

## Les Structures Type PbFCl (EO<sub>1</sub>) et Type Anti-Fe<sub>2</sub>As (C38) des Composés Ternaires à Deux Anions MXY

JEAN FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Structurale, associé au CNRS.  
Université René Descartes, Paris, France*

Received April 19, 1973

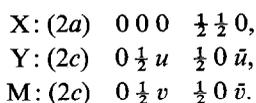
Différenciation structurale des types PbFCl et anti-Fe<sub>2</sub>As. Répartition des composés MXY entre ces deux types. Existence de feuillets [MX]<sub>n</sub> formés de tétraèdres M<sub>4</sub>X dans le type PbFCl, et de feuillets [MY]<sub>n</sub> formés de pyramides à base carrée M<sub>5</sub>Y dans le type anti-Fe<sub>2</sub>As. Caractère semi-métallique et nonstoechiométrie des dérivés de type anti-Fe<sub>2</sub>As.

Fundamental aspects of PbFCl type and anti-Fe<sub>2</sub>As type. Distribution of the MXY compounds between these two types. [MX]<sub>n</sub> layers formed by M<sub>4</sub>X tetrahedra are present in the PbFCl type, and [MY]<sub>n</sub> layers formed by M<sub>5</sub>Y square pyramids are characteristic of the anti-Fe<sub>2</sub>As type. Semimetallic comporment and nonstoichiometry of the compounds of anti-Fe<sub>2</sub>As type.

De très nombreux composés ternaires à deux anions, de formule générale MXY ont été décrits ces dernières années, dans le type PbFCl. Si pour certains d'entre eux cette description paraît correcte, il semble que pour les autres, la structure soit plus convenablement décrite dans le type anti-Fe<sub>2</sub>As. Déjà en 1964, Haneveld et Jellinek (1) avait constaté que ZrSiS et les composés homologues, qu'ils décrivaient dans le type PbFCl, présentaient des différences structurales relativement importantes avec le type PbFCl "normal."

Nous analyserons dans ce qui suit les caractères fondamentaux de ces deux types structuraux, et en déduirons des règles de classification relatives aux composés à deux anions. Nous proposerons enfin une représentation schématique des structures feuilletées de ces composés afin de mettre en évidence les liaisons qu'on y observe.

*Type PbFCl (ou BiOCl ou E O<sub>1</sub>).* Dans la maille quadratique, qui contient deux formules MXY, les atomes ont les positions suivantes du groupe spatial  $P(4/n)mm(D7/4h)$ :



Pour tous les composés de ce type que nous avons rassemblés dans le Tableau I, le paramètre  $v$  (M) a une valeur comprise entre 0.13 et 0.23, et le paramètre  $u$  (Y) a une valeur comprise entre 0.63 et 0.70. Simultanément on note que le rapport  $c/a$  est inférieur à 2, sauf lorsque l'atome Y est de l'iode et parfois du brome. Pour ces derniers composés, le rapport  $c/a$  peut atteindre 2, 3, mais la valeur de  $v$  (M) est simultanément très faible.

Les atomes X forment dans le plan de base de la maille une couche plane relativement compacte. Dans celle-ci chaque atome X est entouré par quatre autres atomes X situés aux sommets d'un carré dont il occupe le centre. Compte tenu des dimensions de la maille, c'est toujours le plus petit des deux métalloïdes qui occupe cet emplacement, à savoir l'hydrogène dans les halogénohydrures, le fluor dans les fluoro-halogénures, les fluorosulfures et les fluoro-séléniures, l'oxygène dans les oxyhalogénures, l'azote dans les halogénonitrides.

Les atomes M, situés immédiatement de part et d'autre de cette couche, ont 9 proches voisins: 4 atomes X et 5 atomes Y. Enfin, les atomes Y forment une double couche compacte entre les atomes métalliques.

