

## Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S et Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O: Deux Nouvelles Familles de Pyrochlores contenant du Mercure et des Métaux M de Transition Divalents

D. BERNARD, J. PANNETIER, ET J. LUCAS

*Université de Rennes, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière", Laboratoire de Chimie Minérale D, Avenue du Général Leclerc—35 031 RENNES CEDEX, France*

Received June 21, 1974; revised September 16, 1974

De nouveaux composés pyrochlores du type Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S ( $M = \text{Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Mg}$ ) et Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O ( $M = \text{Zn, Cu, Ni, Co, Mg}$ ) ont été préparés et caractérisés. Tous cristallisent dans le système cubique ( $Fd\bar{3}m$ ), sauf Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O qui est indexé dans le système quadratique. Une étude structurale sur poudre de cinq de ces composés a été réalisée, le paramètre de position anionique  $x(48f)$  varie entre 0.315 et 0.319. Les distances interatomiques sont examinées, ainsi que la grande indépendance des deux sous-réseaux (Hg<sub>2</sub>X')<sup>2+</sup> et (M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>.

New pyrochlore compounds Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S ( $M = \text{Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Mg}$ ) and Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O ( $M = \text{Zn, Cu, Ni, Co, Mg}$ ) have been prepared and characterized. They all have a cubic structure ( $Fd\bar{3}m$ ) except Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O, which shows a tetragonal distortion. Refinement of crystal structures of five compounds from powder diffractometer intensities leads to a positional parameter  $x(48f)$  lying from 0.315 to 0.319. The evolution of interatomic distances and independence of two networks (Hg<sub>2</sub>X')<sup>2+</sup> and (M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> are examined.

### Introduction

La substitution de l'oxygène par le fluor dans les pyrochlores oxygénés du type A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est, en général, relativement facile, le domaine homogène de substitution A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>F<sub>x</sub> dépasse toutefois rarement la valeur  $x = 2$ . Il est possible ainsi de préparer des composés comme Cd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> ou la famille Cd<sub>2</sub>MM'O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> ( $M = \text{Nb, Ta; M' = métal trivalent de transition}$ ) (1). Dans le domaine homogène de substitution, les anomalies structurales constatées sont dues à des phénomènes d'ordre entre les cations B ou à des modifications brusques du paramètre de position  $x$  des anions, plutôt qu'à une occupation privilégiée de certains sites du réseau par le fluor introduit lors de la substitution.

On sait que, sur les 56 anions de la maille, huit occupent une position particulière (position 8b), et sembleraient pouvoir être substitués préférentiellement. Actuellement, rien

ne permet d'affirmer que, dans les phases de composition A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F, le fluor occupe le site préférentiel 8b. Le fait que l'on atteigne, sans difficulté, le stade  $x = 2$  montre que la substitution O/F affecte aussi bien le sous-réseau (B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) que le sous-réseau (A<sub>2</sub>O). La substitution O/F, sur les pyrochlores oxygénés A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ne constitue donc pas une démonstration convaincante de l'existence de deux sous-réseaux (B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>) et (A<sub>2</sub>X') quasi indépendant dans la maille du pyrochlore A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>7</sub>. Cette idée, émise par Sleight (2), à la suite d'études structurales sur les dérivés du mercure Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $M = \text{Nb, Ta, Sb}$ ), a été confirmée par l'un de nous étudiant l'énergie électrostatique du réseau (3). Exploitant cette idée, nous avons réussi à utiliser le caractère spécifique du site 8b: taille importante, symétrie T<sub>d</sub> parfaite, en y plaçant un atome de soufre; ceci nous a conduit à la préparation de Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S (4) et de la famille Cd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S (5), avec M = métal de transition.

