

Evaluation des Rayons Ioniques et des Charges Ioniques dans les Chalcogénohalogénures MXY . Critères d'Identification des Anions Isoélectroniques. Application aux Oxyfluorures d'Yttrium et de Lanthanoïdes

PAR P. BESANÇON

*Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS n° 200),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris CEDEX 06, France*

(Reçu le 19 octobre 1981, accepté le 10 mars 1982)

Abstract

Absolute ionic radii are calculated by an iterative procedure using modified Voronoi polyhedra. Relative ionic charges are estimated by electrostatic flux from solid angles of the faces of these polyhedra. Good correlation is observed between ionic charges, ionic radii, electronegativities, oxidation numbers and geometric overlap of atomic spheres. Chalcogenide anions are distinguished from isoelectronic halogenide ions by several criteria: either they are smaller, or they show covalent overlap, or their ionic charges are higher.

Introduction

Dans le précédent article (Besançon, 1982), nous avons décrit un procédé d'estimation des rayons ioniques absolus et des charges ioniques relatives au sein des structures cristallines ioniques. Ce procédé ne nécessite que les seules données géométriques de la structure à l'exclusion de toute autre mesure physique. Nous avons entrepris de l'appliquer à plusieurs séries de chalcogénohalogénures MXY isostructuraux, avec l'ambition de caractériser par leur environnement les anions isoélectroniques indiscernables aux rayons X , tels O^{2-} et F^- , S^{2-} et Cl^- , etc.

Les oxyfluorures d'yttrium, de lanthanoïdes et de plutonium MOF offrent un bon exemple des difficultés que l'on peut rencontrer pour identifier deux anions isoélectroniques en l'absence de composés isotopes.

Zachariasen (1951) a décrit une variété rhomboédrique stoechiométrique des oxyfluorures YOF , $LaOF$, $PuOF$ et une variété tétragonale de YOF et $LaOF$ présentant un domaine d'homogénéité dont la formule MOF représente une extrémité. La structure a été déterminée sur poudre et l'unité asymétrique contient une masse formulaire MOF . Pour distribuer les ions O^{2-} et F^- sur les deux sites disponibles, Zachariasen se fonde sur les valeurs comparées des distances $M-O$

et $M-F$ dans les oxydes et dans les fluorures. Il attribue à l'oxygène le site distant de 2,58 Å de l'atome de lanthane, et au fluor le site distant de 2,42 Å.

Dans le même article, Zachariasen mentionne l'existence de deux solutions possibles de la structure tétragonale compatibles avec les intensités observées sur diffractogramme de poudre. Ces deux solutions diffèrent uniquement par la valeur du paramètre u qui définit la position de l'ion M^{3+} en $\frac{1}{2}, 0, u$ et $0, \frac{1}{2}, \bar{u}$. Les deux valeurs possibles de u sont $u = 0,222$ et $u = 0,278 = \frac{1}{2} - 0,222$.

L'examen de la structure indique que la solution $u = 0,278$ est équivalente à la solution $u = 0,222$ après permutation des sites de l'oxygène et du fluor. Zachariasen rejette la solution $u = 0,278$ parce qu'elle conduit à des distances $M-F$ supérieures aux distances $M-O$.

Plusieurs auteurs se sont prononcés par la suite en faveur d'une distribution opposée des ions O^{2-} et F^- dans la structure rhomboédrique.

Templeton (1957) et Hoppe (1970) évaluent l'énergie réticulaire au moyen du potentiel de Madelung du cristal. La permutation contraire à celle de Zachariasen s'avère la plus stable. Mann & Bevan (1970) ont affiné la structure d'un monocristal d'oxyfluorure d'yttrium rhomboédrique et ont observé un écart de 1% du résidu R entre les deux distributions possibles, en défaveur de celle de Zachariasen.

O'Keeffe (1979) suppose que l'on peut étendre aux oxyfluorures les corrélations définies par Brown (1977) au sein des oxydes entre les distances atomiques et les ordres de liaison. Il apparaît alors que la somme des ordres de liaison reliant l'oxygène, selon Zachariasen, à ses voisins est nettement inférieure à 2 et s'ajuste mieux à la valence du fluor. Nous montrerons que l'examen comparé des rayons ioniques et des charges ioniques au sein de nombreux chalcogénohalogénures apporte de nouveaux arguments en faveur de l'inexactitude de la distribution de Zachariasen, ainsi qu'un commencement d'explication de l'anomalie des distances inter-

atomiques dans les oxyfluorures YOF et LaOF par rapport aux distances observées dans les oxydes et fluorures métalliques.

