

# Evolution structurale et nature des liaisons de quelques composés polyanioniques des systèmes IIB–V–VII

H. Rebbah et A. Rebbah

*Laboratoire de cristallographie et cristallogénèse, Institut de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, B.P. 32 Dar-El-Beida Alger, Algérie*

Received June 25, 1993; in revised form November 8, 1993; accepted November 9, 1993

The structural data for known cadmium and mercury polyanionic compounds are reported and classified with respect to the coordination of these atoms with elements of group V. These data are discussed according to the particular characteristics of elements IIB as well as the size of associated halogens. The character of IIB–V, V–V, and IIB–VII bonds in these compounds is also analyzed.

Les données structurales des composés polyanioniques connus du cadmium et du mercure sont rassemblées d'après les motifs de coordination présentés par ces atomes vis à vis des éléments V. Ces données sont discutées en fonction des caractéristiques propres des éléments IIB ainsi qu'en fonction de la dimension de l'halogène associé. Le caractère des liaisons IIB–V, V–V, et IIB–VII présentes dans ces composés est également analysé. © 1994 Academic Press, Inc.

## INTRODUCTION

Au cours de nos travaux consacrés à l'étude physico-chimique et structurale du système IIB–V–VII, les recherches bibliographiques ont montré qu'il y'a quelques années, et sans aucune investigation systématique, un certain nombre de composés semi-conducteurs ont été mis en évidence dans les systèmes IIB: ( $M = \text{Cd, Hg}$ ) V: ( $A = \text{P, As, Sb}$ ) VII: ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) comme le montre le tableau I. Ces composés ont de stoéchiométries diverses et mis à part la phase  $M_4A_2X_3$ , aucune étude structurale sur monocristal n'avait été entreprise.

La cristallogénèse par transport en phase vapeur et l'étude structurale de la plupart de ces composés nous a permis de mettre en évidence des structures inédites; celles-ci ont fait l'objet de diverses publications relativement indépendantes (1–12). On se propose de présenter ici une synthèse des travaux relatifs aux caractéristiques structurales.

## RESULTATS

Les phases du système IIB–V–VII sont remarquables par leurs structures tétraédriques pour lesquelles on peut

calculer toutes les compositions chimiques possibles et postuler les structures plausibles.

Dans ces composés, d'après la règle de Grimm–Sommerfeld (13) la concentration en électrons de valence VEC, détermine la filiation structurale de la phase. Pour une VEC égale à 4 la structure est tétraédrique normale et pour une  $VEC > 4$  la structure est tétraédrique déficitaire.

Parmi les structures tétraédriques, certaines sont de type adamantine lorsque  $4 \leq VEC \leq 4,92$  et que le rapport du nombre d'électrons de valence  $N_E$  au nombre d'anions  $N_A$  est égal à 8. D'après le critère de Pearson (14), un rapport  $N_E/N_A < 8$  caractérise des composés polyanioniques.

Ainsi les caractères structuraux de ces composés peuvent être déduits de leurs positions dans le diagramme théorique de composition ternaire. Sur la fig. 1, où sont reportés les composés étudiés du système IIB–V–VII, on voit que le domaine des combinaisons polyanioniques est très étendu et la plupart des composés, qui présentent des stoéchiométries diverses, sont polyanioniques.

Le caractère polyanionique est bien décrit à partir de la formule classique (15)

$$A-A = 8 - \frac{N_E}{N_A}$$

donnant le nombre moyen de liaisons anion–anion par anion.

Ce nombre moyen de liaisons anion–anion par anion caractérise pour chaque structure une coordination différente pour l'élément A; pour cela nous allons présenter les structures de ces phases successivement en fonction du rapport  $N_E/N_A$  croissant.

### A. Les phases $M_2A_3X$ ( $2_25_37$ )

Cette stoéchiométrie nous a permis la synthèse des phases répertoriées dans le tableau I. La structure de  $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$  a été déterminée sur monocristal et celle des autres composés de la famille a été résolue par isotypie.

Comme on peut le voir sur la fig. 2, ce type de structure

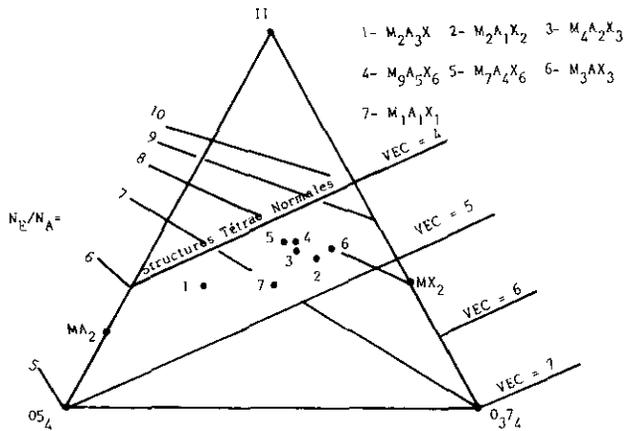


FIG. 1. Diagramme ternaire IIB-V-VII d'après la notation de Parthé.

est formé par une hélice double d'atomes  $A$ , dont l'environnement détermine des files de tétraèdres  $M_2A_3$  liés par les atomes  $M$ . Cette disposition donne une structure à canaux occupés par l'halogène.

