

## Filiation structurale des composés de formule générale $AB_2$ : Etude comparée des types $Co_2Si$ , $Co_2P$ , $PbCl_2$ , et $SbSI$

JEAN FLAHAUT ET FRANÇOISE THÉVET

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

Received February 26, 1979; in revised form July 10, 1979

Examen des filiations structurales des composés  $AB_2$ , orthorhombiques  $Pnam$ , parmi les types structuraux  $Co_2Si$ ,  $Co_2P$ ,  $PbCl_2$  et  $SbSI$ . Le nombre de coordination de l'élément  $A$  passe de 10 ( $Co_2Si$ ), à 9 ( $Co_2P$ ) à 7 ( $PbCl_2$ ) et à 5 ( $SbSI$ ). Répartition des composés  $AB_2$  parmi ces quatre types: critères dimensionnels établis à partir des paramètres des mailles; critères chimiques établis à partir des électronégativités des éléments constitutifs.

The structural relationships between  $AB_2$  compounds of the  $Co_2Si$ ,  $Co_2P$ ,  $PbCl_2$ , and  $SbSI$  structure types (space group  $Pnma$ ) are examined. The coordination number of the  $A$  atoms changes from 10 ( $Co_2Si$ ), to 9 ( $Co_2P$ ), to 7 ( $PbCl_2$ ), to 5 ( $SbSI$ ). Classification of the  $AB_2$  compounds among the four types can be made using dimensional criteria based on lattice parameter values, and chemical criteria based on the electronegativities of the constituent elements.

### Introduction

Au cours de l'étude du système  $SnCl_2$ - $SnBr_2$  ( $\beta$ ), il a été montré que ces deux composés, bien qu'ils soient décrits dans le même système cristallin, ne forment pas une solution solide continue, mais deux solutions solides séparées par une étroite zone diphasée. Pour comprendre ce comportement, nous avons réétudié les descriptions précédemment faites des structures de ces deux composés et constaté qu'elles diffèrent en réalité assez nettement l'une de l'autre. La structure de  $SnCl_2$  se rattache au type  $PbCl_2$ , celle de  $SnBr_2$  a les caractères du type  $SbSI$ . Parallèlement l'environnement de l'étain change de façon profonde. Dans ces conditions, nous avons été conduits à reprendre la description de tous les composés auxquels

étaient attribuer précédemment les types  $PbCl_2$  et  $SbSI$ , et y avons ajouté, pour donner une vue générale de ce problème, les types  $Co_2Si$  et  $Co_2P$ .

Ces quatre types structuraux possèdent de grandes analogies, et nous montrerons qu'à plusieurs reprises l'attribution d'un de ces types à une combinaison nouvellement étudiée n'a pas semblé tenir compte de façon suffisamment précise de leurs caractères distinctifs, partiellement mis en évidence jusqu'ici.

Nous rappellerons tout d'abord les caractéristiques principales des structures fondamentales. Puis nous montrerons comment distinguer les types structuraux les uns des autres, et définirons des critères permettant de répartir parmi eux les diverses substances qui s'y rattachent. Nous tenterons

finaleme nt de donner une base plus fondamentale à cette répartition, à partir des électronégativités des éléments constitutifs.

En effectuant une semblable étude, nous tenterons un classement comparable à celui précédemment réalisé, à propos des types  $\text{Fe}_2\text{As}$  et  $\text{PbFCl}$ , sur des bases purement descriptives (1), puis sur des bases plus fondamentales (2).

### I. Description des structures

Les quatre types structuraux ont été décrits dans le groupe spatial  $Pbnm$  pour  $\text{Co}_2\text{Si}$  et pour  $\text{PbCl}_2$ , et dans le groupe  $Pnma$  pour  $\text{Co}_2\text{P}$  et pour  $\text{SbSI}$ , par permutation des axes. Nous ramènerons toutes ces descriptions au groupe fondamental  $Pnma$  (N° 62 de "International Tables for X-Ray Crystallography"). Dans ces conditions, les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  des mailles orthorhombiques de tous les composés rattachés à ces types structuraux sont tels que  $c > a > b$  (Tableau I). Le paramètre  $b$  a une valeur de 3,5 à 5,7 Å. En conséquence, toutes ces structures sont facilement représentées en projection parallèlement à l'axe  $Oy$  correspondant.

Tous les atomes occupent les positions  $4c$ :

$$\pm(x, \frac{1}{4}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z).$$

Dans ces structures, on observe une disposition fondamentale commune, que nous montrerons tout d'abord à propos d'un composé quelconque, désigné par  $AB_2$  (Fig. 1).

Les atomes  $B$  forment des prismes à base triangulaire, d'axes parallèles à l'axe  $[010]$  et ayant donc pour hauteur  $b$ . En superposant les mailles les unes sur les autres, ces prismes mettent en commun leurs bases et forment des files parallèles à l'axe  $[010]$ . Les files voisines s'associent en mettant en commun une arête parallèle à  $[010]$ , et forment une sorte de feuillet en zig-zag de files parallèles. Ce feuillet est parallèle aux deux axes correspondant aux paramètres les plus petits

$[100]$  et  $[010]$ . Soulignons que le terme feuillet est utilisé ici pour la commodité de la description; mais entre deux feuillets voisins interviennent de fortes liaisons, et il ne s'agit pas d'une structure feuilletée.

De part et d'autre de ce feuillet en zig-zag se trouvent deux feuillets identiques, mais décalés le long de l'axe  $[010]$  de  $b/2$ . Nous verrons plus loin que la disposition réciproque de deux feuillets consécutifs apporte une nette différenciation entre les différents types structuraux.

A l'intérieur de chaque prisme triangulaire se trouve un atome  $A$ . Celui-ci est donc entouré par les six atomes  $B$  du prisme. Il est également en présence, suivant la disposition relative des feuillets, de 1, 2, 3 ou 4 atomes  $B$  situés dans le plan équatorial du prisme, et appartenant aux feuillets en zig-zag voisins.

