

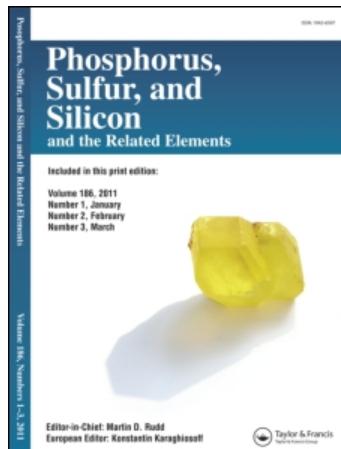
This article was downloaded by:

On: 27 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Tripotassium Trichrome (III) Tetraphosphate $K_3Cr_3(PO_4)_4$: Synthèse, Étude Structurale, Caractérisation et Conductivité Ionique

S. Kouass^a; H. Boughzala^a

^a Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie

To cite this Article Kouass, S. and Boughzala, H.(2006) 'Tripotassium Trichrome (III) Tetraphosphate $K_3Cr_3(PO_4)_4$: Synthèse, Étude Structurale, Caractérisation et Conductivité Ionique', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181: 11, 2641 – 2652

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500600862951

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500600862951>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Tripotassium Trichrome (III) Tetraphosphate $K_3Cr_3(PO_4)_4$: Synthèse, Étude Structurale, Caractérisation et Conductivité Ionique

S. Kouass

H. Boughzala

Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisie

The potassium chromium (III) phosphate $K_3Cr_3(PO_4)_4$ is prepared by a solid state reaction at 1173 K from a mixture of K_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, and $(NH_4)Cr_2O_7$. It is structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. It crystallizes in the $Cmca$ (n^64) space group with $a = 10.524(4)$ Å, $b = 20.466(6)$ Å, $c = 6.374(2)$ Å, $V = 1372.9(8)$ Å³, $Z = 4$, $R(F^2) = 0.0452$, and $Rw(F^2) = 0.1184$ for 790 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The structure consists of CrO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra sharing corners and edges to form a two-dimensional framework. The K^+ cations are located in the interlayer space. Conductivity measurement leads to $\sigma = 47.32 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1}$ at 729 K. $K_3Cr_3(PO_4)_4$ is a better ionic conductor than $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ at the same temperature.

Keywords Conductivity; phosphate; single crystal; structure

INTRODUCTION

La caractérisation et l'étude structurale de nouveaux matériaux dont les charpentes anioniques sont formées d'un assemblage d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres XO_4 partageant des sommets et/ou des arêtes délimitant des espaces lacunaires, des tunnels ou des cages communiquant par l'intermédiaire de fenêtres où logent les cations, présentent un intérêt potentiel pour leurs applications dans plusieurs domaines: conducteurs ioniques, échangeurs d'ions, catalyse. Le champ d'investigations des composés de formulation $A_3^I M_3^{III} (XO_4)_4$ (A = alcalin; M^{III} = métal de transition; X = P, As) est quasiment vierge. En effet, d'après nos recherches trois composés appartenant à cette famille ont été étudiés $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O^1$, $K_3Cr_3(AsO_4)_4^2$ et $K_3Fe_3(AsO_4)_4$.³

Received November 3, 2005; accepted May 26, 2006.

Address correspondence to Habib Boughzala, Institut Préparatoire aux Etudes Ingénieur Nabeul, Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Mrezga, Nabeul 8000, Tunisie. E-mail: habib.boughzala@ipein.rnu.tn

Au cours de notre investigation du système $K_2O-Cr_2O_3-P_2O_5$, nous avons réussi à isoler la phase $K_3Cr_3(PO_4)_4$ identifiée par diffraction X sur monocristal. Son étude structurale révèle beaucoup de ressemblances avec $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ et une isotypie avec $K_3Cr_3(AsO_4)_4$. Le mode de préparation et l'étude physico-chimique de ce nouveau composé fait l'objet de cet article.

ETUDE EXPÉRIMENTALE

Synthèses

En utilisant la méthode adoptée par V. H. Schwarz et L. Schmidt,⁴ les cristaux du composé ont été préparés à partir d'un mélange de K_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$ et $(NH_4)_2Cr_2O_7$ dans les proportions molaires respectives $K/Cr/P = 3/3/4$.