Les distances les plus courtes dans ces structures sont les distances  $A-A$  dans l'hélice. Ces distances sont comparables à la somme des rayons covalents de Pauling.

Le caractère polyanionique de cette famille de composés est bien mis en évidence par la structure puisque le nombre d'électrons de valence par anion  $N_E/N_A$  est égal à 6,5; on doit obtenir un nombre de liaison anion-anion par anion de

$$A-A = 8 - 6,5 = 1,5.$$

De fait il n'y a aucune liaison  $A-X$  ou  $X-X$  dans la structure donc

$$A-A = \frac{O_x(X) + 2_x(3A)}{4} = 1,5$$

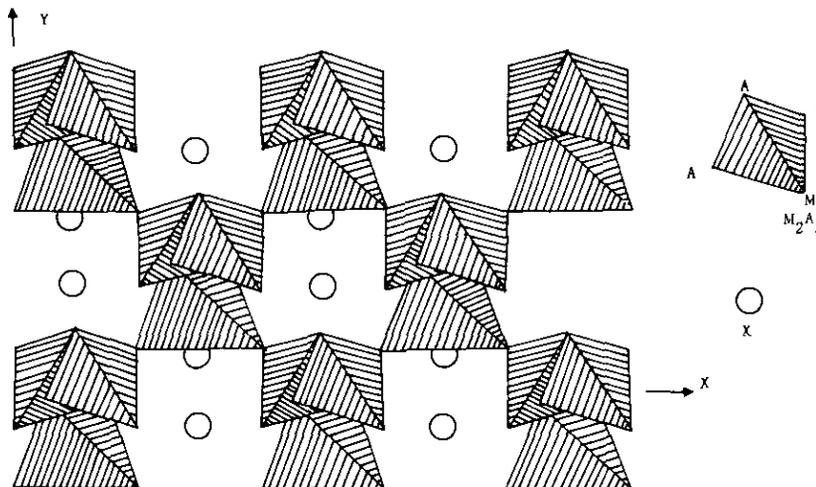
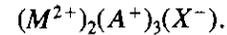


FIG. 2. Projection sur le plan  $(ab)$  des structures du type  $M_2A_3X$ .

Si on admet en raison de l'existence des liaisons covalentes  $A-A$  que chaque atome  $A$  à un degré d'oxydation de  $(-1)$ , l'équilibre des charges de la structure peut être représenté par la formule



### B. Les phases $M_2A_1X_2$ ( $2_25_17_2$ )

Cette stoéchiométrie qui conduit à de nombreuses phases avec le mercure a été aussi mise en évidence avec le cadmium et a conduit à la synthèse des composés  $Cd_2AsCl_2$  et  $Cd_2PbCl_2$ .

La structure de ces composés (fig. 3) fait apparaître une file de groupements octaédriques  $M_6A_2$  liés par une arête. Chaque groupement étant formé par deux tétraèdres correspondant à une même liaison anion-anion.

La composition moyenne de ces files est  $M_4A_2$ , ce qui est compatible avec le regroupement dans ces files de tous les atomes  $M$  et  $A$  de la structure. Les atomes d'halogène relient les files entre elles.

Dans ce type de structure les seules liaisons anion-anion sont les doublets  $A_2$ . Le nombre moyen de liaison anion-anion dans la structure est donc pour la composition  $M_4A_2X_4$  de une liaisons anion-anion pour six anions soit  $A-A = \frac{1}{3}$ .

La formule classique

$$A-A = 8 - N_e/N_A = 8 - 7,67 = \frac{1}{3}$$

donne bien la même valeur.

Si on admet que les atomes de l'élément  $A$  sont formellement au degré d'oxydation  $(-2)$ , la formule peut s'écrire