Méthode

Résumons le procédé décrit dans le précédent article. Il s'agit d'un calcul itératif se déroulant selon les étapes suivantes.

(1) Un rayon ionique arbitraire est affecté à chaque ion, celui de Shannon & Prewitt (1969) par exemple.

(2) Un polyèdre convexe dont les faces sont normales aux distances interatomiques d_{ij} est construit autour de chaque ion. Il diffère des polyèdres de Voronoï par la position radiale des faces. Celles-ci sont les plans radicaux des sphères atomiques dont les rayons R_i ont été précédemment attribués: lieux géométriques des points d'où l'on peut leur mener des tangentes égales. Ces polyèdres remplissent l'espace sans interstice. La distance F_{ij} d'un noyau atomique i à la face relative au voisin j , situé à la distance D_j , est donnée par la formule:

$$F_{ij} = \frac{D_{ij}^2 + R_i^2 - R_j^2}{2D_{ij}}$$

Une variante consiste à partager les distances interatomiques D_{ij} par les faces, dans le rapport des rayons ioniques R_i et R_j . De petits interstices apparaissent alors aux sommets de polyèdres.

(3) Le rayon ionique de chaque ion est alors recalculé par la moyenne pondérée des distances entre le noyau atomique et les faces du polyèdre qui l'entoure. Les coefficients de pondération sont les angles solides des faces vues du noyau atomique central, ou, selon d'autres variantes, les aires de ces faces, ou les volumes pyramidaux compris entre ces faces et le noyau central.

(4) Le calcul est alors réitéré à l'étape (2) jusqu'à convergence des rayons ioniques et stabilisation des polyèdres.

(5) On affecte à chaque ion une charge égale à son nombre d'oxydation.

(6) Le produit de la charge par l'angle solide d'un interface anion-cation détermine un flux électrostatique à travers cet interface. A ce stade du calcul, les flux de sens contraire à travers chaque interface, engendrés par l'anion et par le cation, sont inégaux en valeur absolue. Le flux à travers les interfaces d'ions de mêmes signes sont supposés nuls.

(7) La charge de chaque ion est alors identifiée à la somme des flux électrostatiques en provenance de ses voisins qui convergent vers lui.

(8) Le calcul est réitéré à l'étape (6) jusqu'à convergence des charges et égalisation des flux entrant et sortant à travers chaque face.

Les charges ainsi calculées sont relatives: certaines sont supérieures au degré d'oxydation de l'ion, d'autres sont inférieures. Leur somme est arbitrairement ajustée à la somme des nombres d'oxydation des ions de même signe. Nous proposons de les appeler charges résultantes, terme ambigu destiné à exprimer qu'elles sont le résultat d'un calcul d'une part, et, d'autre part, qu'elles résultent de l'interaction électrostatique des ions dans la structure cristalline.

De même, nous qualifierons de résultants les rayons ioniques que nous avons définis. Plusieurs critères permettent d'apprécier la validité des estimations obtenues:

– Indépendance des valeurs finales des rayons et des charges par rapport à leurs valeurs initiales, et par rapport aux variantes de calcul.

– Validité de l'assimilation des ions à des sphères dures en contact mutuel: les faces doivent être approximativement équidistantes de l'atome central du polyèdre; les rayons des anions, s'ils sont en contact mutuel, doivent rester quasi invariants lorsqu'on enlève (par le calcul) les cations de la structure devenue ainsi totalement lacunaire.

Résultats

Nous avons appliqué cet algorithme aux chalcogénohalogénures MXY dont l'unité asymétrique ne contient qu'une masse formulaire MXY , afin de pouvoir effectuer des comparaisons valables. Notamment, nous avons rencontré la description des types structuraux suivants:

– BiOCl, représenté par BiOF, BiOCl, BiOBr, BiOI, PuOCl, PuOBr, PuOI, LaOCl, LaOBr, LaOI, PrOCl, NdOCl, NdOBr, SmOCl, HoOCl, YOCl, TmOI, PbFCl, PbFBr, UOS, NpOS, ThOS, ThOSe, ThOTe (Wyckoff, 1963).

Nous avons inclus, pour étendre nos comparaisons, quelques chalcogénures MXX' et quelques halogénures MYY' appartenant à ce type.

– BiSCl, représenté par BiSCl, BiSBr, BiSI, BiSeBr, SbSBr, SbSI (Wyckoff, 1963).

– FeOCl, représenté par FeOCl, AlOCl, InOCl, InOBr (Wyckoff, 1963), ErSCl (Sfez & Adolphe, 1973).

