

DESCRIPTION SYNTHÉTIQUE ET SYSTÉMATIQUE DES STRUCTURES DE COMPOSÉS INORGANIQUES SUR LA BASE DES ASSEMBLAGES COMPACTS

par HENRI BRASSEUR
*Laboratoire de cristallographie
Université de Liège*

I. INTRODUCTION

Dans ce qui suit, je voudrais montrer comment il est possible de faire une description comparée de la plupart des structures inorganiques sur la base des assemblages compacts.

Les deux assemblages compacts, cubique et hexagonal, qui furent découverts en 1883 par BARLOW, sont bien connus. Tous deux s'obtiennent à partir de l'assemblage hexagonal compact bidimensionnel de sphères. Dans cette structure, on trouve 6 sites vacuolaires aux métacentres de triangles équilatéraux : 3 en B et 3 en C (fig. 1).

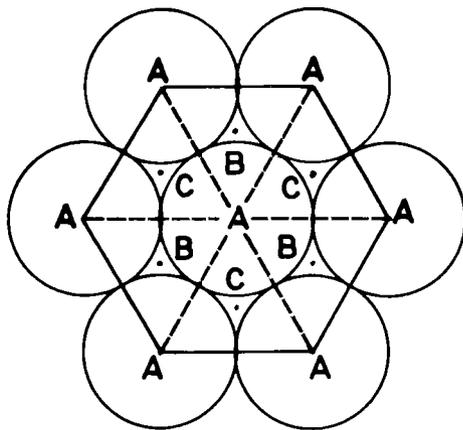


Fig. 1

Si l'on superpose des couches successives d'atomes qui se projettent respectivement en A, B, C, on obtient la séquence ABC de l'assemblage cubique compact qui correspond à une maille cubique à faces centrées ($O_h^5 = Fm\ 3m$) (fig. 2).

Si l'on superpose des couches d'atomes successives qui se projettent respectivement en A, B (ou A, C), on obtient la séquence AB de l'assemblage hexagonal compact ($D_{6h}^4 = P\ 6_3/m\ m\ c$) (fig. 3).

Manuscrit reçu le 19 février 1970.

Les structures d'un grand nombre d'éléments chimiques appartiennent soit à l'un, soit à l'autre de ces types de structure.

Dans de telles structures, on trouve, entre les atomes, des sites non occupés. Il s'agit de sites avec environnement tétraédrique ou octaédrique régulier.

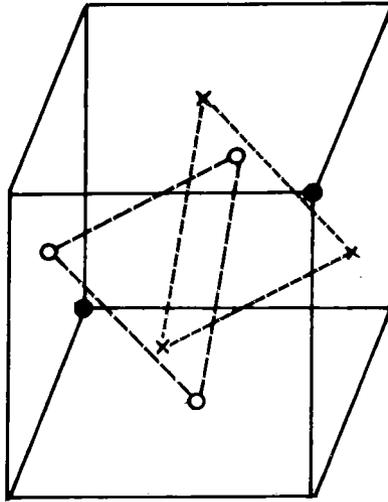


Fig. 2

Dans l'assemblage cubique compact ABC, il y a 4 atomes dans la maille : 8 aux sommets de la maille dont chacun est commun à 8 mailles contiguës; 6 aux centres des faces dont chacun est commun à deux mailles contiguës. Les sites tétraédriques se trouvent aux centres des 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$ et sont, par conséquent,

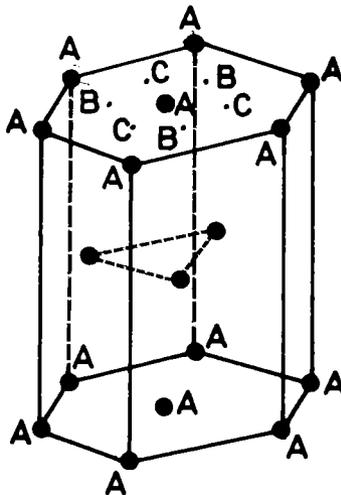


Fig. 3

au nombre de 8. Les sites octaédriques se situent : l'un, au centre de la maille; les autres, au nombre apparent de 12, se placent aux milieux des arêtes du cube communes à 4 mailles contiguës.

Il en résulte qu'il existe 8 sites tétraédriques (2 fois autant que d'atomes dans la maille) et 4 sites octaédriques (autant que d'atomes dans la maille).

Dans l'assemblage hexagonal compact AB, il y a 6 atomes dans la maille : 12, aux sommets de la maille dont chacun est commun à 6 mailles contiguës, 2 aux centres des bases dont chacun est commun à 2 mailles contiguës et 3, à l'intérieur de la maille. Entre ces atomes, il existe 12 sites tétraédriques (soit 2 fois autant que d'atomes dans la maille) et 6 sites octaédriques (soit autant que d'atomes dans la maille).

Les sites tétraédriques sont placés de la manière suivante : 6 aux niveaux $c/8$ et $7c/8$ se projettent en B; 2, aux niveaux $3c/8$ et $5c/8$ se projettent en A (centre de la maille); 12 aux niveaux $3c/8$ et $5c/8$ et communs à 3 mailles contiguës se projettent en A (sommets de la maille) et se trouvent sur les arêtes verticales.

Il y a 6 sites octaédriques qui se situent en C aux niveaux $\frac{c}{4}$, $\frac{3c}{4}$.

On peut considérer la possibilité de placer des atomes ou ions étrangers dans ces cavités et ainsi de trouver de nouvelles structures de compositions chimiques nouvelles. Il va de soi que le nombre des sites occupés sera fonction de la proportion des atomes ou ions étrangers dans la famille chimique du composé.

Dans son ouvrage « Structural Inorganic Chemistry », WELLS [1] donne un aperçu de cette possibilité mais décrit les structures en fonction de leurs compositions chimiques.

On trouvera également des tentatives non systématiques de BELOV [2], de MOOSER et PEARSON [3] et de LIMA DE FARIA [4].

On supposera connues les notions de répartition statistique et de surstructure c'est-à-dire de diadochie de composés présentant, au moins approximativement, une composition à proportions définies.

Rappelons qu'à côté de l'isotypisme caractérisé par l'identité formelle des structures : même nombre d'atomes correspondants, mêmes coordinations, même groupe de recouvrement, en résumé, même structure cristalline, on doit considérer l'homéotypisme qui fut défini par LAVES [5]. Il s'agit d'une similitude de structure cristalline qui ne comporte pas simultanément les 3 conditions : même nombre d'atomes, mêmes coordinations, même groupe de recouvrement.

II. DESCRIPTION SYNTHÉTIQUE ET SYSTÉMATIQUE DES STRUCTURES

Les structures suivantes sont énumérées à partir de l'occupation des sites tétraédriques ou octaédriques par des atomes ou ions étrangers en fonction de la décroissance de leur concentration.

Il faut remarquer que, si le nombre des atomes qui occupent les sites n'est pas un sous-multiple du nombre total des sites existants, l'occupation de ces sites ne

[1] WELLS A. F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press.

[2] BELOV H. B., Structure des nouvelles phases métalliques.

[3] MOOSER E. et PEARSON W. B., Acta Crystallographica, 12, 1015, 1959.

[4] LIMA DE FARIA, J. Zeits. Krist., 122-346-358, 1965 et 122, 359-374, 1965.

[5] LAVES F., Chemie, 57, 30-33, 1944.

peut pas se faire sans multiplication de la maille ou changement de symétrie c'est-à-dire sans une modification autre qu'une altération mineure des dimensions de la maille.

Dans l'assemblage cubique compact ($O_h^3 \equiv Fm\bar{3}m$), où le nombre de sites tétraédriques est 8, seuls des nombres d'atomes égaux à 8, 4, 2 peuvent s'insérer dans les sites sans modification majeure.

De même, le nombre total des sites octaédriques étant de 4, le nombre des atomes qui comptent les sites doit, dans les mêmes conditions, être de 2 ou 4.

D'une manière analogue, le nombre des atomes qui occupent les sites tétraédriques dans l'assemblage hexagonal compact peut être de 2, 3, 4, 6, 12 et celui des atomes qui occupent les sites octaédriques de 2, 3, 6.

Dans les autres cas, la maille-unité doit être multipliée, éventuellement avec une distorsion, ou l'occupation des sites doit se faire d'une manière statistique ou sous forme de surstructure.

Il faut encore souligner que la plupart des structures ne forment pas, au sens étroit du mot, des assemblages compacts mais des dilatations plus ou moins homogènes de tels assemblages.

Enfin, on remarquera que les sites tétraédriques de l'assemblage hexagonal compact sont deux à deux très voisins. L'occupation de sites aussi voisins, notamment dans les structures ioniques, conduit à des énergies potentielles relativement élevées et est, par conséquent, hautement improbable. Le bien-fondé de cette remarque sera confirmé par les résultats d'observation au cours de cette description.

L'ordre descriptif suivant repose sur diverses possibilités.

1° Seuls des sites tétraédriques sont occupés.

2° Seuls des sites octaédriques sont occupés.

3° Des sites tétraédriques, d'une part, octaédriques d'autre part, sont simultanément occupés.

4° Les sites sont occupés dans des assemblages compacts qui sont formés d'atomes ou d'ions différents.

Nous représenterons par Y, Y', ... les atomes formant l'assemblage compact et par X, X', ... les autres atomes.

A. Assemblages compacts (Éléments) (*)

a) Assemblage cubique compact.

L'assemblage cubique compact est représenté par une proportion élevée des éléments parmi lesquels Fe γ , Cu, Ni, Pt, Pd, Ag ... Type SB (**)
 $Al - O_h^3 \equiv Fm\bar{3}m$.

b) Assemblage hexagonal compact.

Ce type de structure, moins représenté est celui d'éléments tels que Be, Mg, Cd, Zn, ... Type SBA3 - $D_{6h}^3 - P6_3/mc$. Comme suite naturelle à l'étude des métaux, on devrait consacrer une partie de la description projetée aux alliages.

(*) Les structures principales étant classiques, la représentation figurative n'a pas été utilisée.

(**) Type des Strukturberichte.

Les alliages dont la structure dérive d'assemblages compacts sont si nombreux et si variés que, en général, leur revue a été laissée de côté dans l'examen qui suit.

Il va de soi que la description d'un grand nombre d'entre eux peut se faire suivant le canevas indiqué ci-dessus et illustré dessous.

c) A ces structures, on pourrait associer la structure, plus complexe, du diamant et d'autres éléments tétravalents. Type SB : A4. Cubique $O_h^7 \equiv F d \bar{3} m$ formée d'un assemblage cubique compact d'atomes dont $\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques sont alternativement occupés et non occupés (β -C, Si, Ge, α -Sn).

B. Assemblages compact à sites tétraédriques occupés

1.

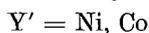
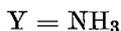
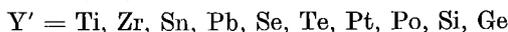
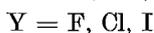
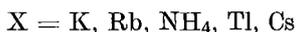
La fraction des sites tétraédriques occupés est de 1/1. La composition est représentée par la formule X_2Y . Les coordinences sont de 4:8.

a) Assemblage cubique compact.

C'est le cas du type de structure de la fluorine : type SB: Cl — CaF_2 — ($O_h^5 \equiv F m \bar{3} m$) qui comprend essentiellement des fluorures d'éléments bivalents et des oxydes d'éléments tétravalents. Conformément à ce qui a été dit, les ions F occupent les centres des cubes d'arête $\frac{a}{2}$ dans la maille cubique à faces centrées constituée par les ions Ca.

Homéotypes. Les homéotypes comprennent

1° Antistrukture : Le type Li_2S représenté par la plupart des oxydes, sulfures, sélénures et tellures alcalins et l'homéotype $MgAsS$: SB: Cl_2 ($T_d^2 \equiv F \bar{4} \bar{3} m$); les types K_2PtCl_6 ou K_2SiF_6 , K occupant les sites F et $PtCl_6$ (SiF_6) les sites Ca. A ceux-ci appartiennent des composés $X_2Y'Y_6$ dans lesquels



et d'autres composés plus complexes.