Les réactifs finement broyés, sont placés dans des nacelles d'alumine. Le mélange est porté à 673 K pendant quatre heures en vue de la décomposition du sel d'ammonium et des carbonates. La température est ensuite élevée à 1173 K pendant 4 jours. Le produit est ensuite ramené à la température ambiante puis lavé avec de l'eau chaude. Des cristaux de $K_3Cr_3(PO_4)_4$, de couleur verte et de grosse taille sont obtenus dans le mélange réactionnel.

Détermination de la Structure

Le cristal utilisé est de couleur vert foncé, de forme hexagonale. Les Figures 1a et 1b montrent ses dimensions en mm, l'orientation des axes cristallographiques par rapport à ses arêtes et ses faces ainsi que

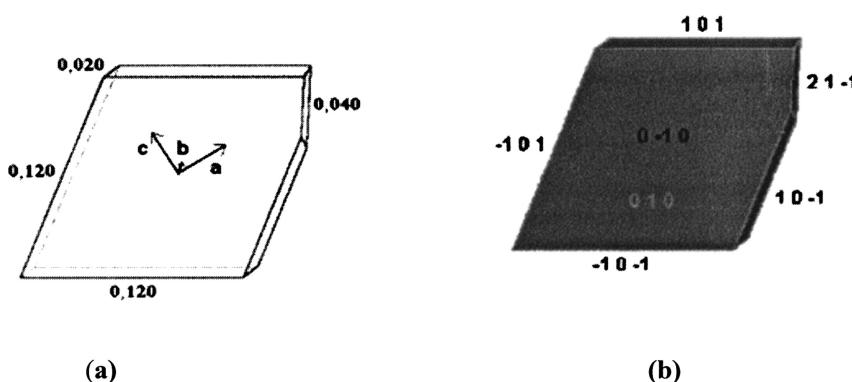


FIGURE 1 (a) Dimensions du cristal en mm; (b) Indexation des faces du cristal.

TABLEAU I Conditions de la Collecte, Données Cristallographiques et Résultats de l’Affinement de la Structure du Composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$

Formule	$K_3Cr_3(PO_4)_4$
Masse molaire	653.18 g mol ⁻¹
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, Cmca (N°64)
Paramètres de la maille	$a = 10.524(4)$ Å, $b = 20.466(6)$ Å, $c = 6.374(2)$ Å
Volume, Z	1372.9(8) Å ³ , 4
Densité calculée	3.16 g cm ⁻³
Coefficient d'absorption	$\mu = 3.802$ mm ⁻¹
Dimensions du cristal	0,12 × 0,12 × 0,02 mm
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Longueur d'onde	Molybdène $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Mode de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage	1 + 0.35 tg θ ^o
Domaine de la collecte	$3.77 \leq \theta \leq 26.95^{\circ}$ ($0 \leq h \leq 13$; $0 \leq k \leq 26$; $-5 \leq l \leq 8$)
Réflexions mesurées	1391
Réflexions indépendantes	790 [$R_{\text{int}} = 0.0546$]
Facteurs de confiance	$R_l = 0.0452/wR_2(F^2) = 0.1184$
Nombre de données/paramètres	790/92
S	1.204
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	0.927/ - 1.012 e Å ⁻³
$(\Delta\rho/\rho)_{\text{max}}$	0.008

leur indexation. La collecte des intensités diffractées a été effectuée au moyen d'un diffractomètre à 4 cercles de type Enraf-Nonius CAD4 utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène $\lambda(\text{Mo-}K\alpha) = 0.71069$ Å. Les conditions de la collecte des intensités ainsi que les données radio cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau I. Une correction d'absorption empirique par Ψ -scan⁵ a été faite. Les extinctions systématiques observées conduisent au groupe d'espace Cmca (N°64).