– LaOF rhomboédrique, représenté par LaOF, YOF, PuOF (Zachariasen, 1951; Mann & Bevan, 1970).

– LaOF tétragonal, représenté par LaOF, YOF (Zachariasen, 1951).

– LaSeF (Nguyen Huy Dung, 1973b).

– YSeF (Nguyen Huy Dung, 1973a).

– CeSI (Etienne, 1969).

– SmSI (Savigny, Laruelle & Flahaut, 1973).

– NdSBr (Savigny, Adolphe, Zalkin & Templeton, 1973).

– LuSBr (Collin, Dagron & Thevet, 1974).

La distribution des anions isoélectroniques a été faite conformément aux publications citées sans préjuger de la discussion ultérieure.

Tableau 1. Rayons ioniques, charges ioniques relatives, et recouvrement $M-X$ des sphères ioniques des chalcogénohalogénures $MX Y$ (Å)

	$R(M)$	$R(X)$	$R(Y)$	X/Y	$\Delta(M-X)$
BiOF	1,08	1,24	1,68	0,75	0,05
BiOCl	1,13	1,33	1,85	1,08	0,15
BiOBr	1,11	1,37	1,94	1,19	0,16
BiOI	1,09	1,40	2,07	1,34	0,17
PuOCl	1,17	1,32	1,81	1,03	0,14
PuOBr	1,17	1,36	1,90	1,20	0,19
PuOI	1,10	1,37	2,10	1,36	0,12
LaOCl	1,20	1,36	1,84	1,08	0,16
LaOBr	1,21	1,38	1,91	1,19	0,20
LaOI	1,15	1,46	2,11	1,38	0,19
PrOCl	1,18	1,33	1,83	1,03	0,14
NdOCl	1,17	1,32	1,81	1,03	0,14
NdOBr	1,17	1,37	1,90	1,21	0,19
SmOCl	1,15	1,32	1,78	1,19	0,18
HoOCl	1,13	1,29	1,75	1,19	0,17
YOCl	1,14	1,28	1,76	1,02	0,14
TmOI	1,05	1,36	2,06	1,46	0,15
FbFCl	1,19	1,39	1,89	0,84	0,07
PbFBr	1,21	1,43	1,95	0,87	0,08
UOS	1,11	1,32	1,74	0,93	0,09
NpOS	1,11	1,32	1,73	0,93	0,10
ThOS	1,18	1,27	1,78	0,83	0,06
ThOSe	1,22	1,30	1,81	1,01	0,14
ThOTe	1,26	1,35	1,88	1,04	0,14
BiSCl	1,13	1,74	1,80	1,11	-0,01
BiSBr	1,12	1,62	1,98	1,03	-0,04
BiSI	1,10	1,69	2,11	1,04	0,03
BiSeBr	1,17	1,65	2,08	0,96	-0,03
SbSBr	1,06	1,67	2,03	1,10	0,06
SbSI	1,15	1,61	2,07	1,16	-0,04
FeOCl	0,61	1,39	1,80	1,68	-0,02
AlOCl	0,69	1,22	1,88	1,63	0,00
InOCl	0,68	1,46	1,87	1,70	-0,02
InOBr	0,70	1,45	1,95	1,75	0,01
ErSCl	0,78	1,88	1,91	1,65	-0,03
LaSeF	1,16	2,06	1,16	2,84	0,04
YSeF	0,86	2,05	1,37	1,75	0,04
CeSI	1,13	1,82	2,08	1,63	0,11
SmSI	1,07	1,71	2,19	1,38	0,02
NdSBr	1,03	1,81	1,97	1,52	0,03
LuBSr	0,77	1,89	1,99	1,91	0,00

Tableau 2. Rayons ioniques (Å), charges ioniques et recouvrement des sphères atomiques des oxyfluorures de lanthane et d'yttrium

	$R(M)$	$R(X)$	$R(Y)$	X/Y	$\Delta(M-X)$
LaOF rhomboédrique					
Permutation de Zachariasen	1,034	1,426	1,469	0,71	-0,120
Permutation opposée	1,034	1,469	1,426	1,41	0,083
YOF rhomboédrique					
Permutation de Zachariasen	0,973	1,34	1,384	0,71	-0,127
Permutation opposée	0,973	1,384	1,340	1,41	0,077
LaOF tétragonal					
Solution $u = 0,222$	1,058	1,467	1,424	0,82	-0,085
LaOF tétragonal					
Solution $u = 0,278$	1,059	1,424	1,467	1,21	0,067

Les résultats relatifs à ces composés figurent dans les Tableaux 1 et 2. Ces tables contiennent les valeurs des rayons ioniques résultants du métal $R(M)$, de l'anion chalcogénure $R(X)$, de l'anion halogénure $R(Y)$, du rapport entre la charge résultante de l'ion chalcogénure et celle de l'ion halogénure X/Y , et du recouvrement $\Delta(X-M) = R(X) + R(M) - d(X-M)$ entre la sphère du cation et celle de l'anion chalcogénure.

