

Etude de la structure K_2NiF_4 par la méthode des invariants, I. Cas des oxydes A_2BO_4

PAUL POIX

*Département Science des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Strasbourg 1, rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France*

Received October 16, 1978; in revised form February 28, 1979

L'étude de la structure type K_2NiF_4 , permet de mettre en évidence une relation de la forme

$$0.99615 V^{1/3} = \beta_B + \psi_A 2^{1/2}$$

avec $V = a^2c$ (β_B et ψ_A étant les invariants associés aux cations A et B). Quelques exemples d'utilisation de cette relation sont proposés, ainsi qu'une table d'invariants en coordination 9.

The study of the K_2NiF_4 structure by the "method of invariants" leads to the relationship

$$0.99615 V^{1/3} = \beta_B + \psi_A 2^{1/2}$$

with $V = a^2c$ (β_B and ψ_A are invariant values associated with cations B and A) in compounds with K_2NiF_4 structures. Some values of ψ_A and examples are proposed.

1. Introduction

Le nombre restreint d'informations que l'on a sur la coordination 9, nous a amené à étendre nos précédents travaux sur les structures type perovskite (1), type spinelle et α - $NaFeO_2$ (2, 3) à une nouvelle structure. Nous avons choisi d'étudier la structure type K_2NiF_4 dans laquelle la coordination 9 est rencontrée et qui a la particularité d'être proche de la structure type perovskite. Nous nous proposons donc dans ce mémoire de montrer que le concept d'invariance de la distance "anion-cation" développé dans un précédent mémoire (2) peut encore s'appliquer à ce type de structure.

2. Rappels cristallographiques

La maille K_2NiF_4 est quadratique, de groupe d'espace $I4/mmm$, elle contient

deux molécules A_2BX_4 . Les nombres de coordination des cations A et B sont respectivement 9 et 6.

Les différents ions A , B et X occupent les positions cristallographiques suivantes (Tableau I).

A partir des données précédentes, nous pouvons exprimer les différentes distances "anion-cation" en fonction des paramètres a et c de la maille. Ces distances sont reportées dans le Tableau II.

Modèle d'étude

Nous nous bornerons dans une première approche de la structure, à l'étude d'une maille idéale, définie par les conditions suivantes

= les 6 distances $[B-X]_6$ sont égales entre elles,

= les 9 distances $[A-X]_9$ sont égales entre elles.

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE POSITIONS DES IONS A, B ET X

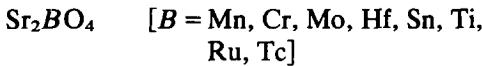
Ions	Coordonnées		
B	2a	0, 0, 0	+
A	4e	0, 0, z ₁ ; 0, 0, z ₁	translation
X ₁	4e	0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0	1/2, 1/2, 1/2
X ₂	4e	0, 0, z ₂ ; 0, 0, z ₂	

Ces deux conditions entraînent: $z_1 + z_2 = \frac{1}{2}$ et $c/a = 2 + 2^{1/2}$ d'où $V = a^2 c = a_i^3 (2 + 2^{1/2})$ et $V^{1/3} = a_i (2 + 2^{1/2})^{1/3} = a_e$, a_e étant le paramètre équivalent de la maille type K_2NiF_4 .

3. Analyse des résultats expérimentaux

Une analyse des résultats bibliographiques permet de montrer:

3.1. que dans une famille de composés contenant le même cation A, a_e ou a_i sont des fonctions linéaires de β_B (invariant caractérisant le cation B). Pour illustrer ce point de vue, nous avons représenté sur la Fig. 1, la variation de a_i en fonction de β_B des composés de la famille



(les valeurs de β_B dans différents cations sont données dans le Tableau IV-1 et dans (5)).

TABLEAU II

EXPRESSION DES DISTANCES [A-X]₉ ET [B-X]₆ EN FONCTION DE a, c, z₁, z₂^a

Distances	Nombre de distances	Expression a, c, z ₁ , z ₂
$\psi = [A-X]_9$	1	$\psi_1 = c_2(z_1 - z_2)$
	4	$\psi_2^2 = a^2/4 + (\frac{1}{2} - z_1)^2 c^2$
	4	$\psi_3^2 = a^2/2 + (\frac{1}{2} - z_1 - z_2)^2 c^2$
$\beta = [B-X]_6$	2	$\beta_2 = cz_2$
	4	$\beta_1 = a/2$

^a En général c/a est voisin de 3.30, quant à z₁ et z₂ ils sont de l'ordre de 0.15 et 0.35.