Dans PbFCl, les distances X-X, Y-Y et X-Y

TABLEAU I  
COMPOSÉS MXY APPARTENANT AU TYPE PbFCl "VRAI"

M	X	Y	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>v</i> (M)	<i>u</i> (Y)	Ref.
Ca	H	Cl	3.851	6.861	1.782	0.146	0.695	17
Ca	H	Br	3.858	7.911	2.050	0.140	0.67	18
Ca	H	I	4.071	8.941	2.196	0.16	0.675	19
Sr	H	Cl	4.100	6.961	1.698	0.199	0.66	17
Sr	H	Br	4.254	7.290	1.714	0.155	0.68	18
Sr	H	I	4.371	8.450	1.933	0.20	0.70	19
Ba	H	Cl	4.408	7.202	1.634	0.215	0.65	17
Ba	H	Br	4.564	7.428	1.628	0.175	0.67	18
Ba	H	I	4.828	7.867	1.622	0.19	0.68	19
{La Er}	O	Cl <sup>a</sup>	4.119	6.883	1.671	0.178	0.635	14
	O	Cl	3.880	6.580	1.696	—	—	
{La Lu}	O	Br <sup>a</sup>	4.159	7.392	1.777	0.164	0.635	14
	O	Br	3.770	8.387	2.225	—	—	
{La Yb}	O	I <sup>a</sup>	4.144	9.126	2.202	0.135	0.660	14
	O	I	3.870	9.161	2.367	—	—	
Pu	O	Cl	4.012	6.792	1.692	0.18	0.64	15
Pu	O	Br	4.022	7.571	1.882	0.16	0.64	
Pu	O	I	4.042	9.169	2.268	0.13	0.67	
{La Er}	F	S <sup>a</sup>	4.04	6.97	1.725	0.226	0.643	11
	F	S	3.74	6.78	1.812	—	—	
{La Gd}	F	Se <sup>a</sup>	4.14	7.17	1.371	—	—	12
	F	Se	3.93	7.08	1.801	—	—	
Th	O	S	3.963	6.746	1.702	0.200	0.647	15
Th	O	Se	4.038	7.03	1.740	0.18	0.63	
Th	O	Te	4.118	7.549	1.833	0.18	0.63	
U	O	S	3.843	6.694	1.741	0.200	0.638	16
U	O	Se	3.908	6.996	1.790	0.192	0.627	
U	O	Te	4.004	7.491	1.870	0.173	0.629	
Th	N	Cl	4.097	6.895	1.682	0.165	0.635	3
Th	N	Br	4.110	7.468	1.817	0.151	0.637	
Th	N	I	4.107	9.242	2.250	0.124	0.668	
Bi	O	F	3.748	6.224	1.660	0.208	0.65	15
Bi	O	Cl	3.891	7.369	1.893	0.170	0.645	
Bi	O	Br	3.916	8.077	2.062	0.154	0.653	
Bi	O	I	3.985	9.129	2.290	0.132	0.668	

<sup>a</sup> On ne reproduit ici que le premier et le dernier terme de chaque famille de composés.

sont compatibles avec l'existence d'ions: Cl-Cl = 3.61 Å, F-F = 2.89 Å, Cl-F = 3.24 Å. Il en est de même des composés du Tableau I.

La Fig. 1, dans laquelle chaque composé est représenté à l'aide d'un point défini par la valeur

*v* (M) en abscisses et de *c/a* en ordonnées, montre d'une part que tous les points figuratifs se rassemblent dans une région bien délimitée du plan (*v*, *c/a*) et d'autre part que, pour une série de composés MXY caractérisée par les mêmes