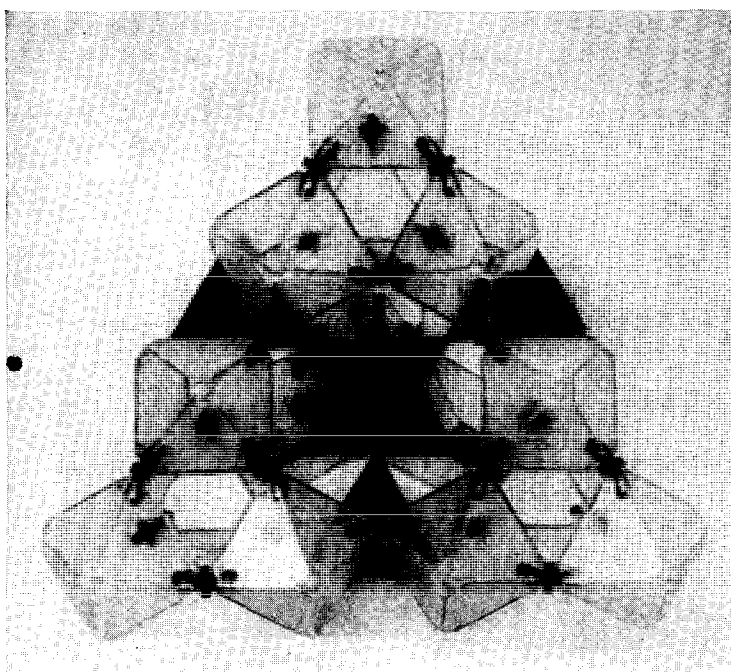


FIG. 1. Les deux sous-réseaux ( $A_2X'$ ) et ( $B_2X_6$ ) de la structure pyrochlore. Les octaèdres  $MF_6$  s'associent pour former la charpente  $(M_2F_6)^{2-}$ . Les tétraèdres noirs  $Hg_4S$  ou  $Hg_4O$  liés par les sommets forment le sous-réseau  $(Hg_2S)^{2+}$  ou  $(Hg_2O)^{2+}$ .

Dans ce travail, nous présentons une nouvelle famille de chalcogéno-fluorures de mercure divalent et de métaux de transition  $Hg_2M_2F_6X$  ( $X = O, S; M = Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Mg$ ), dont l'existence est essentiellement due au caractère cristallographique original et spécifique du réseau pyrochlore, et correspond à l'imbrication des sous-réseaux très symétriques  $(Hg_2X)^{2+}$ , cation géant de type anti-cristoballite, et  $(M_2F_6)^{2-}$ , anion géant réalisé par l'association régulière d'octaèdres  $MF_6$ .

La Fig. 1 représente une vue de l'ensemble de la structure. On voit que, dans le sous-réseau  $(Hg_2X)$ , le mercure Hg se trouve essentiellement en coordinence 2. Cette forte hybridation  $sp\sigma$ , exigée par la symétrie du site (16d), convient parfaitement à la structure électronique  $d^{10}$  de  $Hg^{2+}$  et contribue à sa stabilisation dans ce type de matériau. De la même façon, le centre du tétraèdre (site 8b) est un site très compatible avec la structure électronique et la taille de l'atome de soufre

ou d'oxygène. La formation du cation géant  $(Hg_2S)^{2+}$  est donc fortement probable au vu des structures électroniques des atomes.

Le sous-réseau  $(M_2F_6)^{2-}$  ( $M =$  cation divalent), formé par l'association d'octaèdres,  $MF_6$ , est plus classique. Cette charpente rigide constitue, en effet, le squelette des pyrochlores  $AM_2F_6$  isolés par Babel (6).

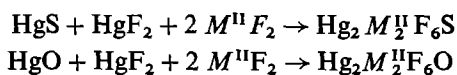
## Partie Experimentale

### Produits de Départ

Les fluorures des métaux divalents sont produits par Ozark-Mahonning Company, HgS par Merck, HgO est un produit Prolabo "pour analyses," et  $HgF_2$  un produit PCR.