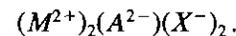


TABLEAU 1  
Données cristallographiques des composés des systèmes IIB-V-VII

Phase	Réf.	Groupe d'espace	Paramètres de la maille				Z
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	
A: Type 2 <sub>5</sub> 7 (M <sub>2</sub> A <sub>3</sub> X) VEC = 4.33 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 6.5							
Cd <sub>2</sub> As <sub>3</sub> I	(1)	Cc	8.436(1)	9.594(2)	7.952(2)	100.65(2)	4
Cd <sub>2</sub> As <sub>3</sub> Br	(2)	Cc	8.286(1)	9.408(2)	7.987(2)	101.3(2)	4
Cd <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Cl	(2)	Cc	7.969(1)	8.984(2)	7.554(2)	100.8(1)	4
Cd <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Br	(2)	Cc	8.077(2)	9.088(2)	7.534(3)	100.3(2)	4
Cd <sub>2</sub> P <sub>3</sub> I	(2)	Cc	8.243(1)	9.334(2)	7.516(2)	99.8(2)	4
Hg <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Cl	(26) (27)	C2/c	7.840	8.849	7.593	98.63	4
Hg <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Br	(26) (27)	Pbcn	8.014	8.901	7.822		4
B: Type 2 <sub>5</sub> 7 <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> A <sub>1</sub> X <sub>2</sub> ) VEC = 4.60 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.66							
Cd <sub>2</sub> AsCl <sub>2</sub>	(3) (17)	P2 <sub>1</sub> /C	7.858(4)	9.193(9)	8.189(5)	119.95(8)	4
Hg <sub>2</sub> AsCl <sub>2</sub>	(21)	P2 <sub>1</sub> /C	8.92	8.21	13.92	97.74	8
Hg <sub>2</sub> AsBr <sub>2</sub>	(21)	P2 <sub>1</sub> /C	9.12	8.22	14.26	100.04	8
Hg <sub>2</sub> SbBr <sub>2</sub>	(19) (30)	P2 <sub>1</sub> /C	8.90(1)	9.91(1)	13.99(5)	92.9(2)	8
Hg <sub>2</sub> PCl <sub>2</sub>	(28)	P2 <sub>1</sub> /C	8.69	7.96	13.66	96.8	8
C: Type 2 <sub>4</sub> 5 <sub>2</sub> 7 <sub>3</sub> (M <sub>4</sub> A <sub>2</sub> X <sub>3</sub> ) VEC = 4.33 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.8							
Cd <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	(17)	Pa3	12.39(1)				8
Cd <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	(18)	Pa3	12.64(2)				8
Cd <sub>4</sub> As <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	(4) (20)	Pa3	13.02(2)				8
Cd <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	(18)	Pa3	12.15(6)				8
Cd <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	(18) (10)	Pa3	12.33(2)				8
Cd <sub>4</sub> P <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	(16) (18)	Pa3	12.73(6)				8
	(5)	Pbca	12.890(2)	12.725(2)	12.604(3)		8
Cd <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	(21) (22)	Pa3	13.48(5)				8
Hg <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	(23) (29)	Pa3	12.18(9)				8
Hg <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	(23) (24)	Pa3	12.61(1)				8
Hg <sub>4</sub> As <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	(6) (23)	Pa3	13.00(9)				8
Hg <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	(25) (31)	Pa3	13.43(6)				8
Type 2 <sub>3</sub> 5 <sub>2</sub> 7 <sub>4</sub> (M <sub>3</sub> A <sub>2</sub> X <sub>4</sub> ) VEC = 4.89 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.33 (structure non connue)							
Hg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	(28)	—	21.22		8.09		9
D: Type 2 <sub>7</sub> 5 <sub>4</sub> 7 <sub>6</sub> (M <sub>7</sub> A <sub>4</sub> X <sub>6</sub> ) VEC = 4.47 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.60							
Cd <sub>7</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	(7)	Pa3	11.940(1)				4
E: Type 2 <sub>3</sub> 5 <sub>1</sub> 7 <sub>3</sub> (M <sub>3</sub> A <sub>1</sub> X <sub>3</sub> ) VEC = 4.57 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 8.00							
Zn <sub>3</sub> AsI <sub>3</sub>	(32)	F43m	5.96(3)				1
Zn <sub>3</sub> PI <sub>3</sub>	(32)	F43m	5.92(2)				1
Cd <sub>3</sub> AsCl <sub>3</sub>	(8) (17)	Pnma	13.144(4)	8.102(2)	7.08(3)		4
Cd <sub>3</sub> AsI <sub>3</sub>	(9)	P6 <sub>3</sub> mc	4.466(3)		7.302(8)		0.5
Cd <sub>3</sub> PCL <sub>3</sub>	(11)	P3	7.633(4)		7.133(3)		4
Cd <sub>3</sub> PCL <sub>3</sub>	(8)	Pnma	12.97(1)	7.92(1)	6.95(2)		4
Cd <sub>3</sub> PI <sub>3</sub>	(11) (32)	P6 <sub>3</sub> mc	4.422(9)		7.24(1)		0.5
F: Type 2 <sub>9</sub> 5 <sub>7</sub> 6 (M <sub>9</sub> A <sub>5</sub> X <sub>6</sub> ) VEC = 4.25 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.72							
Hg <sub>9</sub> P <sub>5</sub> I <sub>6</sub>	(12)	P2 <sub>1</sub> /c	13.112(2)	12.485(2)	17.031(4)	119.90	4
Hg <sub>9</sub> P <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	(35)	P2 <sub>1</sub> /c	13.070( )	12.440( )	17.160( )	120.2	4
Type 2 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 7 <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> A <sub>1</sub> X <sub>1</sub> ) VEC = 4.67 N <sub>E</sub> /N <sub>A</sub> = 7.00 (structure non connue)							
HgSbBr	(36)	P2 <sub>1</sub> 3	12.99(2)				24