2° Surstructure :

a) les types de structure $LaOF$ rhomboédrique ($D_{3d}^5 = R \bar{3} m$) et tétragonal α caractérisés d'une manière plus générale par $LnOF$ où Ln est un lanthanide ou un actinide;

b) le type $\gamma - Na_2UF_6$ ($D_{2h}^{25} = I m m m$), structure orthorhombique avec $c \simeq 3 a \simeq 3 b$.

3° Avec répartition statistique :

a) des anions : $LaOF$ ($LnOF$, $AnOF$),

b) des cations : $\alpha - K_2ThF_6$ et $KLaF_4$.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Tous les sites devant être occupés, la remarque de la page 25 est d'application. Il n'existe donc aucun représentant de ce type de structure.

2.

3/4 des sites tétraédriques sont occupés. La composition est représentée par la formule X_2Y_3 . Les coordinences sont 4: 6.

a) *Assemblage cubique compact.*

On trouve le type de structure de $\alpha - Mn_2O_3$ (Partridgite) SB : D 5₃ ($T_h^7 \equiv I a 3$) qui comprend un grand nombre de sesquioxydes de terres rares du type C. C'est le type de structure Ln_2O_3 stable à basse température.

La coordination 6 des atomes Y diffère de la coordination 6 habituelle en ce que, pour la moitié de ces atomes, l'entourage est celui d'un cube avec deux sommets manquants opposés sur une diagonale du cube tandis que, pour l'autre moitié ce sont deux sommets opposés sur la diagonale d'une face qui sont inoccupés.

La structure peut être dérivée de celle de la fluorine par l'enlèvement d'un quart des anions et une faible variation de position des cations.

Homéotypes. — Parmi les homéotypes normaux, on trouve $\gamma - Bi_2O_3$ (cubique centré).

Parmi les isotypes à antistrukture, on trouve

1° le type Mg_3P_2 (SB: D 5₆ — $T_h^7 \equiv I a 3$) qui comprend des nitrures, phosphures et arséniures d'éléments bivalents.

2° le type Zn_3P_2 (SB: D 5₂ — $D_{4h}^{15} \equiv P 4_2 n m c$) qui comprend les phosphures et arséniures de zinc et de cadmium. La structure serait tétragonale par suite d'une distorsion. Il semble que ce type de structure soit discrédité.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

9 des 12 sites tétraédriques devant être occupés, 3 au moins des groupes de 2 sites associés devraient entrer en ligne de compte. Ainsi la remarque 2 sites associés devraient entrer en ligne de compte. Ainsi la remarque signalée p. 25 est de nouveau d'application et il n'existe aucun représentant de ce type de structure.

3.

La 1/2 des sites tétraédriques sont occupés. La formule est XY. Les coordinences sont de 4: 4.

a) *Assemblage cubique compact.* Type SB.B3- α -ZnS (Blende-Sphalérite), $T_d^2 \equiv F \bar{4} 3 m$.

Cette structure est représentée par le type de la blende (α -ZnS). Les sites tétraédriques sont alternativement occupés et non occupés. La structure est formée de l'interpénétration de deux assemblages cubiques compacts. Les atomes X(Y) forment un réseau cubique à faces centrées et les atomes $\bar{Y}(X)$ occupent les centres de cubes d'arête $\frac{a}{2}$. La structure peut donc s'obtenir simplement de celle du diamant, dont elle est l'homéotype, par un remplacement approprié de la moitié des atomes de carbone par des atomes X et de l'autre moitié, par des atomes Y.

Homéotypes.

1° Normaux : la structure du diamant (Type SB : $A4 - O_h^7 \equiv Fd\bar{3}m$) est l'homéotype de celle de la blende en ce que les atomes Zn et S sont tous remplacés par des atomes C. Réciproquement, la sphalérite est homéotype du diamant.

2° Avec surstructure : il n'existe que des homéotypes avec surstructure, ceux de la forme $CuFeS_2$ (chalcopyrite Type SB : $F\bar{6}_1$) et ceux de la forme $CuFeSnS_4$.

Dans le cas de $CuFeS_2$, $D_{2d}^{12} \equiv I\bar{4}2d$, la structure est sensiblement celle de la blende : les atomes de Zn étant remplacés alternativement par des atomes de fer et de cuivre, la chalcopyrite est une structure déformée et tétragonale de la blende, la déformation et l'appartenance tétragonale étant caractérisée par le fait que c est légèrement différent de $2a$.

Au type chalcopyrite se rattachent essentiellement des sulfures, sélénures et tellures de Cu (ou d'Ag) et d'éléments trivalents ainsi que des phosphures et arsénures de Cd et d'éléments tétravalents.

Dans le cas de Cu_2FeSnS_4 (stannite) SB : $H2_6$, le réseau est encore tétragonal, mais le groupe de recouvrement devient $D_{2d}^{11} \equiv I\bar{4}2m$. L'homéotypisme est tout à fait semblable au précédent et l'on a encore $c \simeq 2a$. Ce groupe comprend les composés $X_2X'X''Y_4$ avec $X = Cu^+$, $X' = Cd, Fe, Hg, Zn$, $X'' = Ge$ ou Sn et $Y = S$.

Cu_2NiGeS_4 est homéotype des précédents mais devient orthorhombique du fait d'une minime différence entre les axes a et b .

b) Assemblage hexagonal compact.

Le représentant type est la würtzite Type SB : $B4 - D_{6v}^4 \equiv P6_3/mc$ ($\beta - ZnS$). Elle est formée de l'interpénétration de deux structures hexagonales compactes. Appartient à ce type des halogénures de Cu, d'Ag et d'ammonium (NH_4), des oxydes, sulfures, sélénures et tellures d'éléments bivalents (Be, Mg, Zn, Cd, Mn) et des combinaisons avec N, As, Sb, Bi d'éléments trivalents Co, Mn, Al, Nb, Ta, Ga, In, Ti.

On remarquera que, dans chaque groupe de 2 sites tétraédriques voisins, un seul site est occupé.

Homéotypes.

1° Les homéotypes avec surstructure sont

α) le type Cu_2ZnGeS_4 qui comprend des combinaisons du type $CuX'X''Y_4$ avec $X' = Zn, Cd, Mn, Fe$, $X'' = Ge, Si$ et $Y = S, Se$.

β) $BeSiN_2$, orthorhombique, dont les axes sont :

$$a = a_{\text{würtzite}} \sqrt{3}, \quad b = 2a_{\text{würtzite}}, \quad c = c_{\text{würtzite}}$$

Par le fait que $b = 2a_{\text{würtzite}}$, le rapport de cette structure avec celle de la würtzite est analogue à celui de la chalcopyrite et de la blende.

γ) le type Cu_3AsS_4 , énarigite, (SB $H2_5 - C_{2v}^7 \equiv Pmn2_1$). $3/4$ des atomes de Zn sont remplacés par Cu, $1/4$, par As de sorte que chaque S est entouré de 3 Cu et 1 As placés aux sommets d'un tétraèdre.

À ce type appartiennent des composés Cu_3XY_4 où $X = V, Nb, Ta, P$ et $Y = S, Se, Te$.

2° Les homéotypes avec répartition statistique des cations sont $CdZnSe_2$, $GaInSb_2$, $AgInS_2$.

3/8 des sites sont occupés. La formule est X_3Y_4 ou une formule équivalente.

a) *Assemblage cubique compact.*

Ce type de structure est représenté par les formes β de In_2CdS_4 et Ag_2HgI_4 (SB : $E 3_1 - D_{2d}^{11} \equiv I \bar{4} 2 m$) (Type B) et par les composés de formule $Al_2X'Te_4$ où $X' = Zn, Cd, Hg$ et Ga_2ZnY_4 où $Y = S, Se, Te$ qui peuvent comporter plusieurs variétés polymorphes.

Dans ce type, qui est pseudo-cubique, les sites tétraédriques occupés par les cations se répartissent en couches, la 1/2 des sites à un niveau déterminé étant alternativement occupés par les atomes In et le 1/4 des sites au niveau inférieur, occupés par des atomes Cd.

Homéotypes.

1° $\beta CuHgI_4$ est aussi tétragonal ($D_{2d}^{11} \equiv I \bar{4} 2 m$), mais l'axe c est double. La structure se rapproche de la précédente mais se distingue par une disposition différente des ions Hg.

2° Avec répartition statistique des cations. Dans $\alpha - Ag_2HgI_4$, $\alpha - Cu_2HgI_4$ et Ga_2HgTe_4 , la répartition des cations est statistique ($D_{2d}^9 \equiv F \bar{4} 2 m$) (Type D). Al_2ZnTe_4 , Al_2CdTe_4 et Al_2HgTe_4 peuvent aussi appartenir à ce groupe. La structure est homéotype de la blende avec déficience en cations.

3° Les composés suivants ($S_4^2 \equiv I \bar{4} -$ Type A) comportent un groupe de recouvrement de symétrie inférieure. Il s'agit de $X^2X'Y_4$ où $X : Al, Ga, In, X' = Cd, Hg, Zn$ et $Y = S, Se$ ou Te .

4° Avec le groupe de recouvrement $D_{2d}^1 \equiv I \bar{4} 2 m -$ Type C, on trouve In_2CdSe_2 et, éventuellement, Al_2HgTe_4 qui présente plusieurs variétés polymorphes. Ces structures sont, en fait, homéotypes de la blende mais avec déficience en atomes métalliques, 2/3 des sites occupés par Zn dans la blende étant occupés par les cations.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Les représentants sont variés.

1° La structure de la phénacite (Be_2SiO_4) SB : $H 1_3$ ou de la willémnite (Zn_2SiO_4), (rhomboédrique $C_{3i}^2 \equiv R \bar{3}$) est celle d'un certain nombre de composés généralement ioniques. La formule générale est $X_2X'Y_4$. Chaque atome Y est lié à 2 atomes X et un atome X'. A ce type de structure appartiennent aussi $ZnV LiO_4$ et $ZnAsLiO_4$.

2° $FeSb_2S_4$ (berthiërite). La maille est orthorhombique ($D_{2h}^{16} = Pnam$). La structure résulte d'une coordination tétraédrique de FeSb. Il y a deux espèces d'atomes de S : S I et S II.

Chaque atome S I est lié à 3 S et un Sb; chaque S II est lié à 2 Fe et 2 Sb. Les composés sont du type $X_2X'S_4$ avec $X : Sb, Nb$ et $X' = Fe, Mn, Co, Ni, Cu$.

3° $\beta - Al_2ZnS_4$. Alors que $\alpha - Al_2ZnS_4$ est isotype du spinelle (cf page 42), $\beta - Al_2ZnS_4$, forme de haute température (H.T), est homéotype de la würtzite. Les atomes Al_2 et Zn occupent respectivement 1/4 et 1/8 des sites tétraédriques.

4° $\gamma - Al_2ZnS_4$, orthorhombique, ($C_{2v}^9 \equiv Pna2_1$) a une structure qui s'obtient par déformation et déficience en atomes métalliques de celle de la würtzite.

c) *Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact.*

L'assemblage des atomes Y est du type ABCBA.

La maille, rhomboédrique ($D_{3d}^5 \equiv R \bar{3} m$) est celle de C_3Al_4 , de son antistrukture, Fe_3S_4 et des autres homéotypes $Al_2X'S_4$ avec $X' = Fe, Mn, Mg$.

5.

1/3 des sites sont occupés. La formule est X_2Y_3 .

a) *Assemblage cubique compact.*

Le nombre de sites occupés (8/3) n'est pas sous-multiple de 8. Il en résulte que l'assemblage compact ne peut pas être conservé tel quel à moins que les sites soient occupés statistiquement. C'est ce qui se présente dans le cas de $\alpha - Ga_2S_3$. En fait, la structure $\alpha - Ga_2S_3$ ($Ga_2Se_3 - Ga_2Te_3 - In_2Te_3$) est homéotype de la blende avec répartition statistique et déficience en atomes métalliques.