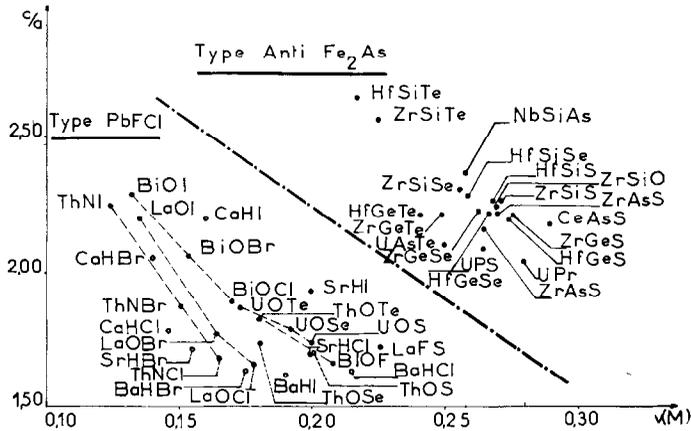


FIG. 1. Représentation pour les composés décrits dans le type PbFCl, de  $c/a$  en fonction de  $v$  (M). Les composés se répartissent en deux régions distinctes du plan, ce qui permet de définir leur type réel sans ambiguïté.

atomes MX, les grandeurs  $v$  (M) et  $c/a$  varient en sens contraire, et donc que le produit  $v$  (M)  $\cdot$   $c/a$  reste sensiblement constant quel que soit l'atome Y (voir 2<sup>ème</sup> chapitre).

En dehors des caractères structuraux précédemment définis, les composés du Tableau I sont caractérisés par :

*Des liaisons essentiellement ioniques.* Les métaux M sont généralement fortement électropositifs et les métalloïdes X et Y généralement électronégatifs. Nous pourrions donc les considérer comme formés de cations et d'anions, en accord avec les distances interatomiques observées.

TABLEAU II  
COMPOSÉS  $AB_2$  DE TYPE  $Fe_2As$  (15)

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$v$ (X)	$u$ (M)	M-M (Å)
1. Composés $M_2X$ de type $Fe_2As$						
$Cr_2As$	3.613	6.333	1.752	0.33	0.735	2.55
$Mn_2As^a$	3.760	6.278	1.669	—	—	2.66
$Fe_2As$	3.627	5.973	1.646	0.33	0.735	2.56
$CrMnAs^a$	3.760	6.259	1.665	—	—	2.66
$MnFeAs^a$	3.740	6.081	1.626	—	—	2.64
$Mn_2Sb$	4.078	6.557	1.607	0.295	0.72	2.88
$Cu_2Sb$	3.992	6.091	1.525	0.27	0.70	2.82
2. Composés $MX_2$ de type anti- $Fe_2As$						
$ThAs_2$	4.086	8.575	2.099	0.36	0.72	2.889
$ThSb_2$	4.353	9.172	2.107	0.363	0.725	3.078
$ThBi_2$	4.492	9.298	2.070	0.37	0.72	3.176
$UP_2$	3.808	7.778	2.043	0.280	0.636	2.687
$UAs_2$	3.962	8.132	2.052	—	—	2.796
$USb_2$	4.281	8.759	2.044	0.365	0.72	3.020
$UBi_2$	4.445	8.908	2.004	0.365	0.72	3.143
$\left\{ \begin{array}{l} LaTe_2^b \\ \text{---} \\ DyTe_{2-x} \end{array} \right.$	4.505	9.130	2.026	0.367	0.724	3.186
	4.29	8.91	2.074	—	—	3.033

<sup>a</sup> Ref. (25).

<sup>b</sup> Pour les lanthanides intermédiaires: Ref. (9).

Une exacte compensation des charges entre anions et cations.

Une exacte stoechiométrie, ces deux derniers caractères résultant du premier.

Type  $Fe_2As$  (ou  $Cu_2Sb$  ou C 38). Le type  $Fe_2As$  est décrit dans un réseau quadratique en apparence identique au précédent. En appelant  $M_2X$  la formule générale des composés de ce type, les atomes M occupent deux sites très différents l'un de l'autre (équivalents aux sites X et Y du type PbFCl) et l'atome X est l'équivalent de l'atome M du type PbFCl. Pour les 5 composés  $M_2X$  de ce type rassemblés dans le Tableau II on constate que le rapport  $c/a$  a une valeur analogue à celles des composés de type PbFCl, mais que par contre le paramètre  $v(X)$  est nettement supérieur à celui de l'atome M qui lui correspond dans le type PbFCl.