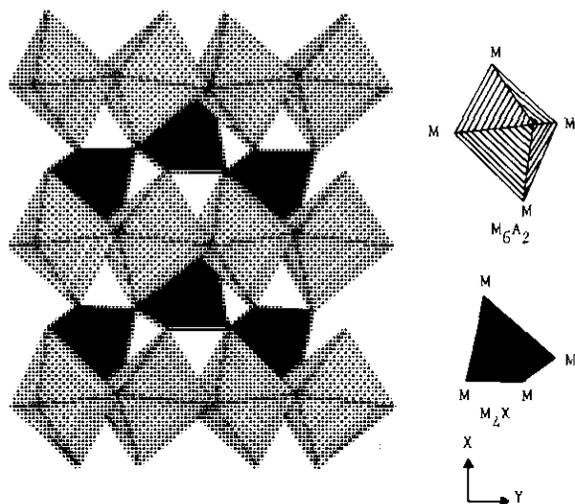


FIG. 3. Projection sur le plan  $z = 0$  des structures du type  $M_2A_1X_2$ .

### C. Les phases $M_4A_2X_3$ ( $2_45_27_3$ )

Cette famille de semi-conducteurs a été assez étudiée sur le plan des propriétés physiques (18). Leurs structures (fig. 4) font apparaître une charpente de groupements octaédriques  $M_6A_2$  déterminant des files parallèles aux trois axes de la maille. L'inter-connexion de ces files est assurée par les tétraèdres  $AM_4$ . Cette inter-connexion détermine des cavités occupées par l'halogène.

Dans cette famille de composés, comme dans les autres phases, il n'y a aucune liaison  $M-X$  ou  $A-X$ . Les seules liaisons anion-anion sont les doublets  $A-A$  qui concerne la moitié des atomes de l'élément  $A$ . Le nombre moyen de ces liaisons par motif  $M_4A_2X_3$  est donc

$$A-A = \frac{1}{5} = 0.2$$

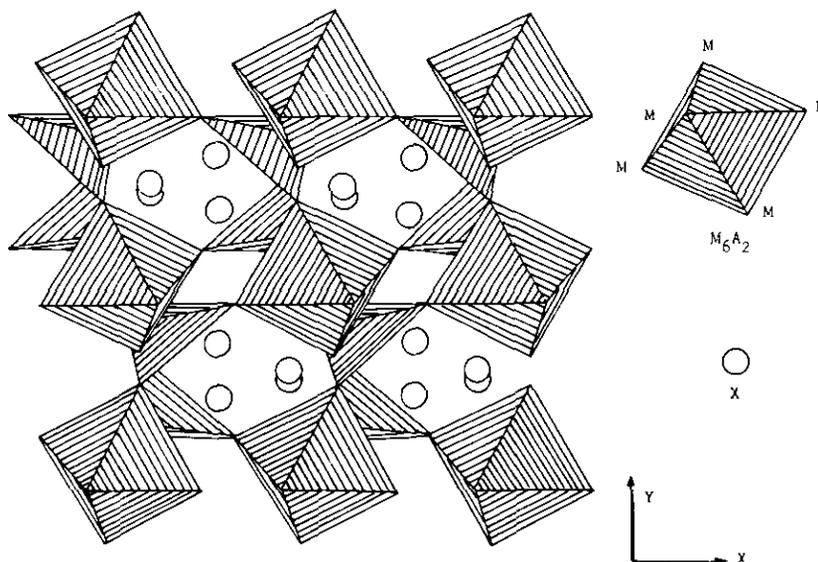


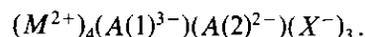
FIG. 4. Projection sur le plan  $z = 0$  des structures de type  $M_4A_2X_3$  schématisant les octaèdres  $M_6A_2$  et les tétraèdres  $M_4A_1$ .

or  $N_E/N_A = 7,80$ , donc la relation

$$(A-A) = 8 - 7,8 = 0,2$$

est bien vérifiée.

En admettant que les atomes de l'élément  $A$  engagé dans une liaison  $A-A$  sont au degré d'oxydation  $(-2)$ , l'équilibre des charges dans ces composés peut être représenté par la formule



### D. Les phases $M_7A_4X_6$ ( $2_75_47_6$ )

Cette stœchiométrie a permis l'obtention d'une seule phase  $Cd_7P_4Cl_6$ , dont le cliché de poudre révèle une certaine analogie avec les composés de la famille  $M_4A_2X_3$ .