Ces recouvrements constituent évidemment autant d'écart au modèle des sphères dures impénétrables sur lequel reposent la définition même du rayon ionique et l'évaluation des charges par les angles solides. Cependant, nous avons montré dans notre précédent article qu'ils n'entraînent généralement pas d'erreur grossière sur les charges résultantes, même lorsqu'ils deviennent très importants par suite de la covalence de certaines liaisons. Par exemple, nous avons cité les valeurs suivantes des charges résultantes du polyséléniure $La_4O_4Se_3$.

La(1)	3,05	Se(1)	1,13	O(1)	1,94
La(2)	3,03	Se(2)	1,82	O(2)	1,79
La(3)	2,96			O(3)	2,25

Les atomes de sélénium constituant l'ion polyséléniure Se_2^{2-} ont une charge résultante légèrement supérieure à 1, l'ion Se^{2-} une charge inférieure à 2. Le recouvrement covalent des sphères atomiques de l'ion Se_2^{2-} est de 1,05 Å.

Discussion générale

1. Corrélation entre charges résultantes et électro-négativités

L'évolution du rapport X/Y est généralement conforme à l'électronégativité de Pauling des substituants X et Y à travers les séries isostructurales.

Ce rapport augmente du fluor vers l'iode dans les séries: BiOF...BiOI; LaOCl...LaOI; PuOCl...PuOI; BiSBr-BiSI; InOCl-InOBr; SbSBr-SbSI; PbFCl-PbFBr. De même, il augmente entre ThOS et ThOTe, et diminue entre BiSBr et BiSeBr. On observe cependant une évolution anormale de ce rapport entre BiSCl et BiSBr.

Le rapport X/Y est toujours inférieur à 2 même lorsque le chalcogène est plus électro-négatif que l'halogène. Nous verrons que ce phénomène est en forte corrélation avec les rayons ioniques respectifs des anions X^{2-} et Y^- , et avec les recouvrements des sphères ioniques M^{3+} et X^{2-} que nous interprétons donc par un caractère partiellement covalent des liaisons $M-X$.

Une exception apparente est représentée par LaSeF dont le rapport des charges résultantes Se^{2-}/F^- dépasse

2. Or, on observe dans cette structure des feuillets plans La-F où chaque ion est en coordinence trigonale. Les anions F^- ne sont pas en contact mutuel, leur rayon ionique augmente considérablement par suppression des ions La^{3+} de la structure. L'égalité des rayons ioniques de La^{3+} et F^- est un artefact. Il en résulte que le rapport des charges X/Y est fortement surestimé.

2. Structures de type BiOCl

Les oxyhalogénures de ce type, à l'exception de BiOF dont le cas sera discuté plus loin, se caractérisent par un rapport X/Y faible, compris entre 1,05 et 1,40, et par d'importants recouvrements des sphères $M-X$, de l'ordre de 0,15 Å. Il est donc raisonnable de voir dans ces recouvrements des covalences partielles qui diminuent la charge ionique de l'ion X^{2-} .

Les oxychalcogénures UOS, NpOS, ThOS, ThOSe, ThOTe, présentent un rapport X/Y inférieur à 1 ou à peine supérieur, nettement plus faible que ceux des oxyhalogénures MXY . Il en est de même des fluorohalogénures PbFCl et PbFBr. Il est logique que le rapport des charges résultantes X/Y diminue lorsque le rapport des degrés d'oxydation s'abaisse de 2 à 1. Cependant, demeure l'anomalie que l'anion le plus électronégatif soit celui qui présente la charge négative la plus faible.

Nous montrerons dans une prochaine publication consacrée notamment aux oxysulfures et oxysélénures, qu'il s'agit d'un phénomène général, au moins en ce qui concerne l'oxygène. Celui-ci contracte des liaisons paradoxalement plus covalentes que le soufre ou le sélénium. On ne peut l'expliquer par un artefact du procédé de calcul. Si, par exemple, les petits ions étaient systématiquement vus sous de petits angles solides et avaient par suite de petites charges, le rapport X/Y devrait diminuer entre LaOCl et LaOI; or, il augmente.

Puisque l'oxygène présente une covalence marquée dans les composés de type BiOCl, on est mieux fondé à les appeler halogénures basiques plutôt qu'oxyhalogénures.