### Synthèse

Elle est effectuée en phase solide, selon les réactions:



Des quantités calculées de produits de départ sont broyées en atmosphère rigoureusement sèche, puis introduites en tube d'or; ce tube est scellé après avoir été refroidi à la température de l'azote liquide: cette précaution a pour effet d'éviter une partielle volatilisation de  $\text{HgF}_2$  au moment de la soudure. Ces tubes scellés sont portés à 450–500° C, pendant 10 hr. Les matériaux obtenus se présentent sous forme de poudres stables à l'air, non hygroscopiques.

#### Diffraction des Rayons X

Les études de diffraction par les rayons X ont été effectuées sur un appareillage CGR équipé d'un goniomètre horizontal et d'un compteur à scintillations; la radiation utilisée est la raie  $K\alpha$  du cuivre.

Tous les composés préparés ont été caractérisés par leur diagramme de poudre. Les paramètres de maille ont tous été affinés en utilisant un programme de moindres carrés (7).

Dans le cas des calculs de facteurs de structure, la mesure des intensités diffractées a été réalisée dans les conditions suivantes: vitesse de rotation du compteur: 0.05°/min; enregistrement du nombre de coups sur imprimante toutes les minutes. Les résultats correspondant à une même raie sont sommés et le fond continu (moyenne du fond continu avant et après chaque raie) est retranché.

Les échantillons sont soigneusement broyés, puis pressés sur une nacelle rectangulaire de plexiglass; ces composés préparés à basse température n'ont posé aucun problème dû au lissage. L'affinement des structures a été

effectué à l'aide d'un programme de moindres carrés AFPYR (8); la fonction minimisée est:  $w(I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}})^2$ , et la pondération  $w$  calculée à partir de  $\sigma = 10 + (I_{\text{obs}})^{1/2}$ . Les facteurs de reliabilité  $R$  et  $R_w$  sont définis par:

$$R = \frac{\sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}})}{\sum I_{\text{obs}}} \quad R_w = \left| \frac{\sum w(I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}})^2}{\sum w(I_{\text{obs}})^2} \right|^{1/2}$$

Les raies de diffraction dont les bases se chevauchent sont sommées et traitées ensemble dans le programme. Les facteurs de diffusion atomiques sont ceux de Cromer et Waber (9), à l'exception de celui de l'oxygène, qui est dû à Tokonami (10). Les corrections de dispersion anormale ont été effectuées à partir des tables de Cromer (11). L'origine du groupe d'espace  $Fd3m$  a été choisie sur le cation  $M^{II}$  (origine  $B_0$  de Sleight). Nous avons supposé que tous les atomes vibraient de façon isotrope.

#### Resultats

Suite aux travaux de Champlon et al. (12) synthétisant  $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$  et  $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$ , deux familles de pyrochlores ont pu être isolées. Les thiofluorures  $\text{Hg}_2M_2F_6\text{S}$  ont été obtenus pour  $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$ . Les oxyfluorures  $\text{Hg}_2M_2F_6\text{O}$  ont été synthétisés pour  $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$ .

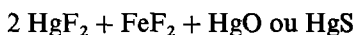
Alors que la préparation du thiofluorure  $\text{Hg}_2\text{Mn}_2F_6\text{S}$  ne présente pas de difficultés particulières, nous n'avons jamais pu préparer  $\text{Hg}_2\text{Mn}_2F_6\text{O}$  pur. La réaction  $\text{HgF}_2 + \text{HgO} + 2 \text{MnF}_2$  étudiée dans différentes conditions conduit à la formation d'une phase pyrochlore, de coloration rose, de paramètre  $a \approx 10.38 \text{ \AA}$ ,

TABLEAU I  
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES COMPOSÉS  $\text{Hg}_2M_2F_6\text{S}$  ET  $\text{Hg}_2M_2F_6\text{O}$