A ce type de structure appartiennent surtout les sulfures, sélénures et tellures de Ga et In.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

On trouve les formes β de Ga_2S_3 et Al_2S_3 . [Hexagonal (éventuellement monoclinique) $P 6_5 \equiv C_5^2$].

Ces types de structure sont homéotypes de la würtzite avec répartition statistique et déficience en atomes métalliques.

On trouve aussi, à haute température, les structures des phases γ de Ga_2S_3 et Al_2S_3 , Al_2Se_3 qui sont monocliniques, homéotypes de la würtzite, avec formation d'une surstructure et déficience en atomes métalliques.

6.

1/4 des sites sont occupés. La formule de constitution est XY_2 . Les coordinences sont 4 : 2.

a) *Assemblage cubique compact.*

Les types de structure représentatifs sont Cu_2O , HgI_2 , α et $\gamma - ZnCl_2$, SiS_2 .

1° La cuprite Cu_2O est cubique (SB : $C 3 - O_h^4 \equiv P n \bar{3} m$).

Les atomes de Cu forment l'assemblage compact. Les atomes O occupent les sommets et le centre du cube; les atomes Cu occupent des points milieux des distances séparant deux atomes O voisins le long d'une demi-diagonale du cube, l'arrangement des atomes étant tétraédrique (coordination 4 : 2).

Appartiennent à ce type Ag_2O et Pb_2O .

2° HgI_2 (Coccinite) SB : C13 (rouge) et $\gamma - ZnCl_2$ SB : C13 ont la même structure stratifiée formée de tétraèdres XY_4 ayant tous leurs sommets communs avec d'autres tétraèdres. (Tétragonal $D_{4h}^{15} \equiv P4/nmc$).

3° La forme α du $ZnCl_2$ est formée également par l'association non stratifiée (structure charpentée) de tétraèdres $ZnCl_4$ ayant tous leurs Cl communs dans un assemblage cubique compact. (Tétragonal $D_{2d}^{12} \equiv I \bar{4} 2 d$).

4° La structure de SiS_2 est une déformation orthorhombique SB : C42 —

$D_{2h}^{26} \equiv$ Icma d'un assemblage de tétraèdres SiS_2 donnant lieu à la formation de chaînes.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Représentant : $\beta - \text{ZnCl}_2$ (Monoclinique $C_{2h}^5 \equiv P2_1/n$).

La structure est l'analogie, dans l'assemblage hexagonal compact, de $\alpha - \text{ZnCl}_2$ dans l'assemblage cubique compact.

7.

1/6 des sites sont occupés. La formule chimique est XY_3 .

a) *Assemblage cubique compact.*

Il n'existe aucun type de structure représentatif.

La remarque de la page 25 s'applique donc intégralement, le nombre des atomes X n'étant pas un sous-multiple du nombre (8) des sites tétraédriques.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Le type de structure représentatif est celui de Al_2Br_6 — Monoclinique $C_{2h}^5 \equiv P2_1/a$. Les Al occupent, deux à deux, des sites tétraédriques adjacents de manière à constituer ainsi, dans la structure, des molécules Al_2Br_6 formées de 2 tétraèdres AlBr_4 ayant une arête commune.

8.

Le 1/8 des sites sont occupés. La formule est XY_4 . Les coordinences sont 4 : 1.

a) *Assemblage cubique compact.*

Représentants : SnI_4 , TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — SB : $D_{11} T_h^6 \equiv P a 3$.

Les atomes métalliques n'occupant que 1/8 du nombre total des cavités tétraédriques, les groupements tétraédriques voisins n'ont pas d'atome Y commun. Ces groupements XY_4 étant ainsi isolés, la structure est donc moléculaire.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Le nombre des atomes X n'étant pas un sous-multiple du nombre des sites, il n'existe aucun type de structure représentatif (cf remarque de la page 3).

C. *Assemblages compacts à sites octaédriques occupés*

1.

La proportion de sites occupés est 1 : 1. La formule est XY . Les coordinences sont : 6 : 6.

a) *Assemblage cubique compact.*

Le type de structure représentatif est celui du NaCl SB : B1 (sel gemme \equiv halite) ($O_h^5 \equiv F m 3 m$).

La structure est constituée par l'interpénétration de deux assemblages cubiques

compacts de manière telle que tous les sites octaédriques de l'assemblage des ions d'une espèce soient occupés par les ions de l'autre espèce et réciproquement. La coordination de chaque ion est donc 6.

On remarquera que les ions de même nature ne sont pas nécessairement en contact, les assemblages résultant d'une dilatation homogène d'assemblages compacts.

Ce type de structure, très représentatif, comprend notamment des halogénures d'éléments monovalents, des oxydes, sulfures, sélénures et tellures d'éléments bivalents, des carbures d'éléments tétravalents et des nitrures, phosphures, arsénures, antimoniures et bismuthures d'éléments trivalents.

Homéotypes. — Il existe de nombreux homéotypes.

1° Homéotypes normaux, avec distorsion des octaèdres HgS SB : B9 (Rhomboédrique $D_3^4 \equiv C 3_12$ ou $D_3^6 \equiv C 3_22$).

GeS SB : B16 (Orthorhombique $D_{2h}^{16} \equiv Pbnm$).

GeTe (Rhomboédrique) prend la structure type du NaCl au-dessus de 400° C. Il s'agit dans les 3 cas de légères distorsions de la structure du NaCl.

2° Les homéotypes avec surstructure sont des types

a) Li_3NbO_4 et Li_3TaO_4 (haute température) (Cubiques).

b) $LiNiO_2$ ($NaFeO_2$, $NaInO_2$) (Rhomboédrique $D_{3d}^5 \equiv R \bar{3} m$) $LiCrO_2$, $LiRhO_2$.

c) $LiInO_2$, $LiScO_2$, $NaInO_2$, $\beta LiTiO_2$ (Tétragonal $D_{4h}^{19} \equiv I4_1amd$).

d) $X_2X'O_3$ (Monoclinique $C_{2h}^6 = C 2/c$),
où X = Li, Na et X' = Ti, Sn, Zr, Pb.

e) $PbAgAsS_3$.

3° Avec répartition statistique des cations, l'une des formes de $LiFeO_2$, Tétragonal $D_{4h}^{19}/I4_1/amd$, $LiBiS_2$, Na_2CeO_3 , Li_3NbO_4 et Li_3TaO_4 (basse température), Li_3SbO_4 .

4° β — NaSH, type de structure auquel appartiennent $XY'Y$ avec X = Na, K, Pb, Y' = S ou C, Y = N ou H ou encore avec X = Ca, Sr, Ba, Y' = N et Y = H.

β — NaSH est le type de structure à haute température, la forme à basse température étant rhomboédrique.

L'homéotypisme provient uniquement du remplacement d'un seul ion (Cl^-) par un doublet $Y'Y$. Il en est de même des types

pyrite FeS_2 SB : C2 (cubique $T_h^6 \equiv Pa\bar{3}$) représenté par les sulfures de Fe, Mn, Co, Ni, Ru, Os et $PtAs_2$.

Dans la marcassite FeS_2 SB : C18 (orthorhombique $D_{2h}^{12} \equiv Pmnm$) et

CaC_2 SB : CII (tétragonal $D_{4h}^{17} \equiv I4/mmm$),

il existe en outre une distorsion qui conduit à un changement de système cristallin. Enfin, les composés $X^+X'^{3+}O_2$ peuvent, suivant les cas, donner lieu à des structures variées mais homéotypes de NaCl.

$NaNiO_2$ ($X.Y...O_2$) est une structure résultant d'une simple distorsion de celle du NaCl où X = Li, Na, Y = Fe, Ni, In, Ln.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Représentant type : NiAs. S.B. : B 8 — $D_{6h}^4 \equiv P 6_3/mmc$.

La structure est formée par l'interpénétration de 2 réseaux hexagonaux com-

pacts de manière que les atomes d'une espèce occupent toutes les cavités octaédriques ménagées par les atomes de l'autre espèce et réciproquement.

A ce type de structure appartiennent notamment des composés XY tels que $X = \text{Fe, Co, Mn, Ni, Cr, Rh, Ir, Zr, Pt, Pd, Ti}$ et $Y = \text{S, Se, Te, Sb, As, P, Bi}$. Il existe de nombreux homéotypes.

1° *Homéotypes normaux*. Il s'agit de FeAs Orthorhombique SB : B 31 — $D_{2h}^{16} \equiv \text{Pmcn}$.

Cette classe comprend les composés XY avec $X = \text{Fe, Co, Mn, Cr, Au, Rh, W}$ et Ru et $Y = \text{P, As, Sb, Ga}$.

Dans ces cristaux orthorhombiques, $b/a \simeq \sqrt{3}$. Si ce rapport était égal à $\sqrt{3}$ et si b était égal à c, la structure serait isotype de NiAs.

La structure est voisine de celle de NiAs en ce que chacun des atomes Fe et As a une coordination 6 dans un assemblage sensiblement compact. Toutefois, la distorsion des octaèdres fait que les distances FeAs ne sont plus équivalentes ce qui conduit, soit à la conception d'une structure moléculaire FeAs, soit à la représentation d'une structure stratifiée suivant (001).

2° *Type CeCu₂ (KHg₂)* (Orthorhombique $D_{2h}^{28} \equiv \text{Imma}$).

Cette classe comprend des composés LnCu₂ et LnZn₂ où Ln est un lanthanide.

Il s'agit d'une simple distorsion de la structure de NiAs et de celle de AB₂ (voir ci-dessous).

Type Pt₂Ge₃. La structure est homéotype de FeAs avec vacance des sites de Pt ce qui a pour effet de tripler l'axe b.

3° *Homéotypes avec déficience en atomes X*.

A cette classe appartiennent un grand nombre de chalcogénures dont le prototype est la pyrrhotine Fe₉S₉. Il s'agit de composés X_mY_n avec $m < n$ où $X = \text{Fe, Ni, Cr, V}$ et $Y = \text{S, Se, Te}$.

Bien qu'homéotypes de NiAs, les structures et les symétries sont variables suivant la composition en raison de la déficience en atomes métalliques.

4° *Homéotypes avec structure complétée*.

Type AlB₂ (Hexagonal SB : C 32 — $D_{6h}^1 = \text{C } 6/\text{mmm}$).

Les atomes X du composé XY₂ se placent aux sommets d'un réseau plan hexagonal entre des couches d'atomes Y arrangés comme dans le graphite. Ceux-ci occupent les centres de gravité de tous les prismes trigonaux ménagés par deux couches successives d'atomes X. Par rapport à la structure du NiAs, il y a donc deux fois plus d'emplacements de ce genre qui sont occupés. C'est une structure de NiAs « complétée ».

La structure est également comparable à celle du type C 6 (CdI₂) (page 36) en ce que une seule couche B remplace deux couches I parallèles du CdI₂.

A ce type de structure appartiennent des composés XY₂ avec $X = \text{Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, Cr, Nb, V, La, Pr, Sm, Zr, Ti, Hf, V, Mo, Pu, Ta, Th}$ et $Y = \text{B, Be, Al, Ga, Si, Cu, Ni, Zn, V, Hg}$.

Comme on le voit, un grand nombre de ces composés sont intermétalliques.

5° *Homéotypes avec répartition statistique des atomes*. Type WC (Hexagonal $C \bar{6}m2 \equiv D_{3h}^1$).

La structure dérive de celle de NiAs par le désordre des atomes C.

c) *Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact.*

Type AsTi et Am.

Les couches hexagonales se suivent dans l'ordre ABAC ce qui a pour effet de doubler l'axe c.

2.

2/3 des sites sont occupés. La formule est X_2Y_3 . Les coordinences sont 6/4.

a) *Assemblage cubique compact.*

Le nombre de sites occupés ($4 \times 2/3$) n'étant pas entier, il n'existe pas de type de structure représentatif (remarque p. 25).