3. Composés de type FeOCl

A la différence des composés de type BiOCl, les oxyhalogénures de type FeOCl présentent un rapport X/Y élevé, de l'ordre de 1,7, et corrélativement, un recouvrement voisin de zéro entre les sphères des ions M^{3+} et O^{2-} . L'appellation d'oxyhalogénure leur convient donc mieux que celle d'halogénure basique.

4. Type BiSCl

Les composés de ce type offrent une particularité. Bien que les ions Bi^{3+} ou leurs homologues possèdent

huit proches voisins, l'octant défini par les valeurs négatives des coordonnées orthorhombiques locales autour de ces ions n'en contient aucun. Un examen attentif montre qu'un quadrant presque entier de l'espace est inoccupé. Cette dissymétrie de l'environnement a vraisemblablement pour origine l'activité stéréochimique de la paire électronique non liante $6s^2$ du bismuth trivalent. Il en résulte certainement des erreurs importantes sur les charges résultantes puisque les angles solides sont très perturbés. Les valeurs des rayons ioniques sont sans doute moins erronées. Cependant, on observe une certaine régularité dans les variations des charges résultantes à travers ces composés, et c'est pourquoi nous les discuterons.

Tous les composés de type BiSCl présentent un rapport X/Y voisin de 1. Cependant, à la différence des composés de type BiOCl, on n'observe pas de recouvrement covalent. Par contre, le rayon ionique résultant des ions X^{2-} est particulièrement faible. Cette contraction est de plus marquée dans BiSeBr puisque le rayon résultant de l'ion Se^{2-} est de 1,65 Å alors que son rayon de Pauling atteint 1,96 Å. Il est logique qu'un anion de faible rayon possède une faible charge négative.

5. CeSI, SmSI et LaOI

Le rapport X/Y de SmSI est nettement plus faible que celui de CeSI. Ceci se comprend facilement en remarquant que la différence des rayons ioniques résultants S^{2-} et I^- est de 0,26 Å dans CeSI et de 0,46 Å dans SmSI. Il est donc normal que dans cette dernière structure, l'iode soit plus chargé et le soufre moins chargé négativement.

CeSI présente un rapport X/Y nettement plus élevé que LaOI bien que les rayons ioniques de l'iode soient voisins dans les deux structures. On observe que le recouvrement covalent La-O de 0,19 Å dans LaOI est supérieur au recouvrement Ce-S de 0,11 Å dans CeSI: nouvel exemple de covalence paradoxale de l'oxygène.

6. LuSBr, NdSBr et NdOBr

Le rapport X/Y est nettement plus élevé dans LuSBr que dans NdSBr. L'ion S^{2-} possède un rayon ionique de 1,89 Å dans LuSBr et de 1,81 Å dans NdSBr; il est donc sans doute moins chargé dans cette dernière structure. De plus, on observe un léger recouvrement covalent dans NdSBr absent de LuSBr.

Le rapport X/Y est également plus élevé dans NdSBr que dans NdOBr, bien que l'électronégativité élevée de l'oxygène laisse attendre le phénomène inverse. Ce fait est à mettre en parallèle avec le recouvrement Nd-O de 0,19 Å qu'on observe dans le bromure basique de néodyme.

Remarquons cependant que le rayon ionique du brome est de 1,97 Å dans NdSBr et de 1,90 Å dans

NdOBr. Si donc la charge relative de l'ion Br^- est plus élevée dans NdOBr que dans NdSbr, sa charge absolue devrait être moindre. Pareil raisonnement nous semble toutefois très hasardeux, car notre modèle fait dépendre la charge absolue de deux paramètres: le rayon ionique et le recouvrement, qui ne sont pas indépendants.

Examinons maintenant les structures qui contiennent des anions isoélectroniques.

Distinction des anions isoélectroniques

1. ErSCl

Sfez & Adolphe (1973) ont distribué le soufre et le chlore sur les deux sites disponibles de la structure d'après les arguments suivants: analogie structurale avec FeOCl, distance Er—S légèrement supérieure à la distance Er—Cl conformément aux rayons de Pauling respectifs (1,84 et 1,82 Å) des ions sulfure et chlorure.

Selon cette permutation, le rapport X/Y vaut 1,65. Cette valeur est conforme aux valeurs observées dans les composés isostructuraux, ainsi qu'à celles des autres sulfohalogénures de terres rares: SmSI, CeSI, YSeF, NdSBr, LuSBr. La permutation inverse conduirait à donner au soufre une charge très faible, ce qui est hautement invraisemblable pour les raisons suivantes: parce que le rayon ionique du soufre serait alors élevé (1,905 Å) dans cette hypothèse, et qu'un tel rayon suppose une forte charge ionique; parce qu'on n'observe pas de recouvrement covalent entre les anions et les cations dans cette structure.