Mais cet atome  $A$  peut occuper à l'intérieur du prisme une position plus ou moins décentrée. Il peut en résulter les cas de figure schématisés Fig. 2(3) et (4), dans lesquels l'atome  $A$  n'est plus lié aux deux atomes  $B$  situés sur l'arête éloignée du prisme. Dans ces cas, l'indice de coordination peut aller de 7 (type  $\text{PbCl}_2$ ) lorsque l'atome  $A$  est lié à 3 atomes  $B$  équatoriaux, à 5 (type  $\text{SnBr}_2$ ) lorsque l'atome  $A$  n'est plus lié qu'à un seul atome  $B$  équatorial.

En réalité, il est toujours arbitraire de décider à partir de quelle grandeur une distance interatomique longue ne correspond plus à une liaison. On peut tourner cette difficulté en constatant que le type  $\text{PbCl}_2$  se différencie du type  $\text{Co}_2\text{P}$  par un allongement important des distances interatomiques relativement à deux atomes  $B$  d'une arête verticale du prisme, allongement supérieur à 15% de la valeur moyenne des autres distances  $A-B$  dans le prisme.

#### Type $\text{Co}_2\text{Si}$

La structure de  $\text{Co}_2\text{Si}$  a été décrite par Geller et Wolontis (3). La faible valeur du paramètre  $a$ , par comparaison avec les types suivants, entraîne une disposition relative

des deux feuillets en zig-zag consécutifs un peu différente de celles observées dans les autres structures; il en résulte que, devant l'une des trois faces latérales du prisme à base triangulaire d'atomes  $B$  (Co) se trouvent non plus un mais deux atomes  $B$ . De plus, l'atome  $A$  (Si), situé à l'intérieur du prisme triangulaire, est très déplacé vers la face latérale au devant de laquelle sont ces deux atomes  $B$ . Ainsi, autour de  $A$ , s'établissent dix liaisons (Figs. 2(1) et 3(1)). Les longueurs en sont données dans le Tableau II à propos de  $Co_2Si$ .

Rundqvist (5, 22) au cours de l'étude des alliages formés par les éléments du groupe VIII avec les éléments des groupes IIIA, IVA et VA, a montré que les composés obtenus possèdent pour la plupart ce type. Bien que la structure cristalline n'ait été résolue que pour peu d'entre eux, tels que  $Rh_2Si$ , la considération de la faible valeur du rapport  $a/c$  des paramètres de leur maille orthorhombique, conduit Rundqvist à les différencier des composés des groupes suivants (Tableau I(1)).

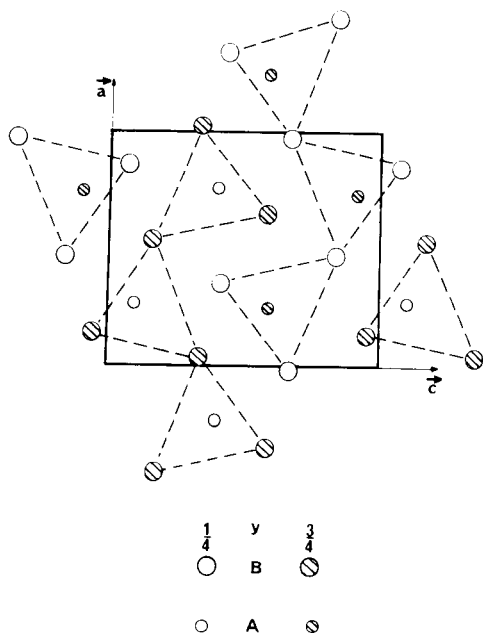


FIG. 1. Enchaînements des prismes.

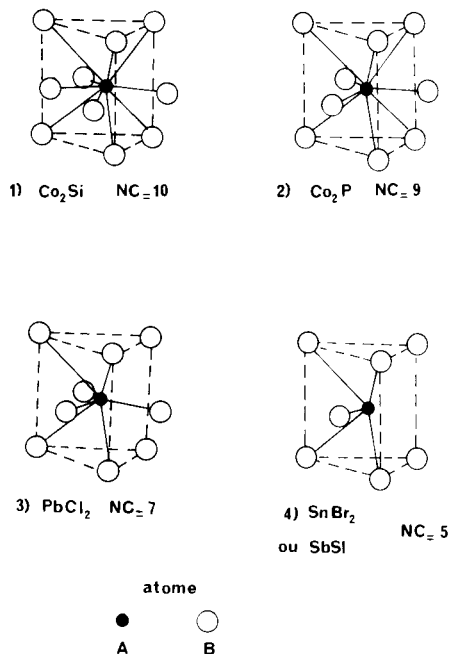


FIG. 2. Coordination de l'atome A.

Il s'agit ici, à l'évidence, d'alliages (coordinations élevées des trois séries de positions atomiques, faibles différences d'électronégativité entre les éléments en présence).

### Structure de $Co_2P$

Cette structure, décrite par Rundqvist (5), est intéressante car elle marque le passage du type  $Co_2Si$  aux types suivants. Elle est habituellement rattachée au type anti- $PbCl_2$ , mais nous préférons l'en séparer en raison des différences observées.

L'atome de phosphore est sensiblement au centre du prisme triangulaire. Il est de plus lié à trois atomes de cobalt situés en avant de chaque face latérale du prisme, dans le plan équatorial. Son indice de coordination est de 9 (Figs. 2(2) et 3(2)).

Rundqvist (5) donne pour  $Ru_2P$  une structure semblable. Le même auteur (22) attribue au composé  $\beta$ - $Rh_2As$  ce même type structural, bien que sa structure n'ait pas été résolue.