Composés	Paramètres (Å)	Composés	Paramètres (Å)
$\text{Hg}_2\text{Zn}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.7801 \pm 0.0026$	$\text{Hg}_2\text{Zn}_2\text{F}_6\text{O}$	$10.3330 \pm 0.0008$
$\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.7347 \pm 0.0013$	$\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$	$a = 10.3583 \pm 0.0034$ $c = 10.4396 \pm 0.0059$
$\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.7075 \pm 0.0013$	$\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$	$10.3264 \pm 0.0010$
$\text{Hg}_2\text{Co}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.8063 \pm 0.0005$	$\text{Hg}_2\text{Co}_2\text{F}_6\text{O}$	$10.4186 \pm 0.0011$
$\text{Hg}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.9549 \pm 0.0031$		
$\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{S}$	$10.6973 \pm 0.0014$	$\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$	$10.2774 \pm 0.0012$

mais celle-ci est toujours contaminée par du MnF<sub>2</sub> qui n'est pas entré en réaction.

Dans tous les autres cas, les réactions sont quantitatives, et l'examen du spectre de poudre ne révèle aucun des composés de départ. Il faut remarquer que nous n'avons pu, dans aucune série, préparer les dérivés du fer divalent. L'examen des produits, après la réaction du mélange:



montre que le Fe<sup>2+</sup> a été oxydé par Hg<sup>2+</sup> au cours de la réaction.

Tous ces matériaux appartiennent au type structural pyrochlore et cristallisent dans le système cubique, groupe spatial *Fd3m*, sauf Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O. Les paramètres de maille sont donnés dans le Tableau I, ainsi que l'écart-type sur ces paramètres.

L'examen du spectre de poudre de Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O montre une très grande analogie avec le réseau pyrochlore. Toutefois, le dédoublement de certaines raies nécessite une indexation dans le système quadratique. Cet abaissement de symétrie est vraisemblablement la conséquence d'un effet Jahn-Teller déjà observé dans Cd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S. Il est, par contre, curieux de constater que Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S présente une symétrie macroscopique cubique parfaite: l'étude structurale présentée au chapitre suivant confirme la symétrie cubique du réseau. Il est probable qu'ici la déformation locale Jahn-Teller, au niveau des octaèdres, ne se répercute pas coopérativement à toute la structure.

#### Etude Cristallographique

L'obtention de monocristaux dans la série des pyrochlores est assez difficile, en particulier avec ces matériaux dont la stabilité en température est faible. Cependant, comme la maille ne possède qu'un seul paramètre de position *x* variable, celui des anions 48*f*, une étude sur poudre, utilisant une trentaine d'intensités mesurées, conduit à des résultats satisfaisants.

L'étude structurale a été conduite sur les pyrochlores Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S, Hg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S, Hg<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S, Hg<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O et Hg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O, en utilisant la technique décrite dans le paragraphe précédent. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau II, où figurent, pour

TABLEAU II

RÉSULTATS DE L'AFFINEMENT DE STRUCTURE DES CINQ COMPOSÉS ÉTUDIÉS<sup>a</sup>

Composés	Nombre de <i>I</i> observées	Nombre de <i>hkl</i>	R(%)	R <sub>w</sub> (%)	<i>x</i> (48 <i>f</i> )	B(8 <i>b</i> )	B(16 <i>c</i> )	B(16 <i>d</i> )	B(48 <i>f</i> )
Hg <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	28	42	4.05	5.73	0.3152(25)	0.87 ± 0.75	0.24 ± 0.28	1.36 ± 0.08	1.93 ± 0.83
Hg <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	36	57	8.47	11.2	0.3122(43)	2.39 ± 1.56	1.26 ± 0.45	2.52 ± 0.15	2.46 ± 1.43
Hg <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	35	55	4.86	5.67	0.3185(22)	0.97 ± 0.67	2.25 ± 0.25	2.46 ± 0.08	2.37 ± 0.78
Hg <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O	40	64	7.93	10.4	0.3165(42)	1.5 ± 2.6	0.57 ± 0.30	1.67 ± 0.09	2.02 ± 1.03
Hg <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O	40	64	10.1	11	0.3179(41)	1.0 (fixé)	2.07 ± 0.94	1.66 ± 0.09	1.63 ± 0.99
Hg <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	26	63	3.1	4.43	0.323(2)	0.2 (fixé)	0.5 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.9 ± 0.8

<sup>a</sup> Les valeurs de Hg<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, obtenues par Sleight (2) sont données pour comparaison.