L'identité du rapport des charges résultantes de FeOCl et de ErSCl permet de poser un problème intéressant: lorsqu'on substitue dans la structure FeOCl les ions Fe^{3+} et O^{2-} par les ions Er^{3+} et S^{2-} de rayons ioniques très différents, d'autres déformations conservant le rapport des charges sont-elles possibles? Combien de degrés de liberté sont-ils nécessaires pour décrire les variations des paramètres de la maille et des positions atomiques?

2. BiOF

La distribution de l'oxygène et du fluor sur les sites de l'unité asymétrique a été effectuée par analogie de structure avec BiOCl, BiOBr, BiOI.

Selon cette permutation, le rapport des charges X/Y est inférieur à 1. Il s'expliquerait par le faible rayon ionique de l'oxygène (1,24 Å) et par le rayon ionique très élevé du fluor (1,68 Å). En faveur de cette permutation, il convient de relever la régularité de la série des rayons ioniques de l'ion O^{2-} dans BiOI, BiOCl, BiOBr, BiOF: les valeurs respectives sont 1,40; 1,36; 1,33; et 1,24 Å. Les valeurs des rapports X/Y (1,34; 1,19; 1,08; 0,75) obéissent à la même régularité,

conforme aux électronégativités des halogènes respectifs. De plus, on observe un léger recouvrement covalent entre le bismuth et l'anion X , et il est donc plus vraisemblable que celui-ci soit l'oxygène que le fluor.

Si on permute l'oxygène et le fluor sur les sites de la structure, alors le rapport des charges, 1,33 se rapproche de celui des degrés d'oxydation. Mais selon cette hypothèse, l'ion F^- a un rayon de 1,24 Å et l'ion O^{2-} un rayon de 1,68 Å. Or, le rapport X/Y reste peu élevé, bien que le rayon ionique de l'ion oxyde soit très supérieur à celui de Pauling, et le rayon ionique de l'ion fluorure soit très inférieur. Cette deuxième permutation n'est donc guère plausible.

3.1. LaOF rhomboédrique

Selon la permutation de Zachariasen, le rapport X/Y vaut 0,71, valeur voisine de celle observée dans BiOF. Mais cette fois, les rayons ioniques des deux anions sont voisins (O^{2-} 1,43; F^- 1,47 Å). On s'attend donc à observer un important recouvrement covalent en $M-\text{O}$, à l'inverse, le recouvrement est négatif (-0,12 Å). Selon la permutation opposée, le rapport X/Y vaut 1,41. Il est très supérieur à celui de BiOF, conformément aux rayons ioniques comparés des anions. Il n'est pas, cependant, très élevé, et tout à fait compatible avec le recouvrement cette fois positif La—O de 0,08 Å que l'on observe.

Nous estimons donc avec Mann & Bevan (1970), Templeton (1957), Hoppe (1970) et O'Keeffe (1979), que la permutation de Zachariasen (1951) est erronée.

Nous interprétons le fait que la distance La—F de 2,58 Å soit supérieure à la distance La—O de 2,42 Å par la superposition de facteurs de variations de signe opposé. Le rayon ionique de l'oxygène est supérieur de 0,04 Å = 1,47 Å - 1,43 Å à celui du fluor, conformément à ce qu'on observe dans les oxydes et les fluorures métalliques. Mais le recouvrement covalent La—O raccourcit la distance entre ces deux atomes, ainsi que la charge portée par l'ion O^{2-} . Nous proposons donc la décomposition suivante:

$$d(\text{La}-\text{F}) - d(\text{La}-\text{O}) = 2,58 - 2,42 = 0,16 \text{ \AA}.$$

$$[\text{Recouvrement positif (La-O)}] - [\text{recouvrement négatif (La-F)}] - [\text{différence des rayons ioniques}] = [0,08] - [-0,12] - [0,04] = 0,16 \text{ \AA}.$$

3.2. LaOF tétragonal

Les deux variétés rhomboédriques et tétraogales de LaOF présentent des rayons ioniques résultants, des recouvrements et des charges ioniques résultantes similaires. La précédente discussion peut donc être étendue à LaOF tétragonal. Par conséquent, la solution $u = 0,278$, rejetée par Zachariasen, et équivalente à la solution $u = 0,222$ après permutation des sites des ions F^- et O^{2-} , doit être retenue.