TABLEAU I  
PARAMÈTRES DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS  $AB_2$

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	b/c	a/c	Références
(1) Type $Co_2Si$							
$Co_2Si$	4,918	3,738	7,109	0,760	0,526	0,692	Wyckoff (17)
$Ni_2Si$	4,99	3,72	7,03	0,745	0,529	0,710	Wyckoff (17)
$Ru_2Si$	5,279	4,005	7,418	0,759	0,540	0,711	Rundqvist et Jellinek (4)
$Rh_2Si$	5,42	3,98	7,44	0,734	0,535	0,728	Rundqvist et Jellinek (4)
$Rh_2Ge$	5,44	4,00	7,57	0,735	0,528	0,711	Rundqvist et Jellinek (4)
$Rh_2Sn$	5,520	4,221	8,209	0,765	0,514	0,672	Rundqvist (22)
$Pd_2Al$	5,415	4,057	7,776	0,749	0,522	0,696	Rundqvist (22)
$Pd_2Ga$	5,493	4,064	7,814	0,740	0,520	0,703	Rundqvist (22)
$Pd_2In$	5,61	4,22	8,24	0,752	0,512	0,681	Rundqvist (22)
$Pd_2Sn$	5,65	4,31	8,12	0,763	0,531	0,691	Rundqvist (22)
$Ir_2Si$	5,284	3,989	7,615	0,775	0,524	0,694	Rundqvist (22)
(2) Type $Co_2P$							
$Co_2P$	5,646	3,513	6,608	0,622	0,532	0,854	Rundqvist (5)
$Ru_2P$	5,902	3,859	6,896	0,654	0,560	0,856	Rundqvist (5)
$\beta$ - $Rh_2As$	5,89	3,89	7,32	0,660	0,531	0,805	Quesnel (24)
(3) Type $PbCl_2$							
$La_2Au^a$	7,397	5,107	9,410	0,690	0,543	0,786	McMasters <i>et al.</i> (20)
$Lu_2Au^a$	6,906	4,815	8,702	0,697	0,553	0,794	McMasters <i>et al.</i> (20)
$Yb_2Au^a$	7,808	4,570	9,409	0,585	0,486	0,830	McMasters <i>et al.</i> (20)
$Gd_2Pt^a$	7,186	4,813	8,854	0,670	0,544	0,812	Le Roy <i>et al.</i> (21)
$Lu_2Pt^a$	6,978	4,630	8,584	0,664	0,539	0,813	Le Roy <i>et al.</i> (21)
$Yb_2Pt^a$	7,614	4,400	8,957	0,578	0,491	0,850	Le Roy <i>et al.</i> (21)
$Y_2Pt^a$	7,141	4,764	8,753	0,667	0,544	0,816	Le Roy <i>et al.</i> (21)
$PbF_2$	6,427	3,891	7,636	0,605	0,510	0,842	Wyckoff (17)
$PbCl_2$	7,608	4,525	9,030	0,595	0,501	0,842	Rundqvist (6)
$PbBr_2$	8,068	4,767	9,466	0,591	0,504	0,852	Wyckoff (17)
$PbBrCl$	7,804	4,578	9,206	0,587	0,497	0,848	Goodyear <i>et al.</i> (10)
$PbICl$	8,188	4,595	9,645	0,561	0,476	0,849	Goodyear <i>et al.</i> (10)
$SnCl_2$	7,793	4,43	9,207	0,568	0,481	0,849	Van den Berg (18)
$ThS_2$	7,263	4,267	8,617	0,587	0,495	0,843	Wyckoff (17)
$ThSe_2$	7,610	4,420	9,064	0,581	0,488	0,840	Wyckoff (17)
$\beta$ - $US_2$	7,11	4,12	8,46	0,579	0,487	0,840	Wyckoff (17)
$\beta$ - $USE_2$	7,46	4,26	8,98	0,571	0,474	0,831	Wyckoff (17)
$TiNiSi$	6,148	3,699	7,017	0,597	0,523	0,876	Shoemaker et Shoemaker (14)
$Ca_2Si$	7,667	4,799	9,002	0,626	0,533	0,852	Eckerlin et Wölfel (16)
$Ca_2Ge$	7,734	4,834	9,069	0,625	0,533	0,853	Eckerlin et Wölfel (16)
$Ca_2Sn$	7,975	5,044	9,562	0,632	0,527	0,834	Eckerlin et Wölfel (16)
$Ca_2Pb$	8,072	5,100	9,647	0,632	0,529	0,837	Eckerlin et Wölfel (16)
$Sr_2Si$	8,13	5,16	9,54	0,634	0,541	0,852	Bruzzone et Franceschi (15)
$Sr_2Ge$	8,153	5,166	9,593	0,634	0,538	0,850	Bruzzone et Franceschi (15)
$Sr_2Sn$	8,401	5,378	10,078	0,640	0,528	0,834	Bruzzone et Franceschi (15)
$Sr_2Pb$	8,445	5,391	10,139	0,638	0,532	0,833	Bruzzone et Franceschi (15)
$Ba_2Si$	8,44	5,20	9,63	0,616	0,540	0,876	Bruzzone et Franceschi (15)
$Ba_2Ge$	8,38	5,48	10,04	0,654	0,546	0,835	Bruzzone et Franceschi (15)
$Ba_2Sn$	8,648	5,691	10,588	0,658	0,538	0,817	Bruzzone et Franceschi (15)
$Ba_2Pb$	8,64	5,71	10,61	0,661	0,538	0,814	Bruzzone et Franceschi (15)

TABLEAU I—*Continué*

Composés	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>b/a</i>	<i>b/c</i>	<i>a/c</i>	Références
BaCl <sub>2</sub>	7,823	4,705	9,333	0,601	0,504	0,838	Wyckoff (17)
BaBr <sub>2</sub>	8,247	4,948	9,838	0,600	0,503	0,838	Wyckoff (17)
BaI <sub>2</sub>	8,862	5,268	10,566	0,594	0,499	0,839	Wyckoff (17)
EuCl <sub>2</sub>	7,499	4,493	8,914	0,599	0,504	0,841	Wyckoff (17)
SmCl <sub>2</sub>	7,532	4,497	8,973	0,597	0,501	0,839	Wyckoff (17)
(4) Type SbSI							
SnBr <sub>2</sub> <sup>b</sup>	8,384	4,233	10,516	0,504	0,403	0,797	Andersson (7)
BiSbI	7,70	4,00	9,87	0,519	0,405	0,780	Dönges (9)
BiSbBr	8,02	4,01	9,70	0,500	0,413	0,827	Dönges (9)
BiSI	8,46	4,14	10,15	0,489	0,408	0,833	Dönges (9)
BiSeBr	8,18	4,11	10,47	0,502	0,393	0,781	Dönges (9)
BiSeI	8,71	4,19	10,54	0,481	0,397	0,826	Dönges (9)
SbSbBr	8,26	3,97	9,79	0,481	0,406	0,844	Christofferson et McCullough (11)
SbSI	8,49	4,16	10,10	0,490	0,412	0,841	Dönges (9)
SbSeBr	8,30	3,95	10,20	0,476	0,387	0,814	Dönges (9)
SbSeI	8,65	4,12	10,38	0,476	0,397	0,833	Dönges (9)
SbTeI <sup>b</sup>	9,18	4,23	10,80	0,461	0,392	0,850	Dönges (9)
PbIbBr	8,674	4,448	10,483	0,513	0,424	0,827	Goodyear <i>et al.</i> (10)
(5) Type SrBr <sub>2</sub>							
SrBr <sub>2</sub>	9,20	4,30	11,42	0,467	0,376	0,806	Kamermans (13)

<sup>a</sup> Composés décrits initialement dans le type Co<sub>2</sub>Si. Ne figurent ici, parmi les composés R<sub>2</sub>Au et R<sub>2</sub>Pt décrits, que le premier et le dernier élément R de la famille des lanthanides, et le dérivé de l'ytterbium dont les paramètres se différencient nettement des précédents.