Les paramètres de la maille obtenus sont très proches de ceux du composé $K_3Cr_3(AsO_4)_4$. La structure a été donc résolue par isotypie en affinant en premier lieu les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique de deux atomes de chrome et en remplaçant les tables de diffusion des atomes d'arsenic par ceux du phosphore. Les positions des atomes d'oxygène sont adoptées en ignorant les cations potassium. L'examen simultané des séries de Fourier différence et des distances Cr–O d'une part et P–O d'autre part a permis de localiser les pics attribuables aux cations manquants. A ce stade, deux des atomes de potassium ont été localisés, les facteurs de fiabilité sont $R = 0.1052$ et $R_w = 0.2631$. Les valeurs des facteurs d'agitations thermiques anormalement élevés des atomes de potassium nous ont incité à affiner leur taux d'occupation. Non seulement ces taux se stabilisent à des valeurs

TABLEAU II Coordonnées Atomiques Réduites et Coefficients d'Agitation Thermique $U_{\text{éq}}$ des Atomes de la Structure du Composé $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Atome	X	Y	Z	$U_{\text{éq}}^1$ (\AA^2)	Occupation
Cr1	0	0	0	0.0108(4)	1
Cr2	1/4	0.08740(5)	1/4	0.0117(3)	1
P1	0	0.15462(9)	0.0848(3)	0.0151(4)	1
P2	1/4	-0.04503(8)	1/4	0.0105(4)	1
K1	0	0.3377(2)	0.0865(5)	0.025(2)	0.51(2)
K2	0.1907(9)	0.2820(4)	0.129(2)	0.043(3)	0.26(2)
K3	1/4	1/4	0	0.29(5)	0.13(2)
K4	0	0.41(2)	0.06(2)	0.4(2)	0.10(2)
O1	0.1187(3)	0.1532(2)	0.2288(6)	0.0187(8)	1
O2	0	0.2141(2)	-0.0522(9)	0.025(2)	1
O3	0	0.0926(2)	-0.0547(8)	0.015(1)	1
O4	0.1402(3)	0.0068(2)	0.2114(5)	0.0116(7)	1
O5	0.2212(3)	-0.0871(2)	0.4395(5)	0.0135(7)	1

$$U_{\text{éq}}^{(1)} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{IJ} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

nettement inférieures à 1 mais les facteurs de fiabilité convergent vers $R = 0.0612$ et $R_w = 0.1342$. L'affinement final des paramètres atomiques en agitation thermique anisotrope a ramené ces facteurs à $R = 0.0452$ et $R_w = 0.1184$.

Les coordonnées atomiques réduites et les coefficients d'agitation thermique $U_{\text{éq}}$ sont regroupés dans le Tableau II. Le Tableau III donne les principales distances inter-atomiques ainsi que les principaux angles de liaisons.

Mesures de la Conductivité

L'échantillon étudié se présente sous forme d'une pastille (d'épaisseur 1 mm et de diamètre 13 mm), obtenue à partir d'une poudre cristallisée comprimée sous une pression de 15 tonnes, puis soumis à un recuit à 873 K pendant une journée.

Les mesures ont été effectuées entre 573 et 829 K avec des pas de 20 à 36 K et avec un balayage de fréquence allant de 10 Hz à 13 MHz.

RESULTATS ET DISCUSSION

Description de la Structure

$\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ a une structure bidimensionnelle, constituée d'un assemblage mixte d'octaèdres CrO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant des

sommets et des arêtes. Les cations K^+ assurant la cohésion de l'édifice cristallin logent dans l'espace inter couche.

L'unité asymétrique est constituée de deux octaédres CrO_6 et deux tétraèdres PO_4 . Les polyèdres du couple Cr_2O_6 et P_2O_4 partagent une arête, tandis que ceux du couple Cr_1O_6 et P_1O_4 mettent en commun le sommet O3. Ces deux couples sont reliés par deux sommets oxygène: O4 et O1. Cet assemblage forme donc un cycle non régulier à six sommets contenant deux ponts P—O—Cr et un troisième Cr—O—Cr (Figure 2).