La structure de  $Cd_7P_4Cl_6$  (fig. 5) fait apparaître une charpente de groupements octaédriques  $M_6A_2$  qui échangent entre eux tous leurs atomes  $M$  et délimitent une cavité dans laquelle vient se loger un octaèdre régulier formé par six atomes de chlore entourant un atome de cadmium. L'analogie avec les composés  $M_4A_2X_3$  apparaît en effet aussi bien sur les formules que dans les structures.

Par maille on observe respectivement les compositions  $M_{28}A_{16}X_{24}$  et  $M_{32}A_{16}X_{24}$ . Dans les composés  $M_4A_2X_3$  l'empilement des atomes de cadmium est cubique à faces centrées légèrement déformé. On retrouve le même empilement de ces atomes dans les composés  $M_7A_4X_6$  mais avec des lacunes ordonnées appartenant aux sites octaédriques. Ces lacunes isolent les groupement  $MX_6$ .

Le calcul du rapport  $N_E/N_A$  permet de retrouver le caractère polyanionique de ces composés,  $N_E/N_A = 7.6$ ; on en déduit  $A-A = 0.4$ . Tous les phosphores sont en-

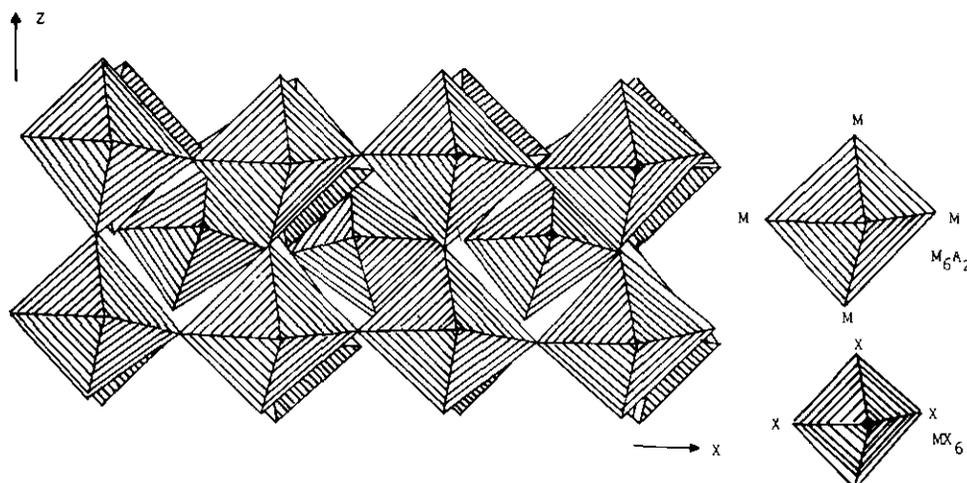
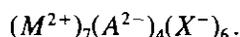


FIG. 5. Projection sur le plan (*ab*) des structures du type  $M_7A_4X_6$  schématisant les octaèdres  $M_6A_2$  et  $MX_6$ .

gagés dans les doublets  $P_2$  et il n'y a pas de liaison P-Cl, ou Cl-Cl; donc

$$A-A = 4 \times \frac{1}{10} = 0.4.$$

Comme pour les phases  $M_2A_1X_2$ , si on admet que chaque atome de phosphore est au degré d'oxydation (-2), l'équilibre des charges de l'unité formulaire  $M_7A_4X_6$  peut être représenté, en première approximation par la formule



#### E. Les phases $M_3AX_3$ (2<sub>3</sub>5<sub>1</sub>7<sub>3</sub>)

Dans ce type de phases, la nature de l'élément métallique semble jouer un rôle structural déterminant. En effet, lorsque le métal est un élément  $II_b$ , les combinaisons comme  $Ca_3(P, As, Sb)I_3$ ;  $Sr_3SbI_3$  et  $Ba_3SbI_3$  possèdent une structure de type NaCl; lorsque le métal est un élément  $II_b$ , les composés  $Zn_3(As, P)I_3$  cristallisent dans la structure blende (32).

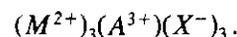
L'analyse radiocristallographique des composés  $Cd_3MI_3$  montre la présence de raies caractéristiques d'une structure Würtzite ou s'apparentant à la Würtzite dans le cas de la combinaison  $Cd_3PbI_3$ . Pour cette phase deux variétés cristallographiques ont été mises en évidence: La variété hexagonale et la variété orthorhombique. Pour la phase  $Cd_3AsCl_3$  seule la variété orthorhombique a pu être isolée. Les données cristallographiques de ces phases sont résumées dans le tableau 1. La fig. 6 représente la structure Würtzite lacunaire des phases  $Cd_3(As, P) \square I_3$  ayant une charpente de tétraèdres de composition  $M_3 \square A$ .