<sup>b</sup> Composés décrits initialement dans le type PbCl<sub>2</sub>.

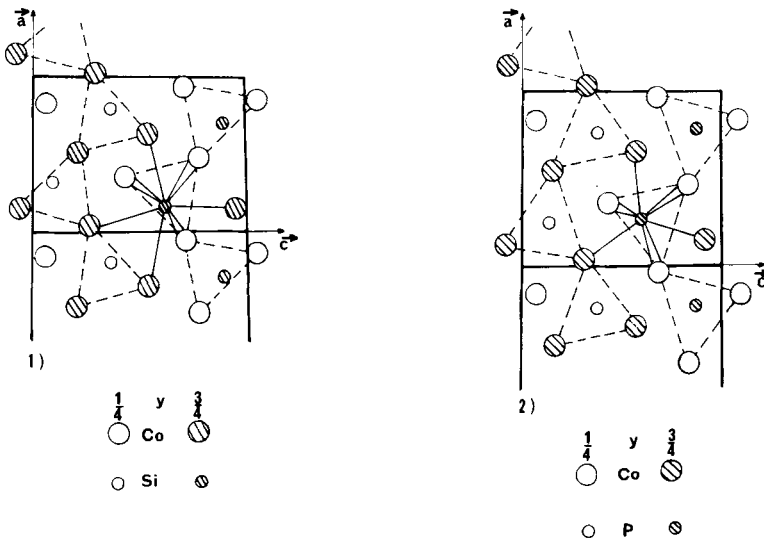
Le composé TiNiSi, décrit par Shoemaker et Shoemaker (14) présente exactement les mêmes caractéristiques, avec en particulier, pour l'atome Si, une position sensiblement au centre du prisme triangulaire, avec trois liaisons équatoriales équivalentes, et donc une coordination égale à 9.

Dans le type Fe<sub>2</sub>P (4), l'environnement du phosphore est identique à celui réalisé dans le cas de Co<sub>2</sub>P. Mais les deux structures diffèrent très nettement quant à l'agencement des files de prismes les unes par rapport aux autres. On a ici un arrangement tridimensionnel de files de prismes, et non un assemblage de "feuilletés" en zig-zag. C'est pourquoi cette structure n'est pas retenue dans notre étude.

*Remarque.* Nous n'avons pas fait intervenir dans cette étude le composé Re<sub>2</sub>P (23) dont la maille orthorhombique a des dimensions très particulières, et dont la structure est assez différente de toutes celles que nous envisagerons ici.

#### Type PbCl<sub>2</sub> (type C23)

La structure de PbCl<sub>2</sub> est assez analogue à la précédente. Elle en diffère par le très important décentrement de l'atome de plomb à l'intérieur du prisme triangulaire de chlore. Il en résulte que les distances interatomiques entre le plomb et deux atomes de chlore appartenant à une même arête verticale du prisme deviennent si longues qu'il est peu probable qu'elles correspondent à des

FIG. 3. Structures de  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{Co}_2\text{P}$ .

liaisons. Si l'on admet ce dernier point de vue, la coordination du plomb n'est plus égale à 9, mais à 7 (Fig. 2(3)). Le plomb a alors un environnement très dissymétrique que l'on peut expliquer par le rôle stéréochimique de sa paire électronique  $6s^2$ , non liée. Cette paire, comme c'est usuellement le cas, intervient dans la structure comme le ferait un atome lié au plomb. La figure formée par les sept atomes de chlore liés au

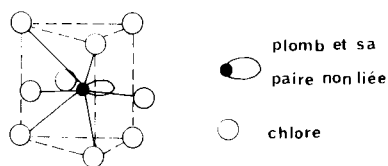
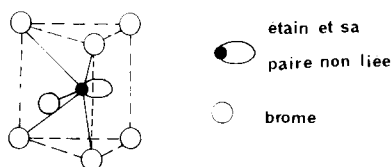
plomb et cette paire électronique est représentée Fig. 4(1). On constate que la paire est environnée de quatre atomes de chlore.

Les halogénures de plomb  $\text{PbF}_2$  et  $\text{PbBr}_2$  possèdent ce même type, mais non  $\text{PbI}_2$  dans lequel le plomb est entouré par un octaèdre à peu près régulier d'iode et où l'intervention stéréochimique de la paire  $6s^2$  n'a plus lieu. Au type  $\text{PbCl}_2$  se rattache  $\text{SnCl}_2$  (18), mais

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES A-B

	Distances A-B				
	$\text{Co}_2\text{Si}$ (3)	$\text{Co}_2\text{P}$ (5)	$\text{PbCl}_2$ (6)	$\text{SnBr}_2$ (7)	$\text{SbSBr}$ (11)
Avec les sommets du prisme triangulaire ( $\times 2$ )	2,32	2,23	2,90	2,90	S: 2,67
	2,34	2,40	3,08	3,11	Br: 2,94
	2,57	2,54	(3,64) <sup>a</sup>	(3,66)	(Br: 3,64)
Avec les atomes A du plan équatorial	2,33	2,14	2,86	2,81	S: 2,49
	2,35	2,24	3,06	(3,41)	(S: 3,63)
	2,47	2,29	3,08	(4,86)	(Br: 4,44)
	2,52				
Indice de coordination	10	9	7	5	5

<sup>a</sup> Entre parenthèses: distances interatomiques trop longues pour correspondre à des liaisons.