Ces unités sont liées les unes aux autres au moyen de ponts mixtes Cr—O—P pour former des couches parallèles à (010) (Figure 3), de côtes

TABLEAU III Les Principales Distances Inter-Atomiques (Å) et Angles de Liaisons (°)

P1	O2	O3	O1	O1(a)		
O2	1.499 (5)	2.487 (7)	2.515 (6)	2.515 (6)		
O3	109.3 (3)	1.550 (5)	2.525 (6)	2.525 (6)		
O1	111.1 (2)	108.90 (2)	1.551 (3)	2.502 (7)		
O1 (a)	111.1 (2)	108.90 (2)	107.4 (3)	1.551 (3)		
$<P1-O> = 1.537 (5) \text{ \AA}$						
P2	O5 (b)	O5	O4 (b)	O4		
O5 (b)	1.513 (3)	2.493 (6)	2.556 (4)	2.596 (5)		
O5	110.7 (3)	1.513 (3)	2.596 (5)	2.556 (4)		
O4 (b)	111.0 (2)	113.7 (2)	1.587 (3)	2.359 (6)		
O4	113.7 (2)	111.0 (2)	90.2 (2)	1.587 (3)		
$<P2-O> = 1.550 (3) \text{ \AA}$						
Cr1	O3 (c)	O3	O4 (c)	O4	O4 (a)	O4 (d)
O3 (c)	1.927 (5)	3.86 (1)	2.856 (5)	2.705 (5)	2.705 (5)	2.856 (5)
O3	180.0	1.927 (5)	2.705 (5)	2.856 (5)	2.856 (5)	2.705 (5)
O4 (c)	93.1 (2)	86.9 (2)	2.003 (3)	4.008 (6)	2.708 (6)	2.955 (6)
O4	86.9 (2)	93.1 (2)	180.0	2.003 (3)	2.955 (6)	2.708 (6)
O4 (a)	86.9 (2)	93.1 (2)	85.1 (2)	94.9 (2)	2.003 (3)	4.008 (6)
O4 (d)	93.1 (2)	86.9 (2)	94.9 (2)	85.1 (2)	180.0	2.003 (3)
$<Cr1-O> = 1.977 (5) \text{ \AA}$						
Cr2	O1 (b)	O1	O5 (e)	O5 (f)	O4	O4 (b)
O1 (b)	1.934 (3)	2.773 (7)	2.733 (5)	2.841 (5)	3.945 (5)	3.078 (5)
O1	91.7 (2)	1.934 (3)	2.841 (5)	2.729 (5)	3.008 (5)	3.943 (5)
O5 (e)	87.9 (1)	92.4 (1)	2.003 (3)	4.005 (7)	2.798 (5)	2.895 (5)
O5 (f)	92.4 (1)	87.9 (1)	179.6 (2)	2.003 (3)	2.895 (5)	2.798 (5)
O4	168.9 (1)	98.7 (1)	87.9 (1)	91.8 (1)	2.029 (3)	2.362 (6)
O4 (b)	98.7 (1)	168.9 (1)	91.8 (1)	87.9 (1)	7.2 (2)	2.029 (3)
$<Cr2-O> = 1.988 (3) \text{ \AA}$						

(Continued on next page)

TABLEAU III Les Principales Distances Inter-Atomiques (Å) et Angles de Liaisons (°) (Continued)

Environnement de Potassium			
K1–O1 (h)	2.606 (5)	K2–O1	2.816 (8)
K1–O1 (l)	2.606 (5)	K2–O1 (l)	2.97 (9)
K1–O2	2.679 (6)	K2–O2	2.699 (8)
K1–O2 (i)	2.536 (7)	K2–O2 (g)	3.292 (9)
K1–O3 (i)	2.696 (6)	K2–O2 (i)	2.859 (9)
K1–O5 (k)	2.7969 (4)	K2–O5 (k)	2.733 (8)
K1–O5 (m)	2.7969 (4)		
	$\langle K1–O \rangle = 2.671 (6) \text{ \AA}$		$\langle K2–O \rangle = 2.894 (8) \text{ \AA}$
K3–O1	2.821 (4)	K4–O1 (h)	2.75 (9)
K3–O1 (b)	2.970 (3)	K4–O1 (1)	2.75 (9)
K3–O1 (g)	2.821 (4)	K4–O3 (i)	2.45 (9)
K3–O1 (l)	2.970 (3)	K4–O4 (k)	2.9 (2)
K3–O2	2.752 (2)	K4–O4 (m)	2.9 (2)
K3–O2 (g)	2.752 (2)	K4–O5 (k)	2.33 (2)
		K4–O5 (m)	2.33 (2)
	$\langle K3–O \rangle = 2.847 (3) \text{ \AA}$		$\langle K4–O \rangle = 2.63 (2) \text{ \AA}$
Code de symétrie			
(a)–x, y, z	(b)–x+1/2, y, –z+1/2	(c)–x, –y, –z	(d)x, –y, –z
(e)–x+1/2, –y, z–1/2	(f)x, –y, –z+1	(g)–x+1/2, –y+1/2, –z	(h)–x, –y+1/2, z–1/2
(i)–x, –y+1/2, z–1/2		(l)x, –y+1/2, z–1/2	(m)–x, y+1/2, z+1/2