TABLEAU III  
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES LES PLUS REPRÉSENTATIFS

Composés	$d_{\text{Hg-F}}$	$d_{\text{Hg-X'}}$	$d_{\text{M}^{\text{II}}-\text{F}}$	$M-\text{F}-M$
Hg <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	2.776 (5)	2.3717 (7)	2.077 (2)	137°6
Hg <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	2.738 (5)	2.3182 (3)	2.017 (2)	139°5
Hg <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S	2.769 (9)	2.3241 (3)	2.012 (3)	141°2
Hg <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O	2.631 (10)	2.2357 (2)	1.950 (3)	138°7
Hg <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O	2.623 (8)	2.2371 (2)	1.957 (3)	137°9
Hg <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.61 (1)	2.2631 (3)	1.999 (8)	135°1
HgO	—	2.03	—	—
HgS	—	2.53	—	—
HgF <sub>2</sub>	2.40	—	—	—

comparaison, les valeurs obtenues par Sleight sur Hg<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

L'affinement a été mené à partir d'un nombre d'intensités observées variant entre 28 et 40. Plusieurs cycles d'affinement du facteur d'échelle, du paramètre de position  $x(48f)$  et des facteurs de températures isotropes  $B(8b)$ ,  $B(16c)$ ,  $B(16d)$  et  $B(48f)$  ont conduit à des facteurs  $R$  et  $R_w$  significatifs. Le chiffre entre parenthèses est l'écart-type sur la variable affinée.

Les distances interatomiques (en Angstroms) et l'angle  $M^{\text{II}}-\text{F}-M^{\text{II}}$  (en degrés) sont consignés dans le Tableau III et comparés à ceux de Hg<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HgO, HgS, et HgF<sub>2</sub>. Le Tableau IV donne les valeurs des intensités calculées et observées pour les cinq composés.<sup>1</sup>

#### Propriétés Physiques et Chimiques

L'analyse thermogravimétrique, sous atmosphère d'argon, de Hg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S a montré que ce pyrochlore commence à se décomposer aux environs de 250°C, avec départ de HgS et de HgF<sub>2</sub>. Le produit recueilli étant un terme de la solution solide entre NiF<sub>2</sub> et HgF<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> See NAPS document No. 02530 for 5 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS, c/o Microfiche Publications, 305 East 46th Street, New York, New York 10017. Remit in advance for each NAPS accession number \$1.50 for microfiche or \$5.00 for photocopies up to 30 pages, 15 cents for each additional page. Make checks payable to Microfiche Publications.

Une étude des variations de la constante diélectrique (à la fréquence de 10 kHz), avec la température, a été réalisée sur des échantillons frittés de Hg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S et Hg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O. Depuis l'azote liquide jusqu'à 200°C,  $\epsilon'$  croît faiblement avec la température. Dans le cas de Hg<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O (non cubique à température ambiante), la croissance de  $\epsilon'$  est plus rapide, mais la conductivité de l'échantillon croît aussi très rapidement. Aucun cycle d'hystérésis n'a pu être mis en évidence comme dans Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ou Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S.

Des mesures de variation de la susceptibilité magnétique avec la température, ainsi que d'absorption infrarouge, sont en cours et seront publiées ultérieurement.

#### Discussion

Sur la Fig. 2, est représentée la variation du volume des mailles des composés Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O, Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S et Cd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S en fonction du numéro atomique: les trois dérivés du magnésium y figurent pour comparaison.

On constate que, si l'on compare la variation de volume entre la série des oxyfluorures et celle des thiofluorures, pour un même cation, celle-ci est pratiquement constante et de l'ordre de 11%. Cette variation relativement homogène est en bon accord avec l'augmentation de volume provoquée par la substitution des huit oxygènes de la maille par huit soufres.