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Représentant type : $\alpha - Al_2O_3$ (Corindon) Type SB : $D5_1$ (Rhomboédrique $D_{3d}^2 \equiv R\bar{3}c$).

A ce type de structure correspondent les oxydes X_2O_3 où $X \equiv Al, Fe, Cr, V, Ga, Rh, et Ti$.

Les homéotypes sont :

1° Homéotypes normaux.

a) $FeTiO_2$ Ilménite SB : G4 (Rhomboédrique $C_{3i}^2 \equiv R\bar{3}$).

Les atomes métalliques remplacent, chacun pour moitié, les atomes d'Al. Dans ce type de structure, on trouve des composés $XX'O_3$ avec $X = Cd, Co, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Ni$ et $X' = Ti, Ge, Nd$.

b) Ni_3TeO_6 (rhomboédrique $R\bar{3}$).

3 Ni et 1 Te remplacent 4 atomes d'Al dans Al_4O_6 . L'arrangement hexagonal compact est déformé par suite de la coordination octaédrique de l'oxygène à 2 espèces (Ni, Te) d'atomes différents.

c) $LiSbO_3$ (Orthorhombique $D_{2h}^6 \equiv Pncn$).

Par opposition au $FeTiO_3$, les atomes de Li et Sb occupent pour moitié dans chaque couche les 2/3 des sites octaédriques dans un assemblage hexagonal compact déformé d'atomes d'oxygènes. Les octaèdres LiO_6 ont des faces communes; les octaèdres SbO_6 ont des arêtes communes et forment des chaînes en zig zag parallèles à l'axe a.

La structure indique qu'il s'agit d'un oxyde double de Li et Sb et non d'un antimoniante de Li.

d) $LiIO_3$ (Hexagonal SB : $E 2_3 C_6^6 \equiv C 6_3 2$).

Par opposition à $LiSbO_3$, il y a ici formation de groupes IO_3 ce qui indique la nature d'un iodate. L'assemblage des atomes d'oxygène a, de ce fait, subi une distorsion appréciable.

c) *Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact.*

Bi_2Se_3 (SB : C33 — Rhomboédrique $D_{3d}^5 \equiv R\bar{3}m$).

La structure est complexe résultant d'une succession de couches entre lesquelles s'insèrent les atomes de Bi de la manière suivante $A_cBA_cB_aCB_aC_bAC_bA$.

1/2 des sites sont occupés. La formule est XY_2 .

Les coordinences sont 6 : 3.

Suivant le type des sites octaédriques occupés, on peut obtenir des structures stratifiées (en couches) ou des structures charpentées.

a) *Assemblage cubique compact.*

Si les sites occupés sont tous situés au même niveau, on obtient la structure stratifiée du $CdCl_2$, deux couches successives d'atomes Cl étant en relation par des forces de Van der Waals. Le $CdCl_2$ (S.B. C 19) est rhomboédrique ($D_{3d}^5 \equiv R\bar{3}m$) et comprend essentiellement les chlorures de Cd, Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni.

Les homéotypes sont de diverses espèces.

1° L'antistrukture du $CdCl_2$ est représentée par Cs_2O .

2° TiO_2 Anatase SB : C 5 (Tétragonal $D_{4h}^{19} \equiv I4_1/amd$) est un homéotype par déformation de $CdCl_2$. Les coordinations restent en effet les mêmes, mais les octaèdres TiO_6 sont déformés.

Dans l'atacamite, $CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$ (Orthorhombique $D_{2h}^{16} \equiv Pnam$), les ions (Cl et OH) qui forment l'assemblage compact ne sont pas tous de même nature, mais leurs propriétés sont si voisines qu'on peut les assimiler à un même type de particules. Les octaèdres sont également déformés.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

α) Les 6 sites octaédriques de l'assemblage hexagonal compact se groupant 3 à 3 aux niveaux respectifs $\frac{4}{c}$ et $3c/4$; l'occupation de la moitié de ces sites peut se faire de manières diverses.

Ou bien seuls les sites au niveau $\frac{4}{c}$ (ou $\frac{3c}{4}$) sont occupés. Dans ce cas, la couche de sites non occupés se trouve entre deux couches d'atomes de même espèce unis par des liaisons généralement de faible énergie. On obtient alors une structure stratifiée caractérisée par un clivage facile parallèlement au plan (001) et représentée par le type CdI_2 . (SB.C6 — Rhomboédrique $D_{3d}^5 \equiv R\bar{3}m$).

Dans ce type de structure, les atomes X et Y se disposent en couches successives $YXYXYY...$ de manière que deux couches Y soient en contact. L'absence d'atomes X entre certaines couches Y nécessite l'existence de liaisons homopolaires YY de faible énergie qui donnent l'explication de l'existence d'un clivage parfait parallèle à (001). Ce type de structure comprend notamment les hydroxydes de Mg, Mn, Ni, Fe, Co, Cd, Ca et les sulfures, séléniures ou tellurures d'éléments tétravalents : Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf, Th, Pt, Pd, Pb.

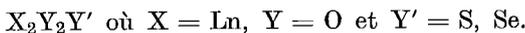
Comme homéotypes, on trouve

1° L'antistrukture illustrée par Ag_2F .

α K_2GeF_6 est aussi une antistrukture de CdI_2 si l'on considère GeF_6 comme remplaçant Cd et K, comme remplaçant I.

2° La structure du type A des sesquioxydes La_2O_3 S.B. : D52 ($D_3^2 \equiv P\bar{3}21$) ; elle constitue une analogie de la structure CdI_2 dans laquelle Cd serait remplacé par un triangle O_3 .

A ce type de structure, qui est celui de haute température, appartiennent des oxydes de terres rares et leurs homéotypes :



et l'antistrukture Sb_2Mg_3 et Bi_2Mg_3 .

3° Sm_2O_3 et Gd_2O_3 (monoclinique $C_{2h}^3 \equiv C 2/m$)

où les atomes métalliques ont encore la coordination 7 mais de 3 types différents.

4° Au type CdI_2 , il faut jumeler par apparemment le type C7 : MoS_2 molybdénite (Hexagonal $D_{6h}^4 \equiv P 6_3/mmc$) dont la structure est analogue à celle du type C6 de CdI_2 en ce qu'elles est formée de couches d'atomes métalliques séparées par deux couches contiguës d'atomes métalloïdiques. Toutefois, les atomes métalloïdiques de part et d'autre d'une couche d'atomes métalliques sont symétriques l'un de l'autre par rapport au plan qui contient les atomes métalliques tandis que, dans le type C6, les atomes métalloïdiques sont placés de part et d'autre de la verticale passant par l'atome métallique qui joue ainsi le rôle de centre de symétrie.

Ce type de structure comprend les composés XY_2 où $X = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$ et $Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

β) Si les sites octaédriques sont alternativement occupés et non occupés, chaque couche comportant une moitié de sites occupés, la structure n'est plus stratifiée et l'on trouve les isotypes du rutile (S.B. : C4) (Tétragonal $D_{4h}^1 \equiv P 4_2/mnm$) dont la structure dérive d'un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène.

Ce type de structure est illustré par les composés XY_2 tels que $X = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{Os}, \text{Pb}, \text{Ru}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{V}, \text{W}$ et $Y = \text{O}$ (fig. 18).

Homéotypes.

a) Par distorsion.

Dans la structure voisine de InOOH (orthorhombique $D_{2h}^{12} \equiv Pnm$), les axes c et a représentent respectivement après distorsion les axes a et b de l'assemblage hexagonal et l'axe c de la maille hexagonale.

Dans la forme γ de AlOOH (orthorhombique $D_{2h}^{17} \equiv Amam$), la structure est formée d'octaèdres déformés d'oxygènes autour des Al joints par des arêtes dans des couches bidimensionnelles infinies et aplatis parallèlement aux couches. Les liaisons entre deux couches successives d'octaèdres sont assurées par des atomes d'hydrogène. Ce groupe comprend $\gamma - \text{AlOOH}$ (Boehmite), $\gamma - \text{FeOOH}$ (Lepidocrocite) et ScOOH .

Parmi les structures homéotypes de TiO_2 avec distorsion d'octaèdres, on trouve encore les formes cubique et monoclinique de MgWO_4 . La forme cubique $O^8 \equiv I 4_132$ de XWO_4 où $X = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ est caractérisée par la coordination 6 régulière de X et irrégulière de W , l'octaèdre WO_6 ayant subi une distorsion appréciable.

La forme monoclinique (S.B. HO_6) ($C_{2h}^4 \equiv P 2/c$) est représentée par la ferberite, FeWO_4 , type de la molécule $\text{XX}'\text{O}_4$ où $X = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sc}$ et $X' = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$.

La brookite, TiO_2 , orthorhombique S.B. : $C 21$ ($D_{2h}^{15} \equiv Pcab$), seul représentant de son espèce, est une distorsion de la structure du rutile.

Enfin, la structure CuF_2 (monoclinique $C_{2h}^5 \equiv P 2_1/n$), homéotype par distorsion, est due à la coordination particulière systématique des atomes de Cu (4 dans un plan et 2, à plus grande distance, sur une droite perpendiculaire au plan au centre du carré formé par les 4 premiers).

b) *Avec surstructure.*

α) L'une des formes du TeO_2 , la paratellurite, décrite antérieurement comme isotype du rutile, a été reconnue seulement homéotype, l'axe c étant double de celui du rutile. On peut la classer comme exemple de birutile avec la symétrie tétragonale ($D_4^4 \equiv P 4_12_12$ ou $D_4^8 \equiv P 4_32_12$).

Dans la structure du diaspoire ($\text{EO}_2 - \alpha \text{AlOOH}$) orthorhombique $D_{2h}^{16} \equiv \text{Pbnm}$, les atomes d'oxygène forment un assemblage hexagonal compact peu déformé dont l'axe sénaire coïncide avec l'axe a. Toutefois, l'axe b est double de l'axe b de l'assemblage compact normal.

Les ions Al situés dans des lacunes octaédriques sont légèrement décentrés. A ce type de structure appartiennent des composés $\alpha - \text{XOOH}$ avec $X = \text{Al, Fe, Mn, Gd, Ga, V, Sm, Eu}$.

β) L'homéotype dénommé trirutile qui est une surstructure du rutile dont l'axe c a une longueur triple de celle de l'axe c du rutile.

La formule type est XX_2O_6 avec $X = \text{Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Cr, Mn}$ et $X' = \text{Sb, Ta, Nb}$, ou avec $X = \text{Te, W}$ et $X' = \text{Al, Ga, Cr, Fe}$ ou encore $\text{XX}'\text{X}''\text{O}_6$ avec $X = \text{Gd, Y, Lu, La}$, $X' = \text{Ti, Mo}$ et $X'' = \text{Nb, Ta, Sb}$.

C'est une version ordonnée de la répartition statistique des homéotypes du 1°. On retrouve une structure trirutile dans l'arrangement de la niobite FeNb_2O_6 , orthorhombique $D_{2h}^{14} \equiv \text{Pcan}$. Comme prévu, les atomes métalliques occupent la moitié des sites octaédriques mais les couches sont occupées successivement par les atomes de Nb, Nb et Fe, justifiant ainsi l'existence d'un axe b triple de celui du rutile.

Lorsque les ions métalliques prennent des rayons supérieurs à environ 1 Å, l'insertion de ces ions ne peut plus se faire telle quelle dans les sites octaédriques. Les couches de sites octaédriques sont encore (par 1/2) occupées successivement par les ions métalliques, comme dans PbSb_2O_6 , mais les ions de grandes dimensions (Pb) écartent davantage les couches Sb_2O_6 . Ceci a pour effet de faire varier notablement l'axe c de l'assemblage en laissant l'axe a sensiblement constant.

A ce type de structure (rhomboédrique $D_3^4 \equiv P 3_121$) répondent les composés XX_2O_6 où $X = \text{Cd, Ca, Hg, Sr, Pb, Ba, La}$, $X' = \text{Sb, Nb, Ta}$.

