ \bar{2}$	$\bar{2}$	$\bar{2}\ 2\ 0\ 1$	1
$2\ \bar{2}\ 0\ \bar{3}$	$\bar{3}$	$\bar{1}\ 1\ 0\ \bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{2}\ 2\ 0\ 2$	2
$2\ \bar{2}\ 0\ \bar{2}$	$\bar{2}$	$\bar{1}\ 1\ 0\ 1$	1	$\bar{2}\ 2\ 0\ 3$	3
$2\ \bar{2}\ 0\ \bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}\ 1\ 0\ 2$	2	$\bar{2}\ 2\ 0\ 4$	4

Diagramme No 401

$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1	$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1	$(h\ \bar{h}\ 0\ 1)$	1
$2\ 0\ \bar{2}\ \bar{4}$	$\bar{4}$	$2\ 0\ \bar{2}\ 2$	2	$0\ 2\ \bar{2}\ \bar{1}$	$\bar{1}$
$2\ 0\ \bar{2}\ \bar{3}$	$\bar{3}$	$2\ 0\ \bar{2}\ 3$	3	$0\ 2\ \bar{2}\ 0$	0
$2\ 0\ \bar{2}\ \bar{2}$	$\bar{2}$	$2\ 0\ \bar{2}\ 4$	4	$0\ 2\ \bar{2}\ 1$	1
$2\ 0\ \bar{2}\ \bar{1}$	$\bar{1}$	$0\ 2\ \bar{2}\ \bar{4}$	$\bar{4}$	$0\ 2\ \bar{2}\ 2$	2
$2\ 0\ \bar{2}\ 0$	0	$0\ 2\ \bar{2}\ \bar{3}$	$\bar{3}$	$0\ 2\ \bar{2}\ 3$	3
$2\ 0\ \bar{2}\ 1$	1	$0\ 2\ \bar{2}\ \bar{2}$	$\bar{2}$	$0\ 2\ \bar{2}\ 4$	4

Résumé

1° Nous avons réussi à mettre au point la méthode de préparation du trioxalatochromiate de sodium et de magnésium.

2° Sa composition, exprimée par la formule



a été établie par une méthode analytique comportant principalement des dosages volumétriques, et applicable aux trioxalatochromiates en général.

3° Le trioxalatochromiate de sodium et de magnésium appartient à la classe holoèdre du système rhomboédrique. Ses indices de réfraction sont

n_g compris entre 1,597 et 1,603

n_p compris entre 1,559 et 1,563

et son signe optique est négatif.

4° La méthode graphique de résolution des diagrammes de Schiebold et Sauter, décrite dans les Tables internationales de 1935, a été adaptée aux diagrammes pris sur la caméra universelle de Seemann utilisée au Laboratoire de cristallographie.

5° Le groupe spatial auquel appartient le trioxalatochromiate de sodium et de magnésium est

$P\bar{3}1c$.

Bibliographie

- BERLIN (1845): Berz. Jahrb. **24**, 244.
BILTZ, H. et BILTZ, W. (1940): Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig.
CHARLOT, G. (1949): Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative, Paris.
CHARLOT, G. et BÉZIER, D. (1949): Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Paris.
CROFT, H. (1842): Phil. Mag. **21**, 197.
— (1844): Berz. Jahrb. **23**, 234.
Int. Tabellen (1935): Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 2 vol., Berlin.
Int. Tables (1952): International Tables for X-Ray Crystallography, 3 vol., Birmingham.
KEHRMANN, F. et PICKERSGILL, N. (1893): Z. anorg. Chem. **4**, 133.
MITSCHERLICH, A. et GRAHAM, TH. (1838): Ann. **29**, 2.
VAN NIEKERK, J. N. et SCHOENING, F. R. (1952): Acta Cryst. **5**, 196.
NIGGLI, P. (1941): Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3^e éd., Berlin.
SURBER, H. (1915): Stereo-Isomerie bei Dioxalo-Chromiaten, Diss. Zürich.
WEBER, L. (1925): Bull. suisse de Min. et Pétr. **5**, 1.
WERNER, A. (1912): Ber. **45**, 3061.
WERNER, E. A. (1887): Soc. **51**, 383, Chem. News **56**.
— (1888): Soc. **53**, 404, 602, Chem. News **57**, 277.