4. BiSbCl et BiSeBr

Les localisations des anions dans ces composés ont été faites par analogie structurale avec BiSbBr et sont certainement exactes. L'examen des rayons et des charges ioniques indique que la permutation inverse serait hautement invraisemblable: le rapport X/Y resterait voisin de 1 tandis que l'ion chalcogénure acquerrait un rayon ionique élevé, et l'ion halogénure un rayon très faible.

5. Charges résultantes et potentiel de Madelung

Les anions isoélectroniques ne pourraient-ils être identifiés de manière beaucoup plus simple par l'examen de l'interaction électrostatique entre proches voisins, c'est à dire par la considération des premiers termes du potentiel de Madelung?

Par exemple, dans le cas de LaOF rhomboédrique ou de BiOF, si on attribue aux ions des charges égales à leur degré d'oxydation, on est naturellement conduit pour minimiser l'énergie électrostatique entre proches voisins à attribuer aux ions O^{2-} les sites les moins distants de l'ion La^{3+} . Par le même raisonnement, dans ErSbCl, on affecte à l'ion S^{2-} le site anionique dont le nombre de coordinence est maximal.

Or, les charges résultantes s'écartent considérablement des nombres d'oxydation. Par exemple, dans le fluorure basique de bismuth, la charge résultante de l'ion O^{2-} est inférieure à celle de l'ion F^- et, cependant, la distance Bi—O est inférieure à la distance Bi—F. Si l'on accorde à ces ions leurs charges résultantes, la structure ne minimise sans doute pas l'énergie électrostatique qu'on pourrait obtenir par un calcul complet du potentiel de Madelung. Les arguments en faveur de la distribution des sites de BiOF entre l'oxygène et le fluor tirés d'une part, de l'examen des rayons ioniques et des charges résultantes et, d'autre part, du calcul du potentiel de Madelung fondé sur les valences des ions, sont contradictoires bien qu'ils convergent vers les mêmes conclusions. Nous n'avons pas rencontré de structure où les deux approches ne convergent pas, mais il est clair que cette éventualité ne peut être exclue.

Ces arguments ne se contredisent pas dans le cas de LaOF et encore moins dans celui de ErSbCl, parce que dans ces dernières structures, la charge de l'ion chalcogénure est plus élevée que celle de l'ion halogénure.

Conclusions

L'examen des différents oxyhalogénures MX_Y permet d'esquisser une classification de ces composés et de dégager des critères d'identification des ions isoélectroniques.

1. Classification des oxyhalogénures

Les composés étudiés se répartissent en trois catégories.

La première comprend les structures dont le rapport des charges X/Y est élevé. Dans cette catégorie figurent les composés de type FeOCl, ainsi que CeSI, NdSbBr, LuSbBr.

La deuxième catégorie est représentée par des structures dont le rapport X/Y est compris entre 1 et 1,5 et dont le recouvrement des sphères atomiques du métal et de l'ion chalcogénure dépasse 0,1 Å. Nous interprétons ce recouvrement comme une covalence partielle de la liaison $M-X$ qui abaisse corrélativement la charge de l'ion X^- . Nous rangeons dans cette catégorie les oxyhalogénures de type BiOCl à l'exception de BiOF, le sulfoiodure de cérium CeSI, et les oxyfluorures rhomboédriques et tétragonaux d'yttrium et de lanthanoïdes.

Un troisième type de structures se caractérise par un faible rapport des charges résultantes X/Y , voisin de 1 ou même inférieur et, cependant, un recouvrement peu marqué entre les sphères anioniques X^{2-} et cationiques M^{3+} . En revanche, on y observe une contraction importante (de 0,15 à 0,30 Å) du rayon ionique résultant de l'ion chalcogénure par rapport à son rayon de Pauling. On peut également dire que les structures de ce type se distinguent par la contraction de l'ensemble des distances $X-X$, $X-Y$, et $X-M$ alors que dans celles du type précédent, seules les distances $X-M$ sont raccourcies. Cette catégorie comprend BiOF, SmSI, ainsi que les composés de type BiSbCl.

2. Identification des anions isoélectroniques

Trois critères ont été mis en évidence:

— Lorsqu'un des anions possède un rayon résultant très inférieur à celui de Pauling, il s'agit d'un ion chalcogénure.

— Un recouvrement important des sphères anioniques et cationiques désigne l'ion chalcogénure.

— En l'absence des particularités précédentes, les ions chalcogénures présentent une charge résultante plus élevée que les ions halogénures.