Le Tableau II montre cependant que la majorité des composés de type  $Fe_2As$  a pour formule générale  $MX_2$ , et a donc une structure anti- $Fe_2As$ . Pour ces composés, le rapport  $c/a$  est toujours très supérieur à 2, tandis que le paramètre  $v(M)$  garde une valeur élevée, nettement supérieure à 0.25 (le plus souvent supérieure à 0.35). L'anion X occupe alors deux sites extrêmement différents l'un de l'autre qui possèdent sensiblement les mêmes environnements que les sites des deux anions du type PbFCl.

### Composés MXY de Type Anti- $Fe_2As$

Passons maintenant aux composés MXY qui possèderaient par hypothèse le type anti-

$Fe_2As$ —ce qui est a priori possible puisque les 2 sites de l'anion sont différents l'un de l'autre. En admettant que les caractères structuraux définis ci-dessus se conservent dans ces composés, on voit que les types PbFCl et anti- $Fe_2As$  devraient se différencier l'un de l'autre par l'ensemble des 2 grandeurs suivantes:

$$\text{type PbFCl} \quad \frac{c}{a} < 2 \quad (\text{parfois } 2.3) \quad v(M) < 0.23$$

$$\text{type anti-}Fe_2As \quad \frac{c}{a} > 2 \quad v(M) > 0.25$$

Jusqu'ici, aucun composé ternaire n'a été décrit dans le type anti- $Fe_2As$  [à l'exception de  $CeAsS$  (2) qui est présenté comme une distorsion monoclinique de ce type, accompagnée du doublement du paramètre  $c$ ].

Cependant, parmi les nombreux composés décrits récemment dans le type PbFCl, une forte proportion ne respecte pas les conditions données ci-dessus pour ce type, mais vérifie au contraire les caractères structuraux du type anti- $Fe_2As$ . Tous ces composés, rassemblés dans le Tableau III, présentent simultanément  $c/a > 2$  et  $v(M) > 0.25$ , avec quelques exceptions pour les dérivés tellurés, pour lesquels la valeur du paramètre  $v(M)$  est toujours un peu inférieure à 0.25. En réalité, la Fig. 2 montre que tous ces composés se rassemblent dans une région bien localisée du plan  $(v(M) \cdot c/a)$ , distincte de celle des composés type PbFCl, et forment donc un groupe très homogène. Pour les composés tellurés, la grande dimension des atomes de tellure conduit à ce que simultanément le paramètre  $c$  (et donc

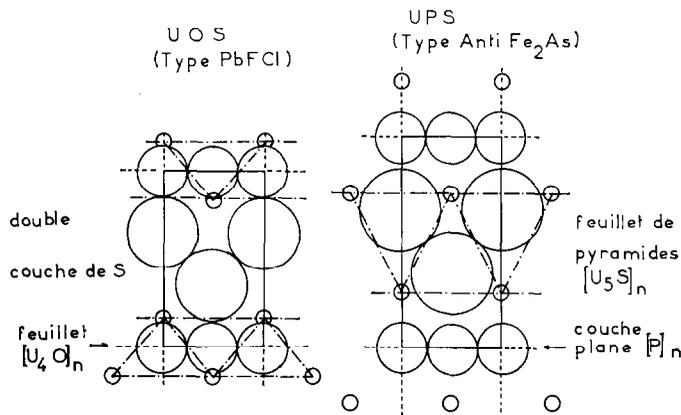


FIG. 2. Structure de UOS (type PbFCl) et de UPS (type anti- $Fe_2As$ ). Les distances interatomiques sont les suivantes: UOS: U-4S = 2.93 Å; U-S = 2.93 Å; U-4O = 2.34 Å; O-O = 2.72 Å; UPS: U-4S = 2.78 Å; U-S = 3.06 Å; U-4P = 2.88 Å; P-P = 2.69 Å.