La formation de ces phases Würtzite est à rapprocher de l'existence de la blende déficitaire  $Zn_3P \square I_3$  (32). La phase  $Cd_3PbI_3$  hexagonale dont la structure est représentée

sur la fig. 7, est constituée par un réseau de tétraèdres de même composition que les phases Würtzites lacunaires. Ces tétraèdres qui sont alternativement dirigés pointes en haut et pointes en bas permettent à une partie des atomes de cadmium d'être entourés d'un octaèdre de chlore; l'ensemble remplissant les cavités du réseau tétraédriques. Le réarrangement de ce réseau en files de tétraèdres  $AM_4$  parallèles à l'axe **b** conduit à la structure  $Cd_3AsCl_3$  représentée par la fig. 8.

On remarque que les atomes halogènes sont situés dans les cavités entre les files. Une des caractéristiques structurales pour l'ensemble de ces phases, est l'absence de liaison anion-anion, qui est le résultat attendu en accord avec le rapport  $N_E/N_A = 8$ .

Dans ces conditions la neutralité électrique de ce type structural serait donc



#### F. Les phases $M_9A_5X_6$ (2<sub>9</sub>5<sub>5</sub>7<sub>6</sub>)

Cette stoechiométrie signalée sous la composition  $Hg_3P_2I_2$  (35) avait finalement pour formule  $Hg_9P_5I_6$  (12).

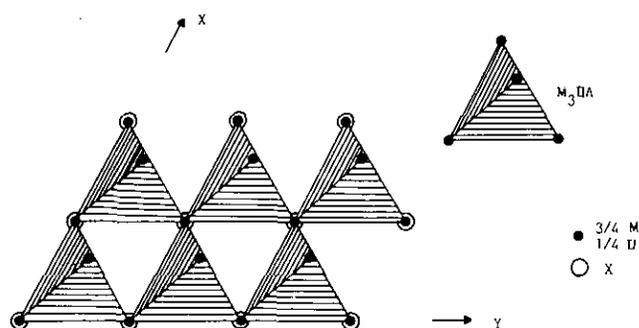


FIG. 6. Projection sur le plan (*ab*) des structures du type  $M_3A_1X_3$  "würtzite."

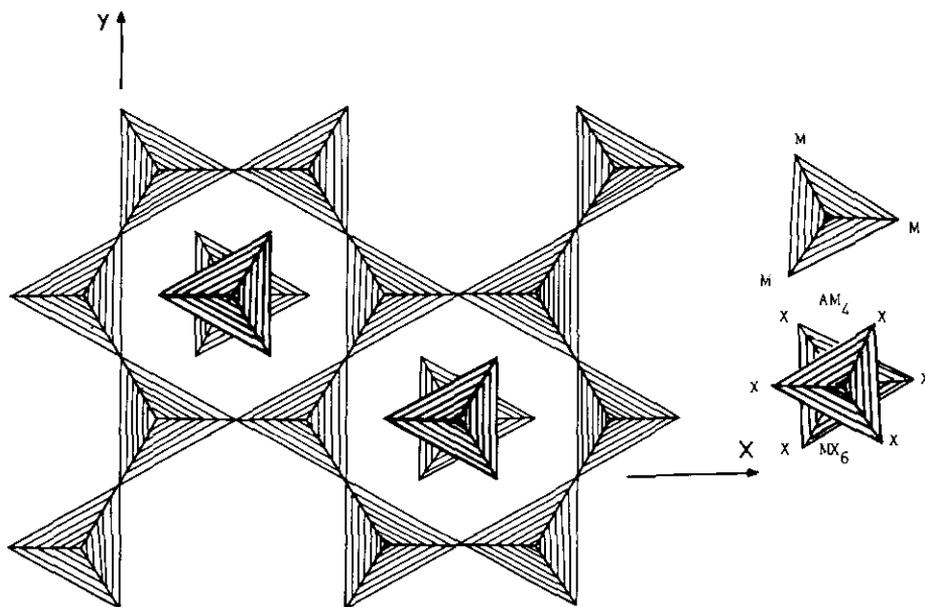


FIG. 7. Projection sur le plan  $(ab)$  des structures du type  $M_3A_1X_3$  "variété hexagonale."

La particularité de cette structure est l'existence de liaisons anions-anions, qui concernent quatre atomes de phosphore sur cinq, et d'une liaison cation-cation qui concerne un atome de mercure par unité formulaire.

La structure (fig. 9) est formée par un réseau de groupements octaédriques de composition  $A_2M_6$ . Ces groupements sont associés selon les directions  $[001]$  par la mise en commun de sommets formant des rubans en Zig-Zag. La jonction entre deux rubans adjacents est assurée par les tétraèdres  $AM_4$ . Cette charpente mixte ainsi constituée aménage des cavités dans lesquelles sont logés les ions halogènes.