Parmi les homéotypes, on trouve encore

c) avec répartition statistique des atomes métalliques, des composés $\text{XX}'\text{O}_4$ avec $X = \text{Cr, Fe, Rh, Al, Ga, Sb, Mn}$ et $X' = \text{Nb, Ta, Sb, V}$, des composés XX_2O_6 avec $X = \text{Mg, Ni}$ et $X' = \text{Nb}$ et enfin des composés $\text{XX}'\text{X}''\text{O}_6$ avec $X = \text{Cr, In, Ga, Al}$, $X' = \text{Ti}$ et $X'' = \text{Nb, Ta, Sb}$.

c) *Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact.*

Avec une séquence cubique compacte suivie d'une séquence hexagonale compacte, on obtient le type SB : C 27 CdI_2 hexagonal $D_{6h}^4 \equiv P 6_3/\text{mmc}$.

Ce type est représenté par XY_2 où $X = \text{Cd, Zn, Ti, V}$, ou Pt, Pd, Ta , et $Y = \text{Cl, Br, I, ou S, Se, Te}$.

Parmi les homéotypes, on trouve

1° avec distorsion.

HgBr_2 . Orthorhombique Sb : C 24 $C_{2v}^{12} \equiv \text{Cmc}$.

La structure est formée de molécules rectilignes Br-Hg-Br qui se placent en couches parallèles à (001). Toute fois, les cations ont 4 autres atomes halogènes

voisins à plus grande distance qui forment avec les deux premiers un octaèdre distordu donnant naissance à une structure stratifiée.

2° Avec surstructure.

SB $\text{EO}_3 \text{C}_{60}^4 \equiv \text{C } 6\text{mc CdOH.Cl}$. Il s'agit d'une structure stratifiée dans laquelle chaque Cd est entouré de 3 OH et 3 Cl et chaque anion de 3 Cd. Chaque OH est entouré de 3 Cd et 3 Cl. Les Cd séparent des couches d'OH, d'une part, de Cl, d'autre part. On remarquera que l'axe c est double de l'axe c du CdI_2 .

4.

1/3 des cavités sont occupées. La formule générale des composés est XY_3 . L'assemblage compact des atomes Y peut, comme dans le cas précédent, conduire à des structures stratifiées ou à charpente tridimensionnelle.

a) *Assemblage cubique compact.*

1. *Structures stratifiées.*

CrCl_3 Rhomboédrique SB $\text{DO}_4 \text{C } 3_2^2 \equiv \text{R } \bar{3} \text{ m}$.

Il s'agit de la structure de CrBr_3 , de CrI_3 et, à basse température, de CrCl_3 qui présente une autre variété polymorphe au-dessus de 240°K .

La structure indique clairement que les atomes de Cr se trouvent en sandwich entre deux couches de halogènes, chacune de celles-ci étant liée à une autre couche d'halogènes par des forces de Van der Waals. La structure est donc très analogue à celle de CdI_2 mais elle ne contient que 2/3 des cations de cette dernière.

Les octaèdres CrCl_6 ont toutes leurs arêtes communes deux à deux. Dans la formule XY_3 , les isotypes correspondent à un élément trivalent Cr, Al, Fe, As, Bi, Sb ou un lanthanide et Y est Cl, Br ou I.

Homéotypes.

1° Type SB $\text{DO}_{13} - \text{AlCl}_3$. Monoclinique $\text{C}_{2h}^3 - \text{C}_2^m$.

La structure est une déformation de la structure stratifiée de CrCl_3 .

2° $\gamma\text{-Al(OH)}_3 - \text{Hydrargillite} - (\text{Gibbsite})$ Monoclinique $\text{C}_{2h}^5 \equiv \text{P } 2_1/\text{n}$. SB DO_7 .

La structure idéalisée de ce composé est analogue à celle de CrCl_3 voire de CdI_2 . Toutefois, les couches se superposent de manière différente.

A l'hydrargillite, il faut associer la bayerite $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ Monoclinique (SB : DO_1) $\text{C}_{2h}^5 \equiv \text{P } 2_1/\text{a}$, autre variété polymorphe de l'hydroxyde d'aluminium.

3° Type SB. DO_8 . MoO_3 (Molybdite) Orthorhombique $\text{D}_{2h}^{16} \equiv \text{P b n m}$.

La structure est stratifiée mais formée d'octaèdres ayant 3 sommets communs à 3 octaèdres, 2 sommets communs à 2 octaèdres et un sommet non partagé.

2. *Structures non stratifiées.*

On trouve ReO_3 , MoF_3 , TaF_3 , NbF_3 et leurs homéotypes ScF_3 , WO_3 , NdCu_3 et CaPbF_6 . Dans le type SB DO_9 : ReO_3 Cubique $\text{O}_h^1 \equiv \text{P m } \bar{3} \text{ m}$, les lacunes octaédriques sont occupées par les ions Re de manière que ceux-ci se trouvent aux sommets d'un réseau cubique simple.

Les représentants de ce type sont ReO_3 , TaF_3 , MoF_3 .

L'angle O-Re-O est de 180° .

Homéotypes.

1° La structure de ScF_3 Rhomboédrique $D_3^7 \equiv R 32$ résulte d'une très légère déformation de celle de ReO_3 , l'angle α du rhomboèdre ($89^\circ 34' 1/2''$) étant très voisin de 90° .

WO_3 Monoclinique (SB DO_{10}) $C_{2h}^5 \equiv P 2_1/a$ résulte d'une distorsion de la structure du ReO_3 .

2° Antistrukture : NdCu_3 .

3° Avec surstructure : CaPbF_6 . Cubique $C_h^5 \equiv F m 3 m$.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

On trouve comme représentants d'abord BiI_3 , SbI_3 et AsI_3 , FeCl_3 (Molysite) et CrBr_3 , type SB DO_5 Rhomboédrique $C 3_2^2 \equiv R \bar{3}$.

Dans BiI_3 , les atomes de Bi sont sensiblement situés dans les lacunes octaédriques de l'assemblage compact des I de sorte que la structure semble posséder un caractère ionique marqué; dans SbI_3 , les atomes de Sb sont déplacés vers un groupe de 3 I; dans AsI_3 , ce déplacement est encore plus accentué de telle sorte que la structure peut être considérée comme essentiellement moléculaire.

La structure est analogue à celle de CrCl_3 ; toutefois, la position relative des atomes métalliques de couches voisines est différente.

Homéotypes.

1° Avec distorsion.

MnF_3 monoclinique et pseudo-hexagonal, $C_{2h}^6 \equiv C 2/c$ a une structure qui résulte d'une distorsion accusée des précédentes.

Type SB DO_3 : CrO_3 Orthorhombique $D_2^5 \equiv C 222_1$.

Cette structure, analogue aux précédentes, présente une distorsion résultant de l'étirement dans la direction de l'axe c.

AlCl_3 Monoclinique $C_{2h}^3 \equiv C 2/m$.

2° Avec changement de groupe spatial.

Un certain nombre de fluorures trivalents présentent une structure analogue. C'est ainsi que pour RhF_3 , PdF_3 et IrF_3 rhomboédrique $D_{3d}^6 = R \bar{3} a$, l'assemblage des F est hexagonal compact régulier.

L'angle M-F-M est de 132° .

Pour les autres fluorures RuF_3 , CoF_3 , FeF_3 , la distorsion des octaèdres croît en passant dans l'ordre de Ru à Fe; AlF_3 , VF_3 , TiF_3 , GaF_3 et CrF_3 se rangent également dans cette série.

Ainsi, ces derniers ont une structure intermédiaire entre celle qui résulte de l'assemblage cubique compact et celle qui résulte de l'assemblage hexagonal compact.

La coordination du F aux atomes métalliques est naturellement de 2 et l'angle MFM des liaisons métal-fluor-métal s'écarte parfois appréciablement de 180° (env. 150°).

3° A ces structures, on peut encore, pour comparaison, associer celle de LnF_3 (Ln lanthanide) — tysonite (fluocérite) SB : DO_6 Hexagonal $D_{6h}^4 \equiv P 6_3/mmc$ dans laquelle la coordination 6 des F autour des cations se présente de deux manières différentes : une coordination octaédrique normale et une coordination prismatique, le cation étant situé au centre de gravité d'un prisme trigonal dont les sommets sont occupés par des F.

Enfin, on pourrait encore citer ici les fluorures du type YF_3 Orthorhombique $D_{2h}^6 \equiv Pmma$ dont la série est formée d'un certain nombre de fluorures de lanthanides (variété polymorphe α). Dans ce type de structure, chaque cation est lié à 9 atomes F : 6, aux sommets d'un prisme trigonal, 3 au niveau des centres des faces latérales de ce prisme.

4° Avec répartition statistique.

A ces composés se jumellent les homéotypes anti- LnF_3 constitués essentiellement soit de composés intermétalliques, soit de phosphures arséniures, antimoniures ou bismuthures d'éléments monovalents, les homéotypes de formule $XX'F_6$ où $X = Ba, Pb, Sr, Ca$ et $X' = Tn$ ou U dans lesquels les cations sont répartis statistiquement aux sites occupés par les lanthanides et $ThOF_2$.

5.

1/4 des sites octaédriques sont occupés.

Il est remarquable qu'aucune structure, basée sur l'occupation d'1/4 des sites octaédriques dans un assemblage compact d'atomes d'une seule et même espèce n'ait été mentionnée.

La raison de cette solution de continuité n'a pas été donnée.

6.

1/5 des cavités sont occupées. Il va de soi que tant la maille cubique à faces centrées que la maille hexagonale ne peuvent être conservées telles quelles (remarque p. 25).

a) *Assemblage cubique compact.*

1° Type α - UF_6 . Tétraédrique. Il y a formation d'octaèdres UF_6 qui partagent 2 sommets opposés à des octaèdres voisins. Il en résulte la formation de chaînes d'octaèdres parallèles à l'axe c .

2° Dans le type UCl_5 Monoclinique $C_{2h}^5 \equiv P 2_1/n$, il y a formation de groupes U_2Cl_{10} obtenus par jonction de deux octaèdres voisins au moyen d'une arête commune. Il semble donc que la structure moléculaire soit formée de dimères.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Il n'existe aucun représentant connu.

7.

1/6 des cavités sont occupées.

Ce type de structure, peu probable dans un assemblage cubique compact, n'a pas été observé.

On ne trouve d'ailleurs de représentant que dans le cas de l'assemblage hexagonal compact.

a) *Assemblage cubique compact.*

Pas de représentant.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

1° α - WCl_6 Rhomboédrique $C 3_2^2 \equiv R \bar{3}$.

Par suite de l'impossibilité pour les octaèdres d'avoir des sommets communs, la structure est moléculaire. L'assemblage des Cl est légèrement déformé.

2° UCl_6 Hexagonal $D_{3d}^3 \equiv C \bar{3} m$ diffère de α WCl_6 uniquement par la répartition des atomes métalliques dans les sites octaédriques. β - WCl_6 a le même type de structure que UCl_6 .

*C. Structures dérivant de l'occupation simultanée
de sites tétraédriques et octaédriques*

Si des sites tétraédriques et octaédriques sont simultanément occupés, on peut, en principe, obtenir de nombreuses combinaisons qui dépendent notamment du nombre des sites occupés de chaque type.

1.

Tous les sites sont occupés. La formule est $X_2X'Y$.

a) *Assemblage cubique compact.*

1° Dans l'assemblage cubique compact, on trouve Li_3Bi ou Fe_3Al . Cubique SB DO_3 $O_h^5 \equiv F m \bar{3} m$.

2° $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ Cubique $O_h^5 \equiv F m \bar{3} m$.

Si l'on considère AlF_6 comme ion unique, les ions NH_4 occupent tous les sites tétraédriques et octaédriques ménagés par les groupes AlF_6 . La structure est isotype des structures à haute température de Na_3AlF_6 (Cryolite) et K_3AlF_6 et de celle de $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, à la température ordinaire.