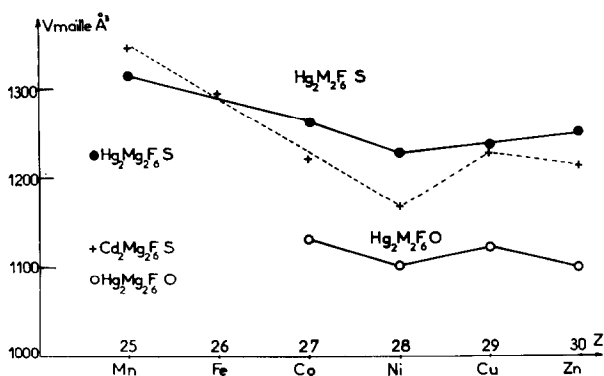


FIG. 2. Evolution des volumes de maille dans les séries Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S et Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O en fonction du numéro atomique du métal de transition. Les composés au magnésium y figurent pour comparaison. La courbe en pointillés est relative aux dérivés du cadmium.

Si l'on prend comme valeurs moyennes de rayons ioniques en coordinence IV:  $rO^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$  et  $rS^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$ , on constate que la variation de volume  $\Delta V$  calculée est de  $120 \text{ \AA}^3$ . La valeur expérimentale calculée en comparant les cinq oxydes et les cinq sulfures est  $\Delta V = 130 \text{ \AA}^3$ .

L'étude structurale aux rayons X ne permet pas de savoir si, dans la famille Hg<sub>2</sub>M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O, l'oxygène occupe la position particulière 8b, ou se trouve en désordre avec des fluors dans les sites 48f; dans cette deuxième hypothèse, il est fort possible que sa coordinence changeant, le volume de l'oxygène serait différent de celui qu'il occupe en 8b; la similitude des variations des volumes entre les deux séries parle donc en faveur d'une localisation de l'oxygène dans un même type de site que le soufre, c'est-à-dire 8b.

*Examen des Distances*

L'examen des distances Hg-F qui figurent dans le Tableau III montre que la distance Hg-F moyenne, dans la série des oxyfluorures (OF):  $dHg-F_{(OF)} = 2.63 \text{ \AA}$ , et que la même distance, dans les thiofluorures (SF) est:  $dHg-F_{(SF)} = 2.76 \text{ \AA}$ . Dans les deux cas, la distance est nettement supérieure à celle trouvée dans HgF<sub>2</sub>:  $dHg-F = 2.40 \text{ \AA}$ .

Ceci montre les faibles interactions existant entre le mercure en coordinence 6 + 2, comme le montre la Fig. 3, et les six voisins F appartenant au sous-réseau (M<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). Ceci indique

également que cette distance est fonction, non seulement des coordinences qui, dans ces séries, sont identiques, mais également de la taille respective des deux sous-réseaux.

Si l'on examine les distances Hg-O, on constate que la distance moyenne calculée sur cinq composés est de:  $dHg-O = 2.24 \text{ \AA}$ , et varie de 2.22 Å dans Hg<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O, à 2.26 Å dans Hg<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les distances Hg-S variant de 2.31 Å dans Hg<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S, à 2.37 Å dans Hg<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S, ce qui donne une valeur moyenne calculée sur six composés:  $dHg-S = 2.33 \text{ \AA}$ .

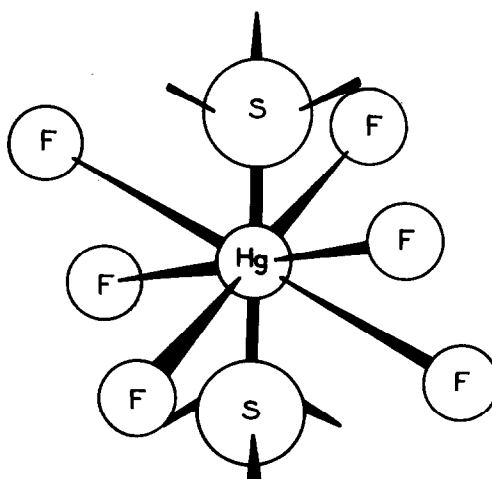


FIG. 3. Coordinence du mercure dans le site 16d. Le mercure a deux voisins soufre proches et six voisins fluor plus éloignés, formant un hexagone gauche.