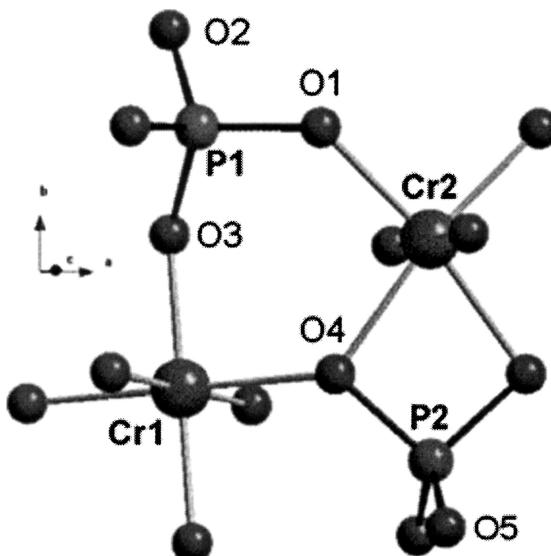


FIGURE 2 Détail de l'unité asymétrique du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$.

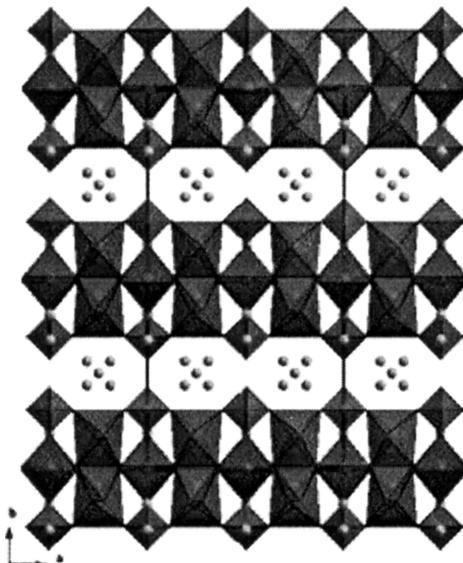


FIGURE 3 Projection de la structure du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ parallèlement à l'axe c .

moyennes $y = 0$ et $y = 1/2$ (Figure 4). Cette même figure révèle que ces couches sont ondulées, les creux et les bosses de ces ondulations se situent respectivement à $1/4$ et $3/4$ de c .

Les cations $K1$ et $K4$ se placent en face des fenêtres hexagonales à proximité des atomes d'oxygène d'octaèdres doublement liés. Alors que les cations $K2$ et $K3$ logent dans l'espace inter couches centrées sur les plans perpendiculaires à la direction b à $y = 1/4$, équidistant

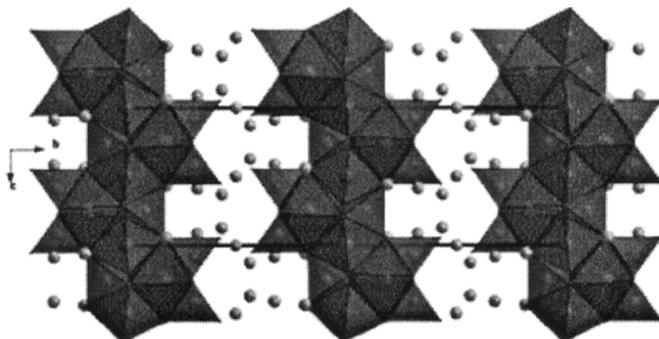


FIGURE 4 Projection de la structure du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ parallèlement à l'axe a .