Tous ces composés comportent 2 variétés polymorphes : la variété α monoclinique ($P 2_1/m$) à température ordinaire pour Na_3AlF_6 et K_3AlF_6 et à basse température pour $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ et $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; la variété β , cubique à haute température pour les deux premiers et, à température ordinaire, pour les deux derniers.

Homéotypes.

1° Ba_2CaWO_6 , $\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$ Cubiques $O_h^5 \equiv F m \bar{3} m$.

2° Ba_2SrWO_6 , Ba_3WO_6 , Sr_2WO_6 , BaSrCaWO_6 , BaSrMgWO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ca_2SrWO_6 , Ba_2MgWO_6 , Ca_3WO_6 , Sr_2MgWO_6 , MgSrCaWO_6 , MgCa_2WO_6 .

b) *Assemblage hexagonal compact.*

On a remarqué que, en raison de la trop grande proximité des sites tétraédriques il n'existe pas de représentant de structure à assemblage hexagonal compact dont la totalité des sites tétraédriques soient occupés.

Ceci est vrai a fortiori lorsque les sites octaédriques sont, par surcroît, occupés.

2

1/2 des sites tétraédriques, 1/8 des sites octaédriques sont occupés. La formule est X_9Y_8 ou $X_8X'Y_8$.

a) *Assemblage cubique compact.*

Représentant : Co_9S_8 Cubique SB DO_9 $\text{O}_h^5 \equiv \text{Fm} \bar{3}m$.

Les atomes S formant un assemblage cubique compact, deux espèces d'atomes Co se logent dans les interstices, l'une, à coordination octaédrique, l'autre à coordination tétraédrique.

Une espèce d'atomes S appartient simultanément à 4 tétraèdres et est donc entourée de 4 Co; l'autre espèce appartient simultanément à 4 tétraèdres et 1 octaèdre. Appartient simultanément à ce type la pentlandite $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ et la cobaltpentlandite $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_8\text{S}_8$.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Le nombre des sites octaédriques n'étant pas divisible par 8, il n'existe pas de représentant de ce type de structure avec assemblage hexagonal compact.

3.

1/6 des sites tétraédriques et 1/3 des sites octaédriques sont occupés. La formule est $\text{XX}'\text{Y}_3$ ou X_2Y_3 .

a) *Assemblage cubique compact.*

Le type représentatif est la structure de l' α - In_2S_3 (B.T.) Cubique. Les sites sont occupés statistiquement par les atomes In.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

CaSiO_3 . Wollastonite. Triclinique $\text{C}_2^1 \equiv \text{P} \bar{1}$.

La structure des pyroxènes tricliniques $\text{X} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}$ (Mn, Fe) et de $\text{NaBeF}_3, \text{GaGeO}_3$ peut être considérée comme obtenue par l'occupation des sites octaédriques par les cations X et celle des sites tétraédriques, par Si.

4.

1/8 des sites tétraédriques et 1/2 des sites octaédriques sont occupés. La formule est X_3Y_4 ou $\text{X}_2\text{X}'\text{Y}_4$.

a) *Assemblage cubique compact.*

Le type de structure représentatif est celui des spinellides SB : $\text{H11} - \text{O}_h^7 \equiv \text{Fd} \bar{3}m$, dont le spinelle Al_2MgO_4 est tête de liste. Cette famille est très richement représentée.

Avec une formule $\text{X}_2\text{X}'\text{Y}_4$, on trouverait en effet $\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Rh}, \text{In}$ et $\text{X}' = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

ou encore

$\text{X}' = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$ $\text{Y} = \text{O}$

ou enfin

$\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ $\text{X}' = \text{Mo}, \text{W}$ $\text{Y} = \text{O}$.

Il existe encore des spinellides dans lesquels O est remplacé par F ou CN, X, par un élément monovalent et X', par un élément bivalent.

Enfin, on trouve encore des composés $\text{X}_{4/3}\text{X}_{5/3}\text{O}_4$ ou $\text{X} = \text{Li}$ et $\text{X}' = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{X}_{2/3}\text{X}_{1/3}\text{X}''\text{O}_4$ où $\text{X} = \text{Nb}, \text{Sb}$, $\text{X}' = \text{Co}, \text{Zn}$, et $\text{X}'' = \text{Zn}, \text{Co}$.

$XX'X''O_4$ où $X = Li$, $X' = Cr$, $X'' = Co$, Ti .

Tous ces composés sont cubiques comme le spinelle.

La structure et la cristallographie des spinellides ont été traitées d'une manière développée notamment par GORTER en 1954, HAFNER en 1960 et BLASSE en 1964. La structure résulte d'un assemblage cubique compact comportant 32 anions 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques.

8 sites tétraédriques seulement et 16 sites octaédriques sont occupés par les cations. Les sites tétraédriques sont appelés les sites A, les sites octaédriques, les sites B de sorte que la formule générale des spinellides est AB_2X_4 , la maille-unité contenant 8 molécules.

Dans les spinellides dits normaux, X' occupe $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques et X_2 , la $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques; dans les spinellides inverses, X' occupe $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques et X_2 pour moitié, $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques et, pour moitié, $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques.

Dans la structure idéale, un cation est situé aux $\frac{3}{8}$ du sommet le long de la diagonale du cube, mais il existe de nombreuses structures s'écartant de la structure idéale par le déplacement le long de la diagonale (111) du cube.

Sa coordonnée le long de cette diagonale prend une valeur n différente de 0.375 et la différence $n - 0.375$ est une mesure de la distorsion de la structure. La distorsion peut induire une structure tétragonale, voire orthorhombique. Ceci est dû, soit à la formation d'une surstructure, soit à l'effet Jahn-Teller.

Homéotypes.

1° Il existe des homéotypes tétragonaux $D_{4h}^{19} \equiv I 4_1/cmd$ obtenus par distorsion dont la composition est représentée par la formule générale $X_{1/2} X_{1/2} X_{1/2} Y_4$ où

$X = Li, Cu, Ag$

$X' = Al, Ga, Fe, In$

$X'' = Fe, Ga, Al, In$

$Y = O, S$

A ce type de structure, se rattache la haussmannite Mn_3O_4 — Tétragonal $D_{4h}^{19} \equiv I 4_1/amd$. La structure est homéotype d'un spinellide normal, la coordination de Mn^{3+} étant octaédrique.

La distorsion par rapport aux spinellides est caractérisée par le rapport $c/a = 1.16$. A $1170^\circ C$, la haussmannite devient rigoureusement cubique et isotype des spinellides.

Ce type de structure comprend les composés $X_2X'O_4$ où $X = Mn, In$ et $X' = Mn, Cd, Sr, Ba, Cd, Zn, Mn, Fe$.

2° Avec déficience en cations.

a) Récemment, JOUBERT et DURIF ont réussi à préparer des spinellides à lacunes de formule $X_2X'_3O_8$ avec $X_2 = Co_2, Mn_2, Zn_2, ZnCd, ZnMg$ et $X' = Ti, Ge, Mn$.

b) $\gamma - Al_2O_3$ (γ — Corindon) Cubique SB $D_{57} - O^6 \equiv P 332$ ou $O^7 \equiv P 4_132$

A ce type de structure appartiennent $\gamma - Al_2O_3$, $\gamma - Fe_2O_3$, $\gamma - Ga_2O_3$ et

$\gamma - \text{In}_2\text{S}_3$. La formule chimique des spinellides peut s'écrire $\text{X}_6\text{X}_3\text{O}_{12}$ tandis que celle de $12 \text{Al}_2\text{O}_3$ prend la forme X_6O_{12} . Par rapport à la formule des spinellides, la formule du $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ présente donc un atome manquant. En conséquence, au lieu de 24 sites occupés par les cations, $24 \times 8/9$ soit $21 \frac{1}{3}$ seulement de ces sites sont occupés dans $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Il en résulte une occupation statistique des sites et, par suite, une dégénérescence de l'ordre. Si l'on considère l'assemblage compact des anions comme le fait dominant la structure, les cations assurant la neutralité électrostatique, on voit que toute combinaison qui respecte les coordinations prévues dans la structure peut donner lieu à la structure d'un spinellide. Ceci a pour conséquence que, dans certains cas, la neutralité électrique n'est plus réalisée à l'échelle des ions mais à une échelle nettement plus grande.

3° Co_3S_4 Cubique SB $D_{72} - O_h^7 \equiv F d 3 m$.

Les atomes Co ont les mêmes coordonnées que dans les spinellides. En revanche, les positions des S sont déplacées de manière que la coordination octaédrique cubique prenne la symétrie ternaire $D_{3d} \equiv 3/m$.

Cristallisent dans ce type de structure Co_3S_4 , Ni_3S_4 et leurs homéotypes FeCr_2S_4 et FeNi_2S_4 .

4° Th_3As — Cubique SB $D_{73} - T_d^6 \equiv I \bar{4} 3 d$.

La composition est représentée par X_3Y_4 où $\text{X} = \text{Ln}$ (lanthanide) et $\text{Y} = \text{Se}$ ou encore $\text{X} = \text{U}, \text{Np}, \text{Th}$ et $\text{Y} = \text{Bi}, \text{As}, \text{P}, \text{Sb}, \text{Te}$.

A ce type, il faut associer l'homéotype anti-structure X_3Y_4 où $\text{X} = \text{Ge}, \text{Sb}, \text{Bi}$ et Y est un lanthanide.

5° CrVO_4 Orthorhombique $D_{2h}^{17} \equiv \text{Cmcm}$.

Ce type comprend les composés $\text{XX}'\text{O}_4$ où $\text{X} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Ti}, \text{Mg}$, Fe et $\text{X}' = \text{V}, \text{Cr}, \text{P}, \text{S}$.

La structure, très voisine de celle des spinellides, est formée d'un assemblage cubique compact déformé d'atomes d'oxygène. Les atomes X' occupent les sites tétraédriques, les atomes X , les sites octaédriques mais l'absence d'atomes X aux niveaux $1/4$ et $3/4$ permet aux atomes X' de former une configuration à faces centrées à ces niveaux.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ Olivine Orthorhombique SB : $\text{Hl}_2 - D_{2h}^{16} \equiv \text{Pmcn}$.

La formule générale est $\text{X}_2\text{X}'\text{Y}_4$ avec

$\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{X}' = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Y} = \text{O}$, ou $\text{X} = \text{Al}, \text{Cr}$, $\text{X}' = \text{Be}$, $\text{Y} = \text{O}$, ou $\text{X} = \text{Na}$, $\text{X}' = \text{Be}$ et $\text{Y} = \text{Fe}$.

Les atomes X' occupent des sites tétraédriques, les atomes X , des sites octaédriques.

Chaque octaèdre a 4 arêtes communes avec des octaèdres, 2 arêtes communes avec des tétraèdres, 2 sommets communs avec 2 octaèdres.

Homéotypes.

1° $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ Triphyline SB Hl_2 .

Il s'agit de composés du type $\text{XX}'\text{X}''\text{Y}_4$ avec $\text{X} = \text{A}$, $\text{X}' = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$.

$\text{X}'' = \text{Be}$ et $\text{Y} = \text{O}$ ou $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$, $\text{X}' = \text{Fe}, \text{Mn}$, $\text{X}'' = \text{P}$ et $\text{Y} = \text{O}$,

ou $\text{X} = \text{Ca}$ $\text{X}' = \text{Mg}, \text{Mn}$ $\text{X}'' = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{Y} = \text{O}$

ou $\text{X} = \text{Li}$ $\text{X}' = \text{Y}$ $\text{X}'' = \text{Si}$ et $\text{Y} = \text{O}$

ou $\text{X} = \text{Al}$ $\text{X}' = \text{Mg}$ $\text{X}'' = \text{B}$ et $\text{Y} = \text{O}$

ou $X = \text{Na}$ $X' = \text{Li}$ $X'' = \text{Be}$ et $Y = \text{F}$
avec les homéotypes $\text{Sr}_3\text{MgGe}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_3\text{MgSe}_2\text{O}_8$.

5.