On remarque donc que la liaison Hg-O est plus longue que dans l'oxyde HgO, où  $\text{Hg-O} = 2.03 \text{ \AA}$ , mais que la liaison Hg-S est plus courte que celle trouvée dans le sulfure HgS:  $d\text{Hg-S} = 2.53 \text{ \AA}$ . De la même façon, si l'on examine les distances M-F, par exemple Ni-F, entre l'oxyfluorure et le thiofluorure, on constate qu'elles varient de:

$$d\text{Ni-F}_{(\text{OF})} = 1.95 \text{ \AA} \quad \text{à} \quad d\text{Ni-F}_{(\text{SF})} = 2.02 \text{ \AA}.$$

Ces constatations indiquent donc une certaine élasticité des liaisons; bien que les deux sous-réseaux soient indépendants, ils doivent moduler leurs dimensions pour pouvoir s'interpénétrer. Ceci explique, sans doute, pourquoi nous n'avons pu synthétiser la série  $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{O}$ , la liaison Cd-O étant trop rigide et ne permettant pas au sous-réseau  $(\text{Cd}_2\text{O})^{2+}$  de se dilater suffisamment pour s'imbriquer dans le squelette  $(\text{M}_2\text{F}_6)^{2-}$ .

Dans ce type de réseau, une distance de liaison n'a donc pas une valeur figée, bien que les coordinences soient les mêmes d'un composé à l'autre, mais peut se dilater ou se contracter, suivant la nature du deuxième motif.

Cette étude constitue donc une preuve cristallographique de l'existence de deux squelettes interpénétrés dans la structure pyrochlore. Elle montre, en outre, l'extrême richesse de ce réseau, autant du point de vue de la nature des substituants que du point de vue de la souplesse des liaisons. Les seules contraintes étant de respecter la symétrie du site ponctuel dans lequel est engagé l'atome substituant, compte tenu de ses possibilités d'hybridation et de sa taille.

La relative stabilité de ces dérivés du mercure s'explique donc par l'existence de ce cation géant  $(\text{Hg}_2\text{O})^{2+}$  ou  $(\text{Hg}_2\text{S})^{2+}$ , très symétrique, puisque de type anti-cristobalite  $\beta$ . Ces motifs rappellent le groupement  $\text{Hg}_2\text{N}^+$  qui a la même symétrie et qui constitue l'ossature des dérivés des bases de Milon  $\text{Hg}_2\text{NX}$ .

### Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur J. Hamelin de son efficace collaboration à ce travail, ainsi que de la réalisation des figures de cet article.

### Bibliographie

1. D. LAGUITTON ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **269**, 228 (1969).
2. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, no. 9, 1704 (1968).
3. J. PANNETIER, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 583 (1973).
4. D. BERNARD, S. LE MONTAGNER, J. PANNETIER, ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **6**, 75 (1971).
5. J. PANNETIER, Y. CALAGE, ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **7**, 57 (1972).
6. D. BABEL, G. PAUSEWANG, ET W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch. B* **22**, 1219 (1967).
7. J. Y. LE MAROUILLE, Thèse 3ème cycle, Rennes, 1972.
8. J. PANNETIER, Thèse de Doctorat, Rennes, 1974.
9. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).
10. M. TOKONAMI, *Acta Cryst.* **18**, 486 (1965).
11. D. T. CROMER, *Acta Cryst.* **18**, 17 (1965).
12. F. CHAMPLON, D. BERNARD, J. PANNETIER, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.* **278**, 1185 (1974).