TABLEAU III

COMPOSÉS MXY DÉCRITS DANS LE TYPE PbFCl ET DEVANT ÊTRE CLASSÉS DANS LE TYPE ANTI-Fe<sub>2</sub>As

M	X	Y	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>u</i> (M)	<i>v</i> (Y)	X-X (Å)	Ref.
Zr	As	S	3.62	8.04	2.22	0.2704	0.6206	2.56	4-5
Zr	As	Se	3.74	8.10	2.17	0.2647	0.6210	2.65	4-5
Zr	As	Te	3.82	8.17	2.14	0.2599	0.6192	2.70	23
Hf	As	S	3.62	8.05	2.22	—	—	2.56	4
Hf	As	Se	3.68	8.07	2.19	—	—	2.60	4
Hf	As	Te	3.74	8.18	2.18	—	—	2.64	4
Th	P	S	3.983	8.184	2.055	—	—	2.82	13
Th	P	Se	4.074	8.266	2.029	—	—	2.88	13
Th	As	S	4.012	8.464	2.110	—	—	2.84	13
Th	As	Se	4.081	8.562	2.097	—	—	2.88	13
Th	As	Te	4.260	8.812	2.068	—	—	3.01	13
Th	Sb	Se	4.273	8.901	2.083	—	—	3.02	13
Th	Sb	Te	4.368	9.147	2.094	—	—	3.09	13
Th	Bi	Te	4.468	9.174	2.053	—	—	3.16	13
U	P	S	3.813	7.981	2.093	0.265	0.65	2.69	13
U	P	Se	3.961	8.178	2.065	—	—	2.80	13
U	As	S	3.874	8.158	2.106	—	—	2.74	13
U	As	Se	3.986	8.384	2.103	—	—	2.82	13
U	As	Te	4.167	8.764	2.103	≈0.25	≈0.64	2.95	13
U	Sb	S	3.937	8.530	2.166	—	—	2.78	13
U	Sb	Se	4.116	8.678	2.108	—	—	2.91	13
U	Sb	Te	4.321	9.063	2.097	—	—	3.05	13
U	Bi	Te	4.434	9.157	2.065	—	—	3.13	13
Zr	Si	O	3.52	7.93	2.25	0.270	0.625	2.49	7
Zr	Si	S	3.544	8.055	2.273	0.271	0.622	2.51	1-7
Zr	Si	Se	3.623	8.365	2.309	{0.256 0.2574	{0.626 0.6219	{2.56 2.56	{1-7 22
Zr	Si	Te	3.692	9.499	2.573	0.225	0.636	2.61	1-7
Zr	Ge	S	3.626	8.019	2.212	0.276	0.622	2.56	1-7
Zr	Ge	Se	3.706	8.271	2.232	0.263	0.620	2.62	1-7
Zr	Ge	Te	3.866	8.599	2.224	0.249	0.628	2.73	1-7
Hf	Si	S	3.52	8.00	2.27	0.269	0.615	2.49	7
Hf	Si	Se	3.63	8.32	2.29	0.259	0.615	2.57	7
Hf	Si	Te	3.67	9.73	2.65	0.217	0.645	2.59	7
Hf	Ge	S	3.61	7.94	2.20	0.275	0.617	2.55	7
Hf	Ge	Se	3.69	8.20	2.22	0.267	0.618	2.61	7
Hf	Ge	Te	3.87	8.50	2.21	0.241	0.620	2.74	7
Nb	Si	As	3.491	7.899	2.263	0.258	0.612	2.47	24
Nb	Si	Sb	3.639	8.179	2.248	—	—	2.57	24
Nb	Ge	As	3.552	7.948	2.238	—	—	2.51	24
Nb	Ge	Sb	3.703	8.216	2.218	—	—	2.62	24

*c/a*) soit grand, et que *v* soit relativement petit.