1)  $PbCl_2$ 2)  $SnBr_2$ FIG. 4. (1) Paire non liée dans  $PbCl_2$ . (2) Paire non liée dans  $SnBr_2$ .

pas  $SnBr_2$ , pour la raison qui sera exposée dans le paragraphe suivant. D'après Goodyear *et al.* (10), les halogénures mixtes de plomb appartiennent également au type  $PbCl_2$ ; nous montrerons que si cela est vrai pour  $PbBrCl$  et  $PbICl$ , il faut par contre classer  $PbIBr$  avec  $SbSI$ .

Au type  $PbCl_2$  se rattachent également les alliages formés par les éléments alcalino-terreux avec les éléments du groupe IVB étudiés par Eckerlin et Wölfel (16) à propos de  $Ca_2Si$  et  $Ca_2Ge$ , et retrouvés avec de nombreuses phases similaires par Bruzzone et Franceschi (15). Mais dans ce cas, le décentrement de l'atome de silicium à l'intérieur du prisme triangulaire de calcium n'est pas dû à un doublet stéréochimiquement actif.

Au type  $PbCl_2$  se rattachent enfin les composés  $R_2Au$  (20) et  $R_2Pt$  (21) bien qu'ils aient été décrits les uns et les autres dans le type  $Co_2Si$ . En effet l'environnement de l'atome d'or ou de l'atome de platine est caractéristique de la structure de  $PbCl_2$ : l'atome est déplacé à l'intérieur du prisme vers l'une des faces latérales, et se trouve

éloigné de la 3ème arête: la liaison avec les atomes  $R$  situés sur cette arête ne semble plus possible. Par contre les trois distances équatoriales correspondent bien à des liaisons.

	Environnement de Pt dans $Gd_2Pt$ (21)	Environnement de Au dans $Pr_2Au$ (20)
Distances $A-B$ dans le prisme triangulaire	$2 \times 2,78$ $2 \times 3,29$ ( $2 \times 3,54$ )	$2 \times 3,10$ $2 \times 3,28$ ( $2 \times 3,60$ )
Distances $A-B$ équatoriales	2,90 2,90 2,95	3,05 3,10 3,12

Le problème se présente ici, comme dans tous les environnements de forme complexe, de décider à partir de quelle distance interatomique une liaison ne peut plus intervenir. En effet, le décentrement de l'atome  $A$  à l'intérieur du prisme d'atomes  $B$  est un peu moins important que dans le type  $PbCl_2$  (Tableau II): pour  $Pr_2Au$ , l'allongement de la distance  $A-B$  est de 13%, alors qu'il est de 22% dans  $PbCl_2$ . Les composés  $R_2Au$  formeraient ainsi la transition du type  $PbCl_2$  vers le type  $Co_2P$ .

#### Structure de $SnBr_2$

Cette structure a été décrite par Anderson (7) dans le type  $PbCl_2$ . Cependant nous verrons que ses caractéristiques structurales le rattachent en réalité au type  $SbSI$ .

Dans cette structure, l'atome d'étain est fortement décentré à l'intérieur du prisme, comme l'atome de plomb de  $PbCl_2$ : dans ces conditions, les distances avec les atomes de brome d'une des arêtes du prisme deviennent très longues et ne correspondent plus à des liaisons, comme précédemment. Mais de plus, deux des liaisons équatoriales deviennent également très longues, et l'étain ne forme finalement que cinq liaisons avec les atomes de brome qui l'entourent. Dans ces conditions les cinq atomes de brome liés sont tous situés du même côté d'un plan passant

par l'atome d'étain, et cette disposition est la preuve d'une importante activité stéréochimique de la paire électronique  $5s^2$  de l'atome d'étain. Autour de l'atome d'étain, les cinq atomes de brome liés et la paire électronique occupent le sommet d'un octaèdre déformé, figure fréquemment rencontrée dans ce type de phénomène. Comme toujours l'atome d'étain n'est pas dans le plan équatorial de l'octaèdre, mais est en avant de celui-ci, vers la paire non liée.

De plus, l'environnement de cette paire non liée par les atomes de brome voisins est différent de ce qu'il était dans  $PbCl_2$ : seuls interviennent ici trois atomes de brome, disposés comme le schématise la Fig. 4(2).

Cette différence structurale entre  $SnCl_2$  et  $SnBr_2$  explique l'absence d'une solution solide continue entre ces deux composés (8).

#### Type *SbSI*

Cette structure décrite par Dönges pour la première fois (9), est sensiblement identique à la précédente. On la retrouve dans divers autres dérivés halogénés et chalcogénés du bismuth et de l'antimoine. Nous citerons le cas de  $SbSBr$ , qui a fait l'objet d'une étude précise (11). L'atome d'antimoine (Fig. 2(4)) est lié à cinq atomes non métalliques situés tous d'un même côté par rapport à lui, deux atomes d'iode et deux atomes de soufre appartenant au prisme à base triangulaire et un atome de soufre au plan équatorial. Les autres atomes non métalliques sont trop éloignés pour pouvoir former des liaisons.

Ici également, on doit considérer que la paire électronique  $5s^2$  de l'antimoine est stéréochimiquement active. Elle est en présence de deux atomes de brome et d'un atome de soufre, environnement identique à celui observé dans le cas de  $SnBr_2$ .

L'étude des halogénures mixtes de plomb montre que  $PbI_2$  se rattache en réalité à ce type structural; le doublet  $6s^2$  du plomb est ici également en présence de trois atomes non métalliques, alors que dans le cas de  $PbI_2$  et de  $PbBrCl$  le doublet est en

présence de quatre atomes comme pour  $PbCl_2$ .

On remarquera que toutes les combinaisons de ce groupe font intervenir un élément métallique ayant une paire électronique non liée, et donc susceptible d'activité stéréochimique.

#### Structure de $SrBr_2$

Cette structure, nettement différente de celle du type  $PbCl_2$ , a été décrite par Kamermans en 1939 (13), et il ne semble pas qu'elle aît fait l'objet d'une nouvelle détermination. On pourrait lui rattacher les structures des halogénures de baryum  $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$  et  $BaI_2$  et de quelques éléments divalents des terres rares:  $EuCl_2$ ,  $SmCl_2$ . Cependant, les paramètres structuraux de ces composés ne semblent pas confirmer cette analogie, et ces derniers semblent bien appartenir au type  $PbCl_2$ .