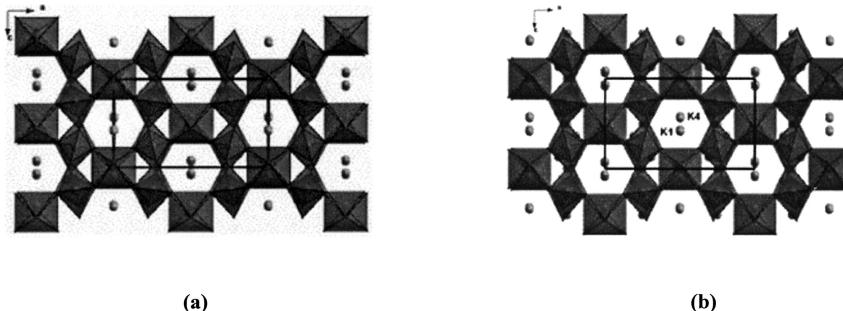


FIGURE 5 Projection d'une couche de la structure du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ parallèlement à b révélant l'existence des fenêtres à six sommets. (a) Projection de la première couche ($y = 0$); (b) Projection la deuxième couche ($y = 1/2$).

à deux couches parallèles. A l'intérieur d'une couche, il existe des fenêtres hexagonales délimitées par les arêtes de trois octaèdres et trois tétraèdres alternés (Figure 5). Deux couches adjacentes sont décalées l'une par rapport à l'autre par le glissement c de telle façon que les fenêtres hexagonales soient décalées d'une demi translation selon c , et ne forment pas des tunnels (Figure 5a et 5b).

L'environnement du potassium

K1 et K4 se placent en face des fenêtres hexagonales et logent dans les creux des couches ondulées (Figure 5b). K2 et K3 logent dans l'espace inter couche, la forme ondulée décrite par leur position est en phase avec celle d'une couche (Figure 6).

Les quatre atomes de potassium sont coordinés respectivement à sept, six, six et sept atomes d'oxygènes, dont les valeurs moyennes de la liaison K–O sont de 2.671(6) Å dans le polyèdre $K1O_7$, 2.894(8) Å dans $K2O_6$, de 2.847(4) Å dans $K3O_6$ et de 2.730(2) Å dans $K4O_7$.

Structures Semblables à Celle du Composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$

Les deux composés de formule $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ et $K_3Cr_3(PO_4)_4$ cristallisent dans le même groupe d'espace Cmca. Ils ont une même structure formée par des couches analogues caractérisées par des distances M–O (M: As, P) proches. Ils sont isotypes.

Cependant, quelques différences existent et permettent d'expliquer, entre autres, les écarts dans les comportements de ces deux composés. La plus importante est sans doute la répartition des taux d'occupation

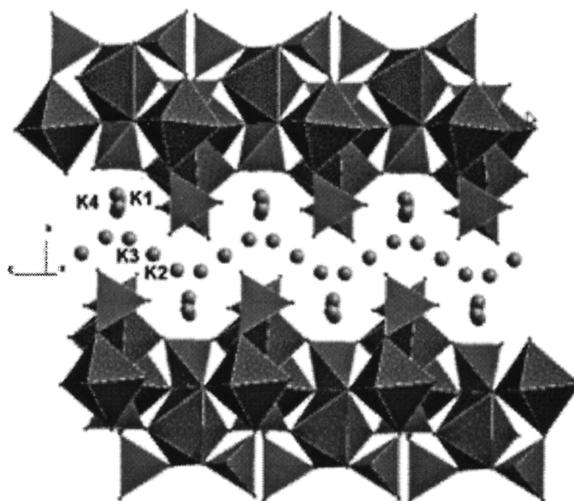


FIGURE 6 Projection de la structure du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ montrant la répartition de potassium dans leurs sites.

des cations potassium dans leurs sites respectifs. En effet, dans le phosphate, les taux d'occupation des sites K2 et K3 sont légèrement plus élevés que dans l'arséniate (0.26 et 0.13 contre 0.24 et 0.12).

Le phosphate de fer $K_3Fe_3(PO_4)_4$ isotype, contient une plus forte délocalisation des cations K^+ et laisse prévoir une plus grande mobilité.