D'autre part, tous les composés du Tableau III se distinguent nettement des composés de

type PbFCl du Tableau I par les trois propriétés suivantes:

1. Un caractère covalent dominant. Dans

tous ces composés, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le silicium ou le germanium constituent les atomes X qui forment les couches planes. Dans ces couches (Tableau III), les distances X-X sont courtes :

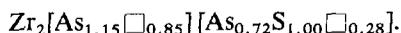
	(Å)
Si-Si	2.49-2.60
Ge-Ge	2.55-2.74
As-As	2.56-2.95
Sb-Sb	2.78-3.09

Ces distances ne sont que peu supérieures aux distances interatomiques observées dans les éléments eux-mêmes :

	(Å)
Si (type diamant)	2.35
Ge (type diamant)	2.45
As rhomboédrique	2.51
Sb rhomboédrique	2.87

Ces dimensions sont par contre considérablement inférieures à celles des anions correspondants (pour  $\text{As}^{3-}$ , on aurait par exemple une distance interionique de 4.44 Å environ). Il en résulte que les liaisons qui réunissent les atomes X entre eux sont essentiellement covalentes. Les couches planes d'atomes X ont ainsi une individualité caractéristique de la structure, et doivent être—comme le pensent Barthelat et Jeannin (5)—à la base de la construction du réseau.

2. *Une nonstoechiométrie souvent importante.* Dans l'arsénosulfure de zirconium (4, 5), on observe une nonstoechiométrie très prononcée, avec apparition d'une forte proportion de lacunes sur les sites X de la couche plane d'atomes d'arsenic, tandis que les sites Y sont occupés par des mélanges de soufre et d'arsenic et d'une faible proportion de lacunes, de telle façon que la formule soit



Une nonstoechiométrie comparable existe dans l'arsénosélénure (5) et dans l'arsénotellure (23) correspondants.

Le silicosélénure de zirconium (22) présente une nonstoechiométrie d'un type plus habituel, puisque seuls les sites X du silicium sont incomplètement occupés, alors que les sites du zirconium et du sélénium sont totalement remplis, la formule du cristal étudié étant  $\text{Zr}_{2.00}\text{Si}_{1.90}\text{Se}_{1.99}$ .

Une telle nonstoechiométrie ne semble pas

avoir été signalée parmi les autres composés du Tableau III, mais il est possible qu'elle n'ait pas été spécialement recherchée. Dans le composé  $\text{CeAsS}$  (10), qui présente une distorsion monoclinique du réseau type anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ , il existe un vaste domaine d'homogénéité qui s'étend de  $\text{CeAsS}$  à  $\text{CeAs}_{0.5}\text{S}$ , avec apparition de lacunes dans le plan d'arsenic.

A ces exemples, nous pouvons ajouter celui des ditellures de lanthanides (Tableau II) qui possèdent le type anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ . Dans les sites X situés sur le plan de base des prismes quadratiques, se trouvent des atomes de tellure, à des distances extrêmement courtes les uns des autres (3.19 Å dans  $\text{LaTe}_2$ ) et qui sont manifestement réunis les uns aux autres par des liaisons essentiellement covalentes. Entre ces couches planes de tellure se trouvent les atomes de lanthane et les autres atomes de tellure (sur les sites Y) situés à des distances beaucoup plus grandes les uns des autres, et compatibles avec des liaisons principalement ioniques ( $\text{La-Te} = 3.26-3.38$  Å,  $\text{Te-Te} = 4.00-4.04$  Å). Ces ditellures manifestent des domaines d'homogénéité par défaut de tellure (9) allant généralement jusqu'à la composition  $\text{LTe}_{1.8}$  environ, et provenant de lacunes dans la couche plane de tellure (sites X) (8).

Les exemples de nonstoechiométrie étudiés jusqu'ici conduisent à la même conclusion, à savoir que dans les composés MXY de type anti- $\text{Fe}_2\text{As}$  la couche plane d'atomes X est susceptible d'être partiellement lacunaire, les autres sites étant saturés, à de rares exceptions près.

3. *Un caractère semi-métallique.* Les composés du thorium et de l'uranium du Tableau III décrits par Hulliger (13) ont une conductivité électrique de type métallique et un très petit coefficient Seebeck. Il est probable que des propriétés analogues se retrouvent pour les autres composés, puisqu'il n'existe pas de compensation entre les électrons de valence des métalloïdes X et Y et du métal M (24), mais elles ne paraissent pas avoir été étudiées jusqu'ici.