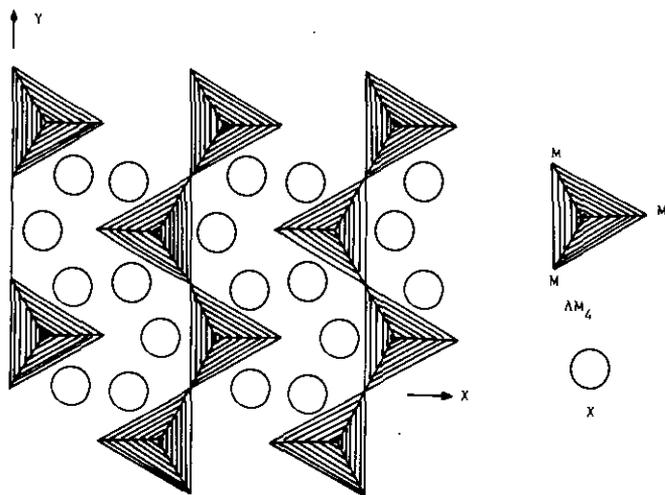


FIG. 8. Projection sur le plane  $z = 0$  des structures du type  $M_3A_1X_3$  "variété orthorhombique."

Les caractères polycationiques et polyanioniques de ce composé sont bien mis en évidence par la structure, où le nombre moyen de connexions est pour la composition  $Hg_{18}P_{10}I_{12}$

$$A-A = 0 \times 12(I) + 1 \times \frac{(8P)}{22} = \frac{4}{11}$$

$$C-C = 0 \times 16(Hg) + 1 \times \frac{(2Hg)}{18} = \frac{1}{9}$$

En remplaçant les valeurs des connexions dans la formule spéciale de l'équation générale des composés de valence (15)

$$N_E/N_A = 8 + \frac{m}{n} \cdot C-C - A-A,$$

ou  $m/n$  est le rapport du nombre de cations au nombre d'anions. On obtient bien

$$7.72 = 8 + \frac{18}{22} \times \frac{1}{9} - \frac{4}{11}.$$

Si les atomes de mercure engagés dans une liaison cation-cation sont au degré d'oxydation (+1), et les atomes de phosphore engagés dans une liaison anion-anion sont au degré d'oxydation (-2), l'équilibre des charge peut être représenté par la formule suivante:



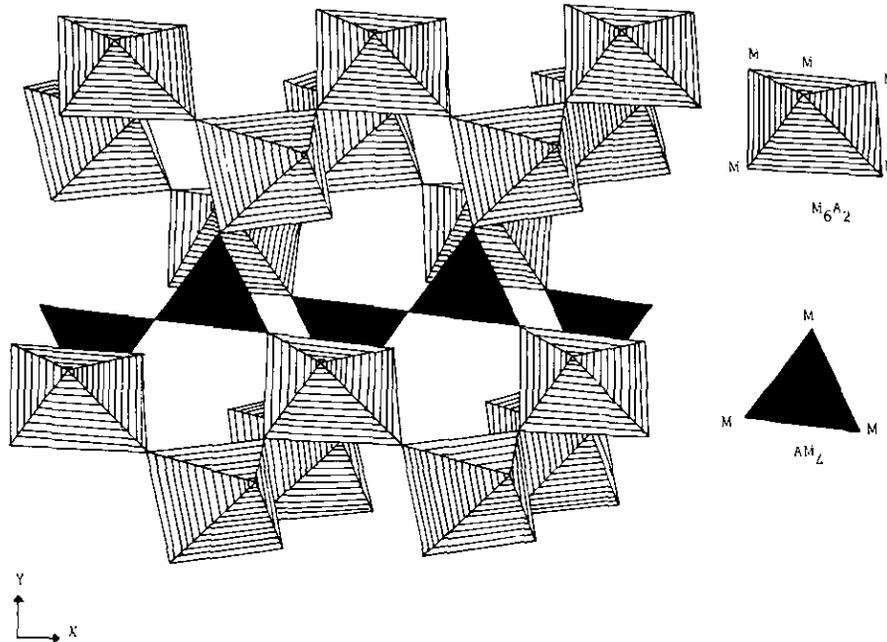


FIG. 9. Projection sur le plan ( $ac$ ) de la structure du type  $M_9A_5X_6$ .

#### DISCUSSION

Ces différentes structures montrent que la composition donne le paramètre principal de la structure, qui est le rapport  $N_E/N_A$ . Ainsi par exemple, en passant des phases  $M_4A_2X_3$  à la phase  $M_7A_4X_6$ , la valeur du nombre de liaisons anion-anion par anion passe de  $A-A = 0.2$  à  $A-A = 0.4$ ; ce qui montre que la coordinence de l'élément  $A$  change.

Ainsi à ces différents types d'espèces polyanioniques sont associées des coordinences de l'élément  $A$  différentes.

Dans les phases  $M_2A_3X$  l'environnement tétraédrique des atomes  $A$  est constitué de deux atomes  $A$  et de deux atomes  $M$ .

Dans la phase  $M_2A_1X_2$  l'environnement des atomes  $A$  est constitué par trois atomes  $M$  et un atome  $A$ .