Au sein d'une même couche, l'existence de fenêtres hexagonales délimitées par six arêtes rappelle celle observées dans les structures $Ca_{0.5}Nb_6P_3O_{24}$ ⁶ et $BaNb_7P_6O_{23}$.⁷ Cependant dans lesdites structures les fenêtres sont alignées et forment des tunnels parallèles à l'axe c. Par contre dans la structure du composé objet du présent travail, ces fenêtres sont décalées d'une demi translation selon c et ne constituent pas des tunnels.

Spectroscopie Infrarouge

Le composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le domaine spectral s'étend de 200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , nous nous sommes intéressés seulement au domaine $1200\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ dans lequel figurent les bandes d'absorption les plus significatives de la phase étudiée.

Notre composé a une charpente anionique mixte formée par un assemblage d'octaèdres CrO_6 et de tétraèdres PO_4 . Nous nous

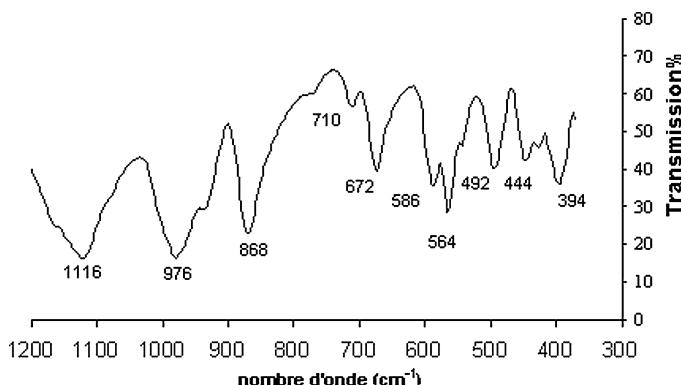


FIGURE 7 Spectre infrarouge du composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$.

intéresseront donc aux modes de vibrations des espèces tétraédriques et octaédriques.

Le spectre IR de composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$ est donné à la Figure 7. Les fréquences attribuées au mode de vibration d'elongation asymétrique (V_{as}) et symétrique (v_s) du tétraèdre PO_4 sont centrées respectivement à 1116 et 868 cm^{-1} . Ces valeurs sont en bon accord avec la littérature.⁸ Les bandes centrées à 586 , 444 et 394 cm^{-1} correspondent au mode de déformation du tétraèdre PO_4 et d'octaèdre CrO_6 .

Etude de la Conductivité

La présence de lacunes cationiques, de sites partiellement occupés, des facteurs d'agitation relativement élevés semble indiquer que la conductivité ionique de $K_3Cr_3(PO_4)_4$ soit assurée par les ions potassium. L'examen de sa structure cristalline révèle l'existence d'espaces inter couches dans lesquels sont logés les ions K^+ , cet arrangement serait favorable à la mobilité des cations.

La courbe $\text{Log}(\sigma T) = f(T^{-1})$ (Figure 8) est caractérisée par une rupture de pente. Deux valeurs de l'énergie d'activation ont été relevées: ($E = 1.53(3)$ eV entre 573 et 693 K ; $Ea = 0.90(3)$ eV entre 693 et 769 K). Ces ruptures de pente peuvent être attribuées à une modification du chemin de conduction et au désordre de distribution des cations K^+ dans les sites qu'ils occupent partiellement.

En comparant les valeurs des énergies d'activations avec celle des composés dans le Tableau IV, $K_3Cr_3(PO_4)_4$ se classe parmi les conducteurs ioniques moyens.