1/12 des lacunes tétraédriques et 1/3 des lacunes octaédriques sont occupées.

a) *Assemblage cubique compact.*

Le nombre total des lacunes tétraédriques n'étant pas divisible par 12, aucun représentant de structure basée sur l'assemblage cubique compact n'est connu.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ — Topaze Orthorhombique SB : SO_5 — $D_{2h}^{16} \equiv \text{Pbnm}$.

La topaze est l'unique représentant connu. Chaque ion Al est entouré de 4 O appartenant à des groupements SiO_4 et de 2(OH, F). La coordination de Si est tétraédrique.

6.

1/16 des sites tétraédriques et 1/2 de sites octaédriques sont occupés dans un assemblage mixte cubique hexagonal compact d'atomes d'oxygènes.

La formule générale est $X_2^{2+}\text{Mo}_3^{4+}\text{O}_8$
où X^{2+} est représenté par Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. La moitié des ions X occupent des sites tétraédriques, l'autre moitié et les ions Mo^{4+} occupent des sites octaédriques.

D. Structures dérivant d'assemblages compacts formés par deux espèces différentes d'atomes ou d'ions

Il arrive que l'assemblage compact soit réalisé à partir d'atomes ou d'ions d'espèces différentes, Y, Y' avec occupation des sites tétraédriques ou octaédriques par des atomes ou ions X.

La constitution chimique de représentants de ce type général de structure peut être $X_nY_mY'_p$ où Y et Y' forment un assemblage compact.

Si la coordination est tétraédrique, on a nécessairement $n \leq 2(m + p)$; si elle est octaédrique, $n \leq m + p$.

Suivant les cas, les atomes ou ions X peuvent se placer en des sites tétraédriques ou octaédriques symétriques ou asymétriques c'est-à-dire être entourés d'ions Y, Y' des deux espèces ou d'ions d'une seule espèce.

Il va de soi que dans les structures essentiellement ioniques, si Y' porte une charge de même signe que X, les ions X se placent spécifiquement aux centres de gravité de groupements tétraédriques ou octaédriques formés par les ions Y. Dans ce cas, $n \leq 2m$ ou $\leq m$ suivant que sont occupés les sites tétraédriques ou octaédriques.

$$1^{\circ} n = \frac{m + p}{4}.$$

La formule de constitution est XY_3Y' .

a) *Assemblage cubique compact.*

Parmi les structures dérivées de l'assemblage cubique compact, on trouve l'importante famille des perovskites (type $TiCaO_3$) et des composés homéotypes ou voisins.

$CaTiO_3$ Perovskite — Cubique SB : $G\bar{5} - O_h^1 \equiv P m \bar{3} m$.

Les cristaux du type perovskite étaient primitivement décrits comme cubiques. On a constaté cependant que ce type de structure, représenté par un certain nombre de composés, est idéal et que, par des distorsions mineures, les cristaux pouvaient appartenir également aux systèmes tétragonal, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique, voir monoclinique.

Cette multiplicité possible de structures homéotypes très voisines a longtemps donné lieu à une certaine confusion.

Dans la structure idéale, les ions YY' du composé XY_3Y' réalisent un assemblage cubique compact, les ions Y' occupant 2 centres de faces opposées dans la maille cubique à faces centrées.

Les ions X occupent les centres de tous les octaèdres formés exclusivement par les ions Y .

On peut aussi se représenter la structure des perovskites XY_3Y' comme résultat de l'existence d'octaèdres XY_6 ayant tous leurs oxygènes communs. Au centre de l'espace laissé libre par ces octaèdres, on trouve un atome Y' . De nombreux composés XY_3Y' du type perovskite présentent des variétés polymorphes.

Au type perovskite cubique appartiennent des composés XY_3Y' où $X = Ti, V, Zr, Pb, Hf, Fe, Y = O, Y' = Ca, Sr, Ba, Sn, Cd, Pb$ ou $X = Fe, Mn, Cr, Co, Ga, Al, Se, Y = O, Y' = Ln (Ce, La, Nd, Pr, Gd, Sm, Eu, Y)$ ou encore $X = Nb$

$Y = O$

$Y' = K$

$X = Ta$

$Y = O$

$Y' = Sn$

$X = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$

$Y = F$

$Y' = K, NH_4, Rb, Cs$

Homéotypes.

1^o Rhomboédrique $D_{3d}^5 \equiv R \bar{3} m$

avec $X = Al, Ga, Ni$

$Y = O$

$Y' = Ln (La, Sm, Ce, Nd, Pr)$

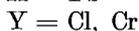
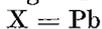
2^o Hexagonal $C_{6v}^4 \equiv P 6_3mc$

avec $X = Ti, Mn$

$Y = S, O$

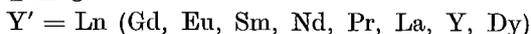
$Y' = Ba, Sr$

3° Tétragonal avec

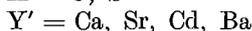
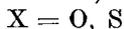


4° Orthorhombique $D_{2h}^{16} \equiv \text{Pcmn}$

avec $X = \text{Al, Fe, V, Sc, Ga, Cr, In, Y, Ru}$



ou $X = \text{Ti, Zr, Ce, Pb}$

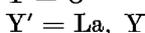


5° Monoclinique $C_{2h}^2 \equiv \text{P } 2_1/m$

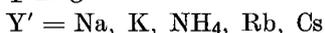
avec $X = \text{Ti, Zr, Sn, Th, Ce, Hf, Pr}$



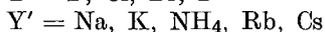
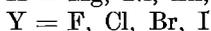
ou $X = \text{Al, Cr}$



ou $X = \text{I}$



ou $X = \text{Mg, Ni, Zn, Ca, Cd, Hg}$



ou encore $X = \text{Nb, Ta}$



De nombreux autres homéotypes de la perovskite sont connus.

Les composés de formule générale $X_2Y_6Y'Y''$ avec $X = \text{Ba, Sr}$, $Y = \text{O}$, $Y' = \text{Zn, Fe, Co, Ni}$ et $Y'' = \text{W}$, appartiennent au type cubique de la perovskite sous forme d'une structure avec axe double par suite de l'alternance de X et W .

CsAuCl_3 a une structure très voisine de celle de la perovskite. Le composé est noir comme cela se présente régulièrement lorsque les composés analogues sont formés de complexes comportant des ions de valences différentes de telle sorte que la formule chimique doit s'inscrire $\text{Cs}_2\text{Au}^+ \text{Au}^{3+} \text{Cl}_6$. (Au^+ a une coordination 2; Au^{3+} a une coordination carrée).

La distorsion de la structure de la perovskite tient essentiellement au changement de coordination, la coordination 6 étant remplacée par une double coordination : 2 pour la moitié (Au^+) des atomes Au , 4 pour l'autre moitié (Au^{3+}).

Dans K MgF_3 , la séquence est $\text{ABC ABC} \dots$ c'est-à-dire cubique compacte.

La forme α (haute température) de K_2LiAlF_6 est homéotype de K_2MgF_3 , Mg_2 étant remplacé par $\text{Li} + \text{Al}$.

$\beta\text{-K}_2\text{LiAlF}_6$ (basse température) cristallise également dans une forme homéotype de la perovskite.

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Parmi les structures dérivées de l'assemblage heuagonal compact, on trouve celles de BaNiO_3 , CsCuCl_3 et CsNiCl_3 .

BaNiO₃. Hexagonal C_{6v}⁴ ≡ P 6₃/mc.

Les ions X (Ni) n'étant en liaison avec aucun ion Y' occupent des sites octaédriques entourés exclusivement par des ions Y. Les ions X se placent en colonnes parallèles à l'axe c, les actaèdres XY₆ ayant en commun les faces parallèles à (0001). On connaît comme représentants Ba NiO₃ et β-Ba MnO₃ (basse température).

CsCuCl₃(XYZ₃). Orthorhombique D_{2h}¹⁷ ≡ Cmem.

La structure de CsCuCl₃ s'écarte de la précédente en raison de la coordination particulière des ions Cu. L'étude cristallographique des composés du cuivre a montré en effet que la coordination 6 du cuivre correspond souvent à un octaèdre déformé constitué par 4 atomes proches du Cu aux sommets d'un carré centré sur l'atome de Cu et 2 atomes plus éloignés situés sur une perpendiculaire au plan précédent. Cette anisotropie dans la coordination octaédrique introduit une distorsion qui se manifeste ici par l'écartement des couches qui forment l'assemblage compact.

CsNiCl₃. Hexagonal D_{6h}⁴ ≡ P 6₃/mmc.

Dans CsNiCl₃, les groupes NiCl₆ sont superposés en colonnes et ont des faces opposées en commun. Les Ni occupent des sites octaédriques entre les Cl.

A cette structure se rattache la structure particulière de I Li(H₂O)₃.

c) *Assemblage mixte compact.*

Dans cet assemblage, les séquences d'atomes sont ABCACB..., et apparaissent dans le type BaTiO₃ hexagonal.

La forme hexagonale (à haute température) de BaTiO₃ est homéotype de la pérovskite. La forme β (haute température) est également homéotype de la pérovskite, et par conséquent, de BaNiO₃; c'est une surstructure du type BaNiO₃.

d) Enfin, dans α-BaMnO₃ (Hexagonal D_{6h}⁴ ≡ P 6₃/mmc) la structure dérive d'un assemblage hexagonal compact d'ions Ba⁺⁺ et O⁻⁻ analogue à celui de la pérovskite mais avec une séquence ABAC.

$$2^{\circ} n = \frac{m + p}{6}$$

a) *Assemblage cubique compact.*

Type Cs₃As₂Cl₉. Rhomboédrique — D_{3d}³ — C $\bar{3}$ m.

La structure de Cs₃As₂Cl₉ et celle de Cs₃Pu₂Cl₉ sont très analogues, les groupements As₂Cl₉ et Pu₂Cl₉ résultant, comme dans d'autres composés analogues, de l'adjonction de 2 octaèdres accolés par une face. Toutefois, ces octaèdres subissent ici une distorsion accusée qui écarte 3 des Cl. Il en résulte la formation de groupes moléculaires AsCl₃(PuCl₃) plutôt que de groupements octaédriques AsCl₆(PuCl₆).

b) *Assemblage hexagonal compact.*

Type Cs₃Tl₂Cl₉. Hexagonal C_{6h}² ≡ C 6₃/m.

Comme les précédentes, la structure de ce composé X₃Y₉Y₂ dérivé d'un assemblage hexagonal compact d'ions X⁺ et Y⁻. L'ion (Y'₂Y₉)³⁻ est constitué par la soudure, par une face commune, de 2 octaèdres Y'Y₆.

Pour les composés appartenant à ce type,

$$\begin{array}{lll} X = \text{Cs}, & Y = \text{Cl}, & Y' = \text{Tl}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti} \\ X = \text{K} & Y = \text{Cl} & Y' = \text{W} \end{array}$$

c) *Assemblage mixte ABCACB.*

Il est représenté par $K_3W_2Cl_9$. Hexagonal $C_{6h}^2 \equiv P 6_3/m$.

$$3^\circ n = \frac{m + p}{8}.$$

a) *Assemblage hexagonal compact.*

Type K_2GeF_6 . Hexagonal : $C_{6v}^4 \equiv C 6_3/mc$. Ce type de structure est fréquent parmi les hexafluorures, rare parmi les hexachlorures. Parmi ceux-ci cependant, on trouve Cs_2PuCl_6 , Cs_2ThCl_6 , Cs_2VCl_6 . On peut la décrire comme une anti-structure du type $C6(CdI_2)$ dans laquelle les ions Cs et Pu(Th ou V) Cl_6 jouent les rôles respectifs de I et Cd.

Les hexafluorures appartenant à ce type de structure sont essentiellement des composés d'éléments alcalins, K, Rb, NH_4 , Tl, Cs et d'éléments tétravalents Si, Ge, Mn, Ti, Cr, Re, BNi, Pd, Pt.

b) *Assemblage compact mixte ABAC.*

Type K_2MnF_6 . Hexagonal.