Chaque atome de strontium de  $SrBr_2$  est entouré par sept atomes de brome situés aux sommets d'un polyèdre fréquemment rencontré dans les dérivés du strontium ou des lanthanides intermédiaires, représenté Fig. 5, et qui a été décrit comme dérivant d'un octaèdre par remplacement d'un sommet par deux atomes de non-métal (coordination 7-octaédrique). Bien que cet environnement soit identique à celui du plomb dans le type  $PbCl_2$  (Fig. 2(3)), la structure de  $SrBr_2$  se distingue profondément de celle de ce type.

En effet, il n'est plus possible ici de concevoir des prismes de non-métaux, comme nous l'avons fait au début: une arête du prisme est très fortement reculée, et le

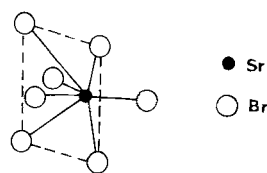


FIG. 5. Polyèdre 7-octaédrique du strontium de  $SrBr_2$ .



prisme est si large qu'il perd toute signification structurale. Contrairement à Kamermans (13) qui indique d'étroites ressemblances entre  $SrBr_2$  et  $PbBr_2$  (bien qu'il signale en même temps les différences structurales que nous venons d'indiquer) et à Wyckoff (17) qui classe  $SrBr_2$  dans le type  $PbCl_2$ , nous sommes donc conduits à

différencier nettement ces deux structures. Les paramètres de  $SrBr_2$  (Fig. 6) conduisent à la même conclusion.

En conclusion de cette analyse structurale, nous constatons les grandes analogies des trois types structuraux  $Co_2Si$ ,  $PbCl_2$  et  $SbSI$ , mais aussi des différences très nettes qui permettent de ne plus les confondre. Il nous

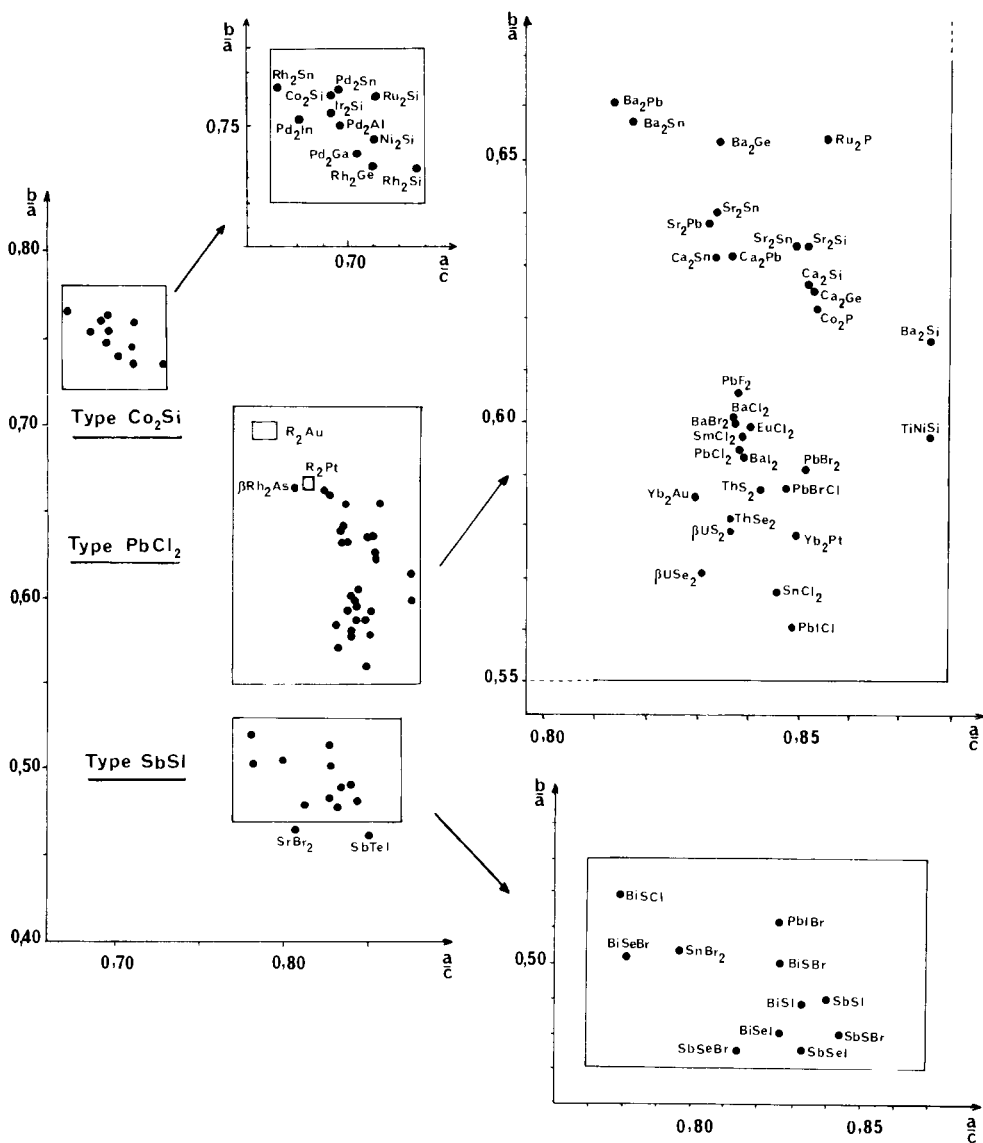


FIG. 6. Répartition des composés parmi les trois types structuraux fondamentaux, par un critère de dimensions cristallines.

paraît utile d'y ajouter le type  $\text{Co}_2\text{P}$ , intermédiaire entre les types  $\text{Co}_2\text{Si}$  et  $\text{PbCl}_2$ . Ces divers types se classent aisément par la coordinence de l'atome  $B$  situé au centre du prisme d'atomes  $A$ :

Types	$\text{Co}_2\text{Si}$	$\text{Co}_2\text{P}$	$\text{PbCl}_2$	$\text{SbSI}$
Coordinence	10	9	7	5

Certaines de ces structures ont environnements dissymétriques (type  $\text{SbSI}$ ) qui s'expliquent par le rôle stéréochimique de la paire non liée de l'atome  $B$ .