### Représentation Schématique des Structures types PbFCl et Anti- $\text{Fe}_2\text{As}$

La structure PbFCl des composés MXY peut être regardée d'après les idées de Caro (6) comme étant constituée d'un feuillet plan de tétraèdres d'atomes M; chaque tétraèdre contient exactement en son centre un atome X, et sa formule est donc  $\text{M}_4\text{X}$ . Dans le feuillet, chaque atome M

appartient simultanément à quatre tétraèdres contigus, de telle façon que la symétrie du feuillet soit quadratique, et que sa composition moyenne soit  $[MX]_n$ .

Entre deux feuillets voisins de tétraèdres se trouve une double couche du second métalloïde Y, chaque atome Y étant situé devant la cavité existant dans le feuillet contigu de tétraèdres (Fig. 2: cas de UOS).

Cette conception est supportée par le fait que, comme on peut le prévoir d'après la Fig. 1, l'épaisseur d'un feuillet, définie par le produit  $2v(M) \cdot c$ , est sensiblement constante, quel que soit l'anion Y :

	(Å)
feuillet: $[ThO]_n$ épaisseur: 2.52–2.72	
$[ThN]_n$	2.26–2.30
$[UO]_n$	2.60–2.68
$[PuO]_n$	2.38–2.44
$[LaF]_n$	3.16
$[LaO]_n$	2.42–2.46
$[BiO]_n$	2.40–2.58

Une plus grande dispersion est observée dans les halogénohydrures des éléments alcalino-terreux—composés à la vérité assez particuliers.

Dans tous les cas, l'épaisseur du feuillet  $[MX]_n$  est très inférieure à la demi-hauteur de la maille, étant habituellement comprise entre 0.3 et 0.4  $c$ .

De plus, Caro (20, 21) a montré que les dérivés du néodyme qui possèdent des feuillets  $[NdO]_n$ , présentent un effet nephélauxétique relativement important, supérieur à celui observé dans les autres dérivés du néodyme, ce qui implique l'existence d'un caractère covalent marqué, et permet de concevoir la différenciation du feuillet  $[NdO]_n^{n+}$  à caractère essentiellement covalent au sein des structures considérées.

Dans la structure type anti- $Fe_2As$  des composés

$MXY$ , au contraire, les feuillets  $MX$  précédents n'existent plus. En effet, les atomes M, en s'écartant nettement de la couche d'atomes X (Fig. 2), se resserrent autour des atomes Y et l'on peut envisager une nouvelle représentation de cette structure, avec formations de feuillets  $[MY]_n$  séparés par une simple couche d'atomes X. Cette représentation est corroborée par la présence des liaisons courtes, essentiellement covalentes, entre les atomes X, qui différencie nettement cette couche du restant de la structure, et conduit à grouper ensemble les atomes M et Y. Le feuillet est constitué de pyramides à base carrée d'atomes M contenant en leur intérieur, sur l'axe de symétrie d'ordre 4, un atome Y. Les pyramides ont chacune pour formule  $M_5Y$ , mais elles sont groupées de telle façon que tout sommet M est partagé entre 5 pyramides voisines (Fig. 3), 4 dans un sens et une inversée, et que la formule du feuillet est donc  $[MY]_n$ . Les atomes X sont situés de part et d'autre de ce feuillet, en face de la base de chaque pyramide.

Un tel schéma donne une bonne représentation des propriétés essentielles de ces composés; il permet, de plus, d'insérer les composés  $MXY$  de type anti- $Fe_2As$  dans une systématique cohérente des composés ternaires formés par les éléments M des groupes III<sub>A</sub> et IV<sub>A</sub>, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

En conclusion, aussi bien sur la base de considérations strictement structurales que sur la base des propriétés physicochimiques essentielles, tous les composés  $MXY$  rassemblés dans le Tableau III, et qui ont été primitivement décrits dans le type  $PbFCl$ , doivent être rattachés au type anti- $Fe_2As$ . Leur structure feuilletée fait apparaître l'alternance de feuillets plans constitués d'éléments pyramidaux  $M_5Y$  partageant leurs sommets M entre 5 pyramides voisines, et de couches planes covalentes d'atomes X (As, Sb, Bi, Si, Ge).