Références

- BESANÇON, P. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2379–2388.
 BROWN, I. E. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1305–1310.
 COLLIN, G., DAGRON, C. & THEVET, F. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 418–420.
 ETIENNE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 92, 134–140.
 HOPPE, R., (1970). *Adv. Fluorine Chem.* 6, 387–438.
 MANN, A. W. & BEVAN, D. J. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 2129–2131.
 NGUYEN HUY DUNG (1973a). *Acta Cryst.* B29, 2095–2097.
 NGUYEN HUY DUNG (1973b). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 96, 41–43.

O'KEEFFE, M. (1979). *Acta Cryst.* A **35**, 776–779.

SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* B **29**, 1532–1535.

SAVIGNY, N., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1973). *Acta Cryst.* B **29**, 345–347.

SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 37–40.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B **25**, 925–946.

TEMPLETON, D. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 788.

WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 2nd ed., pp. 294–295, 296–298, 385–386. New York: Wiley-Interscience.

ZACHARIASEN, W. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 231–236.

Acta Cryst. (1982). B **38**, 2395–2400

Conformations Structurales des Diastéréoisomères *exo* et *endo* du Tricarbonyl-[4a-8a- η -(méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalénecarboxylate-3 de méthyle)]chrome

PAR RENÉ MERCIER ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET JOËL VEBREL

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 25 janvier 1982, accepté le 22 mars 1982)

Abstract

The crystal structures of the two diastereoisomers tricarbonyl[4a-8a- η -(methyl 2-methyl-1,2-dihydro-3-naphthalenecarboxylate)]chromium, *exo* and *endo*, [Cr(C₁₃H₁₄O₂)(CO)₃], have been determined by X-ray diffraction ($\lambda = 0.71069$ Å). Both are monoclinic, space group *P*2₁/*c*, with *Z* = 4. *exo*: *a* = 10.163 (3), *b* = 13.390 (7), *c* = 12.761 (5) Å, $\beta = 120.55$ (4)°, *V* = 1496 Å³, *d*_c = 1.50 Mg m⁻³; *endo*: *a* = 9.658 (2), *b* = 10.945 (4), *c* = 14.230 (4) Å, $\beta = 98.71$ (2)°, *V* = 1487 Å³, *d*_c = 1.51 Mg m⁻³. Least-squares refinements with anisotropic temperature factors yielded final *R*_w values of 0.038 with 857 reflexions (*exo*) and 0.023 with 538 reflexions (*endo*). In each molecule, the CH₃ group of the cyclohexadienyl ring has an axial configuration with respect to the mean plane of the aromatic ring even for the *endo* isomer where the Cr(CO)₃ and CH₃ groups lie on the same side of the organic ligand. The Cr atoms are slightly displaced (0.04 Å) from the benzene-ring axis. Internal CH₃-ester interactions predominate over Cr(CO)₃-CH₃ repulsion.

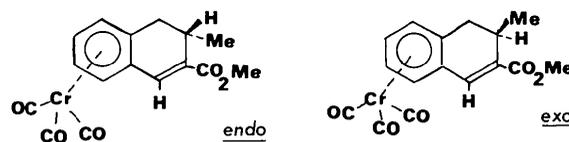
Introduction

C'est dans le but de dégager l'importance des facteurs conformationnels qui jouent un très grand rôle lors des cycloadditions dipolaires-1,3 et ainsi de contribuer à

l'explication de la stéréosélectivité et de la spécificité de ces réactions (Vebrel, 1981) que divers esters éthyléniques dérivant du dihydronaphthalénecarboxylate de méthyle ont été choisis comme modèles dipolarophiles (Vebrel & Carrie, 1982). L'un d'entre eux, le méthyl-2 dihydro-1,2 naphthalénecarboxylate-3 de méthyle a été soumis à une complexation par action du triaminetricarbonylchrome [Cr(CO)₃(NH₃)₃] dans l'espoir de moduler la diastéréosélectivité voire même d'inverser les résultats obtenus en série non complexée.

En fait, le greffage du trépied Cr(CO)₃ sur le noyau benzénique de ce dipolarophile conduit à deux diastéréoisomères *exo* et *endo* dont il paraissait utile de préciser la stéréochimie.

Deux situations s'offrent en effet au greffon tricarbonylchrome qui peut être soit du même côté, soit du côté opposé du substituant méthyle par rapport au plan moyen de la molécule comme indiqué sur le schéma suivant.



La détermination de la structure par diffraction de rayons X des deux diastéréoisomères *exo* et *endo* paraissait d'autant nécessaire que des interactions stériques entre le trépied et le substituant méthyle d'une part et la fonction ester méthylique d'autre part,