Le composé  $\text{SrBr}_2$  a une structure très particulière, qui, en réalité, ne peut se rattacher directement au type  $\text{PbCl}_2$ ; mais il semblerait souhaitable d'en reprendre l'étude structurale.

Nous constatons diverses confusions dans l'attribution des types structuraux aux composés connus:

—Les composés rassemblés sous le type  $\text{Co}_2\text{Si}$  dans le Tableau I(1) ont tout d'abord été rattachés au type anti- $\text{PbCl}_2$ , avant que Rundqvist (22) ne montre qu'ils se rattachent en réalité à un sous groupe particulier, le type  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

—Les composés  $R_2\text{Pt}$  ( $R$  = terres rares), décrits à l'inverse dans le type  $\text{Co}_2\text{Si}$  appartiennent indiscutablement au type  $\text{PbCl}_2$ . Il en est probablement de même pour les composés  $R_2\text{Au}$  bien que leurs caractères distinctifs soient moins nets.

— $\text{SnBr}_2$  et  $\text{PbIBr}$  ont le type  $\text{SbSI}$ , et non le type  $\text{PbCl}_2$ .

Cependant, le rattachement de chacun de ces composés à un type défini ne peut se faire que connaissant sa structure cristalline. Celle-ci n'étant connue que dans un nombre très restreint de cas, nous avons recherché d'autres preuves du classement que nous proposons.

## II. Classification structurale des composés d'après les dimensions réticulaires

Les paramètres de tous les composés appartenant à ces trois types sont rassemblés

dans le Tableau I, en admettant une description dans le groupe spatial  $Pnma$ .

Si l'on ne retient que les trois types les plus importants:  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{SbSI}$ , les rapports des paramètres réticulaires sont compris dans les fourchettes suivantes:

	$b/a$	$b/c$	$a/c$
Type $\text{Co}_2\text{Si}$	0,72–0,78	0,51–0,54	0,67–0,73
Type $\text{PbCl}_2$	0,55–0,70	0,47–0,57	0,78–0,88
Type $\text{SbSI}$	0,47–0,53	0,38–0,44	0,77–0,87

On notera que le premier rapport,  $b/a$ , permet à lui seul de trancher sans ambiguïté entre les trois types. Rappelons que Shoemaker et Shoemaker (14) ont déjà utilisé ce même critère dimensionnel pour distinguer les composés de type  $\text{Co}_2\text{Si}$  des composés de type  $\text{PbCl}_2$ . Nous montrons donc qu'on peut l'étendre, de plus, aux composés de type  $\text{SbSI}$ .

Dans la Fig. 6, nous avons porté en abscisses le rapport  $a/c$  et en ordonnées le rapport  $b/a$  de tous les composés décrits (on aurait pu tout aussi bien porter en ordonnées le rapport  $b/c$ ). Ceci a l'avantage de localiser les points représentatifs en trois groupes bien différenciés, correspondant aux trois types  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{SbSI}$ .

Plusieurs remarques sont à faire:

(1) Les composés  $\text{Ir}_2\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Al}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Pd}_2\text{In}$  et  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  se rassemblent bien parmi les composés de type  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

(2) Les composés  $R_2\text{Pt}$  se localisent au voisinage immédiat des autres composés de type  $\text{PbCl}_2$ . Les composés  $R_2\text{Au}$  se trouvent un peu à l'écart de ce groupe, légèrement déplacés vers le type  $\text{Co}_2\text{Si}$ : on retrouve ici la position intermédiaire qui résultait de leur analyse structurale. Cependant leur rattachement au type  $\text{PbCl}_2$  ne semble présenter aucune difficulté. Par ailleurs, les deux composés  $\text{Yb}_2\text{Au}$  et  $\text{Yb}_2\text{Pt}$  se situent parmi les autres dérivés de type  $\text{PbCl}_2$ .

(3) Les composés  $\text{Co}_2\text{P}$ ,  $\text{Ru}_2\text{P}$ ,  $\beta\text{-Rh}_2\text{As}$  et  $\text{TiNiSi}$  dont la structure a le type  $\text{Co}_2\text{P}$ , se retrouvent ici dans le groupe des composés

de type  $PbCl_2$ . Il est vrai que ces deux structures sont finalement très voisines l'une de l'autre.

(4) Les composés  $SnBr_2$  et  $PbI_2$ , auxquels étaient attribué le type  $PbCl_2$ , et que l'analyse structurale faite précédemment situe dans le type  $SbSI$ , sont confirmés dans cette dernière attribution.

(5) Les halogénures  $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$ ,  $BaI_2$ ,  $EuCl_2$  et  $SmCl_2$  sont localisés dans le type  $PbCl_2$ , tandis que  $SrBr_2$  se situe très en dehors. Il semble en résulter que les halogénures ci-dessus n'ont pas la même structure que  $SrBr_2$ .

(6) Le composé  $Re_2P$  se place en dehors des surfaces définies pour chacun des types structuraux, et échappe au classement précédent, en accord avec sa structure particulière.

### III. Classification structurale basée sur des critères d'électronégativité

Nous utiliserons dans ce qui suit l'échelle d'électronégativité de Allred et Rochow (19). Pour les composés à deux anions, l'électronégativité des anions est prise égale à leur moyenne. Dans la Fig. 7 nous portons en abscisses l'électronégativité de l'élément  $N$  le plus électronégatif du composé  $AB_2$  (qui peut être suivant les cas soit  $A$ , soit  $B$ ), et en ordonnées l'électronégativité de l'élément le moins électronégatif  $M$ . On observe que les composés se répartissent en trois régions distinctes du plan. Tous les composés de type  $PbCl_2$  font intervenir des éléments  $M$  moins électronégatifs que ceux des deux autres types. Les composés de type  $SbSI$  font intervenir des éléments  $N$  et  $M$  simultanément les plus électronégatifs. Enfin, pour les composés de type  $Co_2Si$ , les deux éléments ont des électronégativités très voisines l'une de l'autre, et même sensiblement égales pour  $Ni_2Si$  et  $Co_2Si$ .