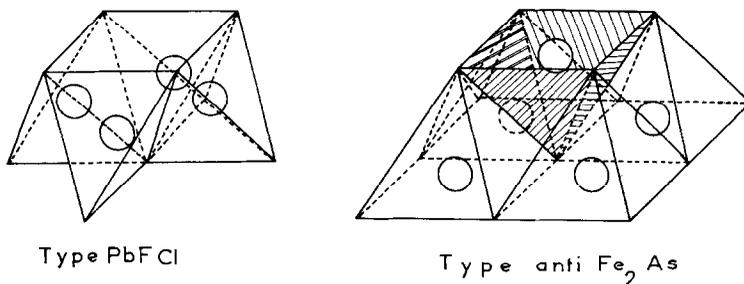


FIG. 3. Groupement des polyèdres de coordination dans les feuillets  $[MX]_n$  de tétraèdres  $M_4X$  du type  $PbFCl$  et dans les feuillets  $[MY]_n$  de pyramides  $M_5Y$  du type anti- $Fe_2As$ .

## References

1. A. J. K. HANEVELD ET F. JELLINEK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 776 (1964).
2. G. SFEZ ET C. ADOLPHE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, à paraître.
3. R. JUZA ET R. SIEVERS, *Z. Anorg. Chem.* **363**, 258 (1968).
4. J. C. BARTHELAT, Y. JEANNIN, ET J. F. RANCUREL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **268**, 1756 (1969).
5. J. C. BARTHELAT ET Y. JEANNIN, *J. Less-Common Metals* **26**, 273 (1972).
6. P. CARO, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **262**, 992 (1966); **273**, 1169 (1971).
7. H. ONKEN, K. VIERHEILIG, ET H. HAHN, *Z. Anorg. Chem.* **333**, 267 (1964).
8. R. WANG, H. STEINFINK, ET W. F. BRADLEY, *Inorg. Chem.* **5**, 142 (1966).
9. M. P. PARDO, J. FLAHAUT, ET L. DOMANGE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3267 (1964).
10. R. CEOLIN ET P. KHODADAD, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **274**, 1731 (1972).
11. C. DAGRON ET F. THEVET, *Ann. Chim. (Paris)* **6**, 67 (1971).
12. C. DAGRON, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 352 (1971).
13. F. HULLIGER, *J. Less-Common Metals* **16**, 113 (1968); *U.S. Pat.* 3,506,410 (1970).
14. D. BROWN, "Halides of the Lanthanides and Actinides". Wiley (Interscience), New York (1968).
15. R. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 1. Wiley (Interscience), New York (1963).
16. A. J. K. HANEVELD ET F. JELLINEK, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1127 (1964).
17. P. EHRLICH, B. ALT, ET L. GENTSCH, *Z. Anorg. Chem.* **288**, 58 (1956).
18. P. EHRLICH ET H. GÖRTZ, *Z. Anorg. Chem.* **288**, 148 (1956).
19. P. EHRLICH ET H. KULKA, *Z. Anorg. Chem.* **288**, 156 (1956).
20. P. CARO ET J. DEROUET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 46 (1972).
21. P. CARO, "Solid State Chemistry," Nat. Bur. Stand. Meet., Gaithersburg (1971).
22. Y. JEANNIN ET A. MOSSET, *J. Less-Common Metals* **27**, 237 (1972).
23. A. MOSSET ET Y. JEANNIN, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **275**, 877 (1972).
24. V. JOHNSON ET W. JEITSCHKO, *J. Solid State Chem.* **6**, 306 (1973).
25. L. HOLLAN, *Ann. Chim. (Paris)* **1**, 437 (1966).