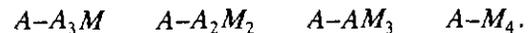
Dans  $M_4A_2X_3$  l'environnement de la moitié des atomes de  $A$  est identique à celui des atomes de  $A$  de  $M_2A_1X_2$  cependant que l'autre moitié a un environnement différent constitué par quatre atomes de  $M$ . Cet environnement est identique à celui des atomes de  $A$  dans les phases  $M_3A_1X_3$ .

Il faut noter, dans ces structures, l'absence d'un environnement tétraédrique de l'élément  $V$ , environnement constitué par trois atomes de  $A$  et un atome de  $M$ . De fait, un tel environnement existe dans la phase  $Au_7P_{10}I$  (33) et conduit à la formation de feuillets.

#### CONCLUSION

L'ensemble des environnements tétraédriques de l'élément  $A$  peuvent être représentés par les schémas

suivants:



Ces schémas montrent l'importance du tétraèdre pour décrire ces structures. Le groupement octaédrique peut être décrit soit à partir de deux tétraèdres correspondant à une même liaison  $A-A$ , soit comme un groupement  $A_2$  occupant la cavité octaédrique de plus grande taille.

La cohésion de ces structures est assurée par les liaisons  $M-A$  et éventuellement  $A-A$ , car les distances  $M-M$  sont trop grandes (sauf pour  $M_4A_2X_3$  et  $M_9A_5X_6$ ) pour considérer qu'elles donnent une interaction métallique directe.

Enfin il est intéressant de remarquer l'analogie des ces phases avec les composés de Klingen (38, 39) dans lesquels des groupements  $A$  occupent des cavités octaédriques d'un empilement de type  $CdI_2$ .

#### REFERENCES

1. A. Rebbah, A. Leclaire, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 2197 (1979).
2. A. Rebbah, J. Yazbeck, R. Lande, et A. Deschanvres, *Mater. Res. Bull.* **16**, 525 (1981).
3. A. Rebbah, J. Yazbeck, A. Leclaire, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 771 (1980).
4. A. Rebbah et A. Deschanvres, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 173 (1981).
5. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1747 (1980).
6. Ph. Labbe, M. Ledesert, et B. Raveau, *Z. Kristallogr.* **187**, 177 (1989).
7. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Rev. Chim. Miner.* **17**, 96 (1980).

8. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1744 (1980).
9. A. Rebbah et A. Deschanvres, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 125 (1981).
10. A. Rebbah et A. Deschanvres, *Ann. Chim. Fr.* 585 (1981).
11. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 43 (1981).
12. M. Ledesert, A. Rebbah, et Ph. Labbe, *Z. Kristallogr.* **192**, 223 (1990).
13. H. G. Grimm et A. Sommerfeld, *Z. Kristallogr* **36**, 36 (1926).
14. W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **17**, 1 (1964).
15. E. Parthe, "Cristallochimie des structures tétraédriques," Gordon & Breach, New York 1972.
16. J. L. Suchow et N. R. Stemple, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 766 (1963).
17. H. Puff et J. Berg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 259 (1966).
18. I. D. Olekseyuk, N. S. Gam, et Yu. V. Voroshilov, *Russ. Inorg. Chem.* **23**, 2927, 2930 (1978).
19. H. Puff et J. Berg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **243**, 225 (1966).
20. J. Gallay, G. Allais, et A. Deschanvres, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **31**, 2274 (1975).
21. H. Puff, P. Skrabs, H. Gotta, et P. Blunck, *Naturwissenschaften* **52**, 494 (1965).
22. H. Puff et H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 217 (1965).
23. H. Puff et H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 324 (1965).
24. Yu. Rodionov et U. R. Kiokman, *Radiokhimiya* **8**, 556 (1968).
25. H. Puff et H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333**, 280 (1964).
26. P. C. Donohue, *J. Solid State Chem.* **6**, 587 (1973).
27. P. C. Donohue, *J. Solid State Chem.* **5**, 71 (1972).
28. D. Grdenic, K. Stunjak, et H. Dedic, *Ark. Khem.* **27**, 59 (1955).
29. J. Horst, Staatsexamensarbeit. Kiel, 1960.
30. H. Puff et H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 225 (1966).
31. H. Puff et U. P. Blunck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349**, 39 (1967).
32. L. Suchow, M. B. Witzten, et R. Stemple, *J. Inorg. Chem.* **2**, 441 (1963).
33. W. Jeitsko et M. H. Moller, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **35**, 573 (1979).
34. Y. I. Podinov et V. R. Klokman, *Radiokhimiya* **8**, 556 (1966).
35. D. Grdenic, S. Scavnicar, et M. Kesler, *Ark. Khem.* **24**, 61 (1952).
36. H. Puff et H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 157 (1965).
37. H. Puff, R. Skrabs, H. Gotta, et P. Plunk, *Naturwissenschaften* **51**, 535 (1964).
38. V. W. Kligen, R. Ott, et H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
39. V. W. Kligen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 79 (1973).