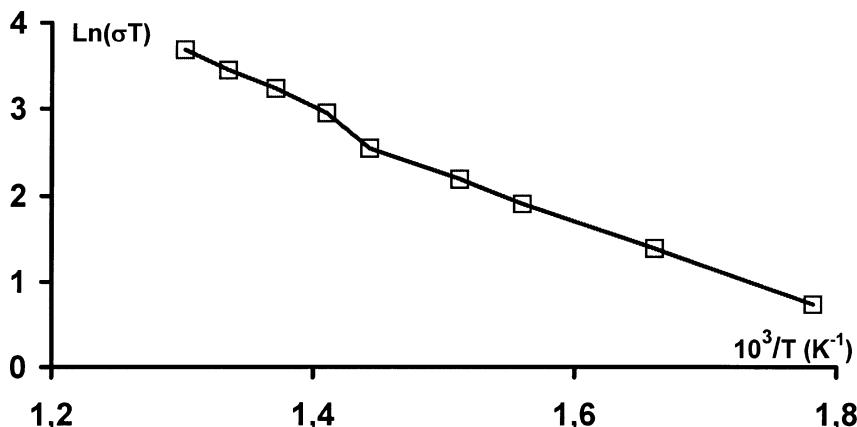


FIGURE 8 Courbe représentative des variations de $Ln(\sigma T)$ en fonction de T^{-1} pour le composé $K_3Cr_3(PO_4)_4$.

Les composés $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ et $K_3Cr_3(PO_4)_4$, sont isotypes. En se basant sur les valeurs des énergies d'activation moyennes des deux composés, (respectivement 1.53 et 1.87 eV), $K_3Cr_3(PO_4)_4$ semble plus conducteur que $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ dans la même plage de température (Tableau V).

TABLEAU IV Energies d'Activation E_a de Certains Composés

Composés	Domaine de Température en (K)	E_a (eV)	Références
Composés Considérés Conducteurs Ioniques			
$K_3Cr_3(AsO_4)_4$	563–773	1.21	2
$K_3Cr_3(PO_4)_4$	693–769	0.90	
$Na_3Bi_2(PO_4)_3$	500–750	0.88	9
Composés Considérés Conducteurs Ioniques Moyens			
$Li^+ \beta$ -Alumine	298	0.57	10
Composés Considérés Très Bon Conducteurs Ioniques			
$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	400–600	0.34	11
$Li_3Fe_2(PO_4)_3$	400–600	0.44	11
$Li_3Sc_2(PO_4)_3$	400–600	0.5	11
$Li_3In_2(PO_4)_3$	400–600	0.45	11
Composés Considérés Super Conducteurs Ioniques			
$Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$	573	0.29	12
$RbAg_4I_5$	295	0.07	13

**TABLEAU V Énergie d'Activation de
 $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ et $K_3Cr_3(PO_4)_4$**

Température (K)	Composés	E_a (eV)
573–693	$K_3Cr_3(AsO_4)_4$	1.87
573–693	$K_3Cr_3(PO_4)_4$	1.53
693–769	$K_3Cr_3(AsO_4)_4$	1.21
693–769	$K_3Cr_3(PO_4)_4$	0.90

CONCLUSION

La structure de $K_3Cr_3(PO_4)_4$ est caractérisée par l'existence d'unités $Cr_2P_2O_{15}$ résultant de la connexion de deux octaèdres CrO_6 et deux tétraèdres PO_4 partageant des sommets et des arêtes, ces unités sont liées les unes aux autres par les ponts $Cr—O—P$ formant une structure en feuillets. Les cations K^+ logent entre les feuillets. Les mesures de la conductivité montrent que $K_3Cr_3(PO_4)_4$ est plus conducteur que $K_3Cr_3(AsO_4)_4$.

RÉFÉRENCES

- [1] K. H. Lii, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 917 (1995).
- [2] B. Bouzemi, H. Boughzala, and T. Jouini, *J. Solid State Chem.*, **173**, 273 (2003).
- [3] N. Ouerfelli, M. F. Zid, and T. Jouini, *Acta Cryst.*, **E61**, 67 (2005).
- [4] V. H. Schwarz and L. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 199 (1967).
- [5] A. C. T. North, D. C. Philips, and F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **A24**, 351 (1968).
- [6] G. Costentin, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **90**, 279 (1991).
- [7] G. Costentin, M. M. Borel, A. Leclaire, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **93**, 46 (1991).
- [8] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand, New York, 1975).
- [9] J. M. Winand, *C. R. Acad. Sc. Paris. Série II*, **309**, 1475 (1990).
- [10] Y. F. Y. Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1967).
- [11] J. M. Winand, A. Rulmant, and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, **87**, 83 (1990).
- [12] B. Goodenough, H.-Y. P. Hong, and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
- [13] J. N. Bradley and P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2069 (1966).