Il est remarquable que les composés appartenant aux trois types structuraux fondamentaux se groupent dans trois régions

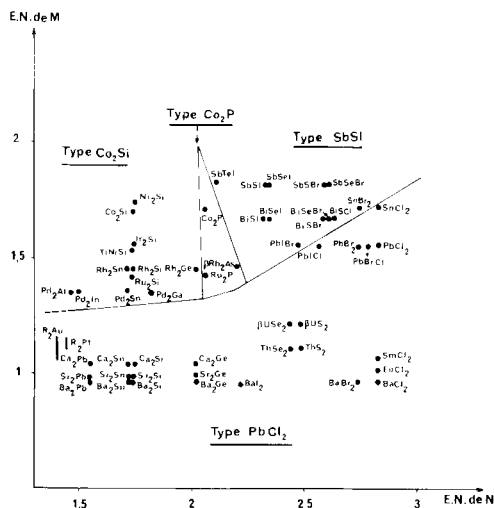


FIG. 7. Répartition des composés parmi les trois types structuraux fondamentaux, sur un critère d'électronégativité.

distinctes du plan, sans qu'il y ait recouvrement des types. La différenciation à partir des paramètres cristallins est cependant plus précise puisqu'il existe alors une plus nette séparation entre les régions caractéristiques de chaque type.

Les composés  $Co_2P$ ,  $Ru_2P$  et  $\beta-Rh_2As$ , dont nous avons fait un groupe structural distinct, se placent ici de façon intermédiaire entre la région des composés de type  $Co_2Si$  et celle des composés de type  $SbSI$ . Par contre le composé  $TiNiSi$ , dont la structure et le critère dimensionnel conduisent au type  $PbCl_2$ , se place ici nettement parmi le type  $Co_2Si$ .

Les deux familles de composés  $R_2Au$  et  $R_2Pt$  se situent dans une région de plan qui appartient nettement au type  $PbCl_2$ , en accord avec les critères précédents, et non au type  $Co_2Si$ . Ils sont cependant plus au voisinage de ce type que tous les autres composés de type  $PbCl_2$ .

Les composés  $SnBr_2$  et  $PbI_2$  se trouvent, en accord avec les critères dimensionnels, dans la zone des composés de type  $SbSI$ , mais sont au voisinage de la frontière qui sépare ce type du type  $PbCl_2$ . En réalité, pour

beaucoup des dérivés du plomb et de l'étain, la séparation entre les types  $PbCl_2$  et  $SbSI$  est ici marquée par une frontière peu nette, moins évidente qu'avec les critères dimensionnels précédents.

Le classement à partir des électronégativités semblerait avoir une portée plus générale que celui qui est établi à partir des dimensions réticulaires puisqu'il s'appuie sur des grandeurs propres aux éléments. On pourrait même en attendre une possibilité de prévision. Cependant, il ne faut l'appliquer qu'à des combinaisons ayant des mailles orthorhombiques de ces types, ce qui lui ôte une possibilité de classement a priori. En effet, il conduirait, par exemple, à placer  $PbI_2$  et de nombreux composés hexagonaux de type  $Cd(OH)_2$  parmi le type  $SbSI$ . Il conduirait également à placer les composés hexagonaux de type  $Fe_2P$  parmi les composés de type  $Co_2P$ .

Cependant, cette différenciation des quatre types  $Co_2Si$ ,  $Co_2P$ ,  $PbCl_2$  et  $SbSI$  sur la base des électronégativités des éléments montre que, à partir d'un même arrangement fondamental, les modifications structurales, parfois profondes, qui s'établissent, sont sous la dépendance de critères fondamentaux propres aux atomes.

### En conclusion

Dans le cas de la quasi totalité des composés  $AB_2$  orthorhombiques de groupe spatial  $Pnma$ , et qui appartiennent aux quatre types cristallins  $Co_2Si$ ,  $Co_2P$ ,  $PbCl$  et  $SbSI$ , il est possible d'établir un parallélisme entre:

- L'environnement de l'atome  $A$ , et en particulier sa coordinence;
- Les rapports des paramètres des réseaux cristallins;
- L'électronégativité des éléments  $A$  et  $B$ .

Une telle concordance permet d'attribuer sans ambiguïté un type cristallin à un composé dont la structure cristalline n'a pas été résolue.

### Références

1. J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **9**, 124 (1974).
2. J. STEGER, Communication privée.
3. S. GELLER ET V. M. WOLONTIS, *Acta Crystallogr.* **8**, 83 (1955).
4. S. RUNDQVIST ET F. JELLINEK, *Acta Chem. Scand.* **13**, 425 (1959).
5. S. RUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **14**, 7 (1960).
6. S. RUNDQVIST, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **20**, 67 (1963).
7. J. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand. A* **29**, 956 (1975).
8. F. THÉVET, C. DAGRON, ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 455 (1978).
9. E. DÖNGES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **263**, 112 (1950).
10. J. GOODYEAR, S. A. D. ALI, ET W. J. DUFFIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 796 (1969).
11. G. D. CHRISTOFFERSON ET J. D. MCCULLOUGH, *Acta Crystallogr.* **12**, 14 (1959).
12. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
13. M. A. KAMERMANS, *Z. Kristallogr. A* **101**, 406 (1939).
14. C. B. SHOEMAKER ET D. P. SHOEMAKER, *Acta Crystallogr.* **18**, 900 (1965).
15. C. BRUZZONE ET E. FRANCESCHI, *J. Less Common Metals* **57**, 201 (1978).
16. V. P. ECKERLIN ET E. WÖLFEL, *Z. Anorg. Chem.* **261**, 226 (1950).
17. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 1, Wiley, New York (1963).
18. J. M. VAN DEN BERG, *Acta Crystallogr.* **14**, 1002 (1961).
19. A. L. ALLRED ET E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
20. O. D. MCMASTERS, K. A. GSCHNEIDNER, G. BRUZZONE, ET PALENZONA, *J. Less Common Metals* **25**, 135 (1971).
21. J. LE ROY, J. M. MOREAU, D. PACCARD, ET E. PARTHE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 9 (1978).
22. S. RUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **20**, 67 (1963).
23. S. RUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **15**, 342 (1961).
24. J. C. QUESNEL ET R. D. HEYDING, *Can. J. Chem.* **40**, 814 (1962).