Dans ce type de structure où les ions K et F forment un assemblage compact, celui-ci résulte de la succession de couches AB AC. A ce type appartiennent essentiellement des fluorures complexes d'éléments alcalins et du Ti et d'éléments tétravalents.

Remarquons qu'un grand nombre d'hexafluorures appartiennent à la fois aux 2 types de structure précédents et au type K_2PtCl_6 et comportent ainsi 3 variétés polymorphes.

CONCLUSIONS

L'examen précédent montre qu'un très grand nombre de structures de composés inorganiques peuvent être dérivées d'assemblages compacts.

On ne peut qu'être étonné que des assemblages aussi symétriques et aussi simples puissent fournir la trame de structures de composés même relativement complexes.

Dans cette revue n'ont pas été repris les nombreux polytypes de CSi , ZnS , CdI_2 , $Al_xC_yN_z$ qui dérivent également, par des processus variés, de la superposition de couches hexagonales compactes.

Certaines structures, comme le $CsCl$ et les structures cubiques centrées d'éléments, basées sur une coordination 8, ne s'intègrent pas dans la liste des structures que nous avons considérées et ne sont que des assemblages quasi-compacts. On pourrait cependant étendre la classification à ces composés en se souvenant que, notamment dans le fer et certains halogénures alcalins, un polymorphisme par changement de coordination primaire avec dilatation permet de passer, par une transformation énantiotrope, du type de structure $CsCl$ au type $NaCl$.

Il va de soi que de nombreuses structures ne sont pas justiciables de ce mode de classification, soit, comme dans certains silicates en raison de la complexité de la constitution, soit en raison de l'existence dans la structure d'ions de grandes dimensions qui ne s'accrochent pas des coordinations 6 et 4.

Enfin, il existe encore un certain nombre de structures de composés dérivés de radicaux plans (CO_3 , NO_3 , BO_3 , PtX_4 , PdX_4 , NiX_4 , AuX_4 , CuX_4 , AgX_4) dont la forte anisotropie exclut la description sur la base d'assemblages compacts.

En étendant la classification ci-dessus par la considération de composés à radicaux tétraédriques, octaédriques et à coordination 8, on pourrait semble-t-il, remplacer avantageusement le type de classification empirique des Strukturberichte par une classification plus rationnelle qui permette des études comparées et une vue plus générale de la cristallographie.

Fraction des sites occupés	Assemblage		Formule	Coordi-nence	Homéotypes
	Cubique compact ABC (c)	Hexagonal compact AB (h)			
1/1			X_2Y	4: 8	
	CaF ₂ (Fluorine)				1° Antistructure : Li ₂ S, MgAgAs, (PtCl ₆)K ₂ (SiF ₆)K ₂ 2° Surstructure : LnOF, AnOF, γ -Na ₂ UF ₆ 3° Avec répartition statistique : LnOF, AnOF, α -K ₂ ThF ₆ , KLaF ₄
		néant			
3/4			X_3Y_2	4: 6	
	α -Mn ₂ O ₃				1° Normaux : γ -Bi ₂ O ₃ 2° Antistructure : Mg ₃ P ₂ , Zn ₃ P ₂ (?)
		néant			
1/2			XY	4: 4	
	β -ZnS (blende)				1° Normaux : Diamant 2° Avec surstructure : CuFeS ₂ , Cu ₂ FeSnS ₄ , Cu ₂ NiGeS ₄
		α -ZnS (würtzite)			1° Avec surstructure : Cu ₂ ZnGeS ₄ , BeSiN ₂ , Cu ₃ AsS ₄ 2° Avec répartition statistique des cations : CdZnSe ₂ , GaInSb ₂ , AgInS ₂

Fraction des sites occupés	Assemblage		Formule	Coordi- nance	Homéotypes
	Cubique compact ABC (c)	Hexagonal compact AB (h)			
3/8			X_3Y_4 ou $X_2X'Y_4$	4:4	
	Al_2CdS_4 , Al_2CdTe_4 β - In_2CdS_4 $GaZnS_4$ β - Ag_2HgI_4				1° Avec surstructure : β - Cu_2HgI_4 2° Avec répartition statistique : β - Ag_2HgI_4 α - Cu_2HgI_4 3° Ga_2HgTe_4 4° α - In_2CdS_4
		Be_2SiO_4 (phénacite) Zn_2SiO_4 (willémite) Fe_2SbS_4 (berthiérite) β - Al_2ZnS_4 γ - Al_2ZnS_4			
	Assemblage mixte cubique — hexagonal compact C_3Al_4				1° Avec antistructure : Fe_3S_4 2° Al_3FeS_4

Assemblages compact à sites octaédriques occupés

Fraction des sites occupés	Assemblage		Formule	Coordi- nance	Homéotypes
	Cubique compact	Hexagonal compact			
1/1			XY	6:6	1° Normaux (avec distorsion) : HgS, GeS, GeTe 2° Avec surstructure : LiNiO ₂ , LiInO ₂ , Li ₂ TiO ₃ , Li ₃ NbO ₄ , Li ₃ TaO ₄ , PbAgAs ₃ 3° Avec répartition statistique des cations : LiBiS ₂ , LiFeO ₂ , Na ₂ CeO ₃ , Li ₃ NbO ₄ (B.T.) 4° Avec nombre d'atomes différents : α et β NaSH, FeS ₂ (pyrite), FeS ₂ (marcasite), CaC ₂ , FeAs ₂ , FeAsS, CaAs ₂ , CO ₂ , KCN
	NaCl (sel gemme)				1° Normaux : MnP, LnCu ₂ , LnZn ₂ 2° Avec déficience en cations (sites vacants) : Pt ₂ Ge ₃ , chalcogénures Fe ₃ S ₃ 3° Avec répartition statistique : WC 4° A structure complétée : AlB ₂ , Zr ₃ Te ₂
		Assemblage mixte (cubique — hexagonal compact) AsTi, Am			

$1/3$			X_2Y_3	$6:4$	
	néant				
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindon)			1° Normaux : FeTiO_3 , Ni_3TeO_6 , LiSbO_3 , LiIO_3
	Assemblage mixte (cubique — hexagonal compact) Bi_2S_3				
$1/2$			XY_2	$6:3$	
	CdCl_2 (structure stratifiée)				1° Antistrukture : Cs_2O 2° Normaux : TiO_2 (anatase), $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atacamite)
		CdI_2 structure stratifiée			1° Antistrukture : Ag_2F , $\alpha\text{-K}_2\text{GeF}_6$ 2° Avec nombre d'atomes différents : La_2O_3 — Sb_2Mg_3 — Sm_2O_3 — Gd_2O_3 3° Structure très apparentée : MoS_2 (molybdénite)
		TiO_2 (rutile) structure charpentée			1° Normaux (par distorsion) : In O.OH $\gamma\text{-AlO.OH}$ (boehmite) MgWO_4 CuF_2 2° Avec surstructure : α) (birutile) TeO_2 $\alpha\text{-Al O.OH}$ β) trirutile FeTa_2O_6 PbSb_2O_6

Fraction des sites occupés	Assemblage		Formule	Coordi- nance	Homéotypes
	Cubique compact	Hexagonal compact			
					3° Avec répartition statistique des cations : GaNbO ₄ CrTiNbO ₆
	Assemblage mixte cubique — hexagonal compact				
		CdI ₂			1° Normaux (avec distorsion) : HgBr ₂ 2° Avec surstructure : Cd OH Cl
1/3			XY ₃	6:2	
	CrCl ₃ structure stratifiée				1° Normaux (avec distorsion) : AlCl ₃ γ-Al(OH) ₃ Hydrargillite (gibbsite) 2° MoO ₃

Fraction de sites occupés	Assemblage		Formule	Coordinee	Homéotypes
	Cubique compact	Hexagonal compact			
1/4			XY ₄		
	néant	néant			
1/5			XY ₅	6 : 1	
	α — UF ₅ UCL ₅				
1/6				6 : 1	
	néant	α — WCl ₆ UCl ₆ et β — WCl ₆			

Assemblages compacts à sites tétraédriques et octaédriques occupés simultanément

Fraction des sites tétraédriques occupés	Fraction des sites octaédriques occupés	Assemblage		Formule	Coordinance	Homéotypes
		cubique compact	hexagonal compact			
1/1	1/1			X_3Y ou $X_3X'Y$		
		1° Fe_3Al 2° $(NH_4)_3AlF_6$				
			néant			
1/2	1/8					
		Co_9S_9				
			néant			
			néant			
1/6	1/3			$XX'Y_3$		
		$\alpha - In_2S_3$ (B.T.)				
			$CaSiO_3$			

Assemblages compacts à sites octaédriques occupés

Fraction des sites occupés	Assemblage		Formule	Coordination	Homéotypes
	cubique compact	hexagonal compact			
1/3					
	ReO ₃ structure charpentée				<ol style="list-style-type: none"> 1. Normaux (avec distorsion) : ScF₃, WO₃ 2. Antistructure NdCu₃ 3. Avec surstructure CaPbF₆
		BiI ₃			<ol style="list-style-type: none"> 1. Normaux (vace distorsion) : MnF₃, CrO₃, AlCl₃ 2. Avec changement de groupe spatial : RbF₃ 3. Avec changement de coordination : LnF₃ (Tysonite) — YF₃ 4. Avec répartition statistique : anti LnF₃, Na₃I, BaThF₆, ThOF₂

Assemblages compacts à sites tétraédriques et octaédriques simultanément occupés

Fraction des sites tétraédriques occupés	Fraction des sites octaédriques occupés	Assemblage		Formule	Coordinnence	Homéotypes
		Cubique compact	Hexagonafpocmcat			
1/8	1/2	Al ₂ MgO ₄ Spinellides				<ol style="list-style-type: none"> 1. Normaux (avec distorsion) : Mn₃O₄ (Hausmannite) 2. Avec déficience en cations : CO₂Ti₃O₈, γ-Al₂O₃ 3. Avec changement de coordination : Co₃S₄ 4. Avec changement de groupe : spatial Th₃As₄ et antistructure 5. CrVO₄
						Li(Mn, Fe)PO ₄ Triphylite
1/12	1/3		(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Olivine			
		naént				
1/16	1/2		Al ₂ SiO ₄ (OH, F) ₂ topaze			
			Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact			
			X ₂ ³⁺ Mo ₃ ³⁺ O ₄			

Assemblages compacts à 2 espèces ou d'ions — Assemblages compacts à sites octaédriques occupés

Fraction des sites octaédriques occupés	Assemblage		Formule	Coordination	Homéotype
	cubique compact	hexagonale compact			
$\frac{1}{4}n = \frac{m+p}{4}$					
	CaTiO ₃ Pérovskite				a) Rhomboédrique b) Hexagonal c) Tétraonal d) Orthorhombique e) Monoclinique f) CsAuCl ₃ g) β — K ₃ LiAlF ₆
		BaNiO ₃ CsCuCl ₃ CsNiCl ₃			IL ₄ (H ₂ O) ₃
	cubique compact	Assemblage mixte compact — hexagonal compact (hcc)			
		BaTiO ₃ (hexagonal) KMgF ₃			Homéotype de CaTiO ₃ et BaNiO ₃ α K ₃ LiAlF ₆ (haute température)
	cubique compact	Assemblage mixte compact — hexagonal compact			
		BaMnO ₃			

	Assemblage					
	cubique compact	hexagonal compact				
$1/6 n = \frac{m+p}{6}$						
	$Cs_3As_2Cl_9$ $Cs_3Pu_2Cl_9$					
		$Cs_3Tl_2Cl_4$				
	Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact (hcc) $K_3W_2Cl_9$					
$1/8 n = \frac{m+p}{8}$						Homéotype de CaF_2 en posant $PtCl_6 = X$
		K_3GeF_6				antistrukture de $CdI_2(C6)$
	Assemblage mixte cubique compact — hexagonal compact (hc)					
	K_2MnF_6					