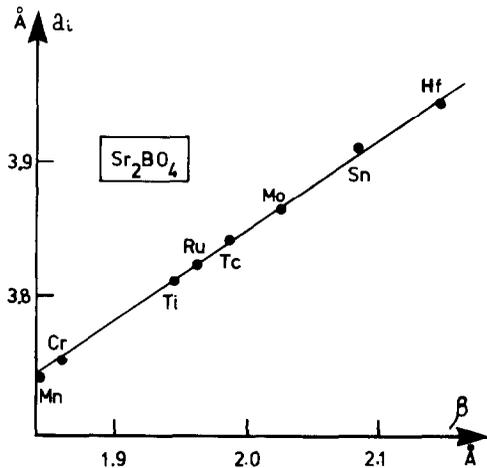


FIG. 1. Variation de a_i en fonction de β_B^{4+} .

La relation:

$$a_i = 2/3 \beta_B + 2.516 \quad (1)$$

est vérifiée à mieux de 5×10^{-3} Å près. Aucun écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée d'après la relation (1) n'est supérieure à la somme des erreurs admises sur β_B (5×10^{-3} Å) et sur a_i (7×10^{-3} Å). On peut donc affirmer qu'aux erreurs expérimentales près, la variation $a_i = f(\beta_B)$ est rigoureusement linéaire.

3.2. de même, entre des composés contenant le même cation B, mais contenant des cations A différents, la variation Δa_e ou Δa_i est une constante quelque soit B. Dans le Tableau III, nous avons reporté quelques résultats expérimentaux et évalué la valeur Δa_e .

TABLEAU III

VARIATION Δa_e ENTRE $Ba_2[B]O_4$ ET $Sr_2[B]O_4$ (B = Tc, Sn, Hf)^a

A \ B	a_e (Å)		
	Tc	Sn	Hf
Ba	5.996	6.094	6.152
Sr	5.787	5.889	5.939
Δa_e	0.209	0.205	0.213

^a $\Delta a_e = (0.209 \pm 0.004)$ Å.

On peut conclure des données du Tableau III, qu'aux erreurs expérimentales près, l'accroissement paramétrique entre les composés au baryum et ceux au strontium est, pour un même cation B , constant. Nous pouvons donc écrire:

$$\frac{\Delta a_e}{\Delta \psi_A} = cte \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta a_i}{\Delta \psi_A} = k_2 = cte.$$

Comme $\Delta a_i / \Delta \beta_B = k_1 = cte$, nous pouvons exprimer a_i par une relation de la forme:

$$a_i = k_1 \beta_B + k_2 \psi_A.$$

Comme $k_1 = \frac{2}{3}$ et que les contributions respectives des cations A et B sont entre elles comme $2^{1/2}$ et 1

$$a_i = \frac{2}{3} \beta_B + \frac{2(2)^{1/2}}{3} \psi_A$$

ce que l'on peut encore écrire, d'après la relation $V^{1/3} = a_i(2 + 2^{1/2})^{1/3} = a_e$,

$$\beta_B + \psi_A 2^{1/2} = 0.99615 \cdot a_e.$$

Cette dernière relation sera dite "relation caractéristique de la structure type K_2NiF_4 ", elle permet de relier $V^{1/3}$ expérimental aux invariants β_B et ψ_A qui par définition ne dépendent pas de la structure étudiée.

4. Exemple de détermination de deux distances: ψ_{Sr} et ψ_{Ba}

Pour mettre en évidence l'ordre de grandeur de la dispersion de ψ_A , nous avons reporté dans les Tableaux IV-1 et IV-2 les valeurs de ψ_A calculées. Dans ce tableau figure les valeurs expérimentales a et c , la valeur $\frac{3}{2} a_i$ qui s'en déduit, la valeur β_B caractérisant le cation B qui est extraite de

TABLEAUX IV

1. VALEURS CALCULÉES DE ψ_{Sr} POUR $Sr_2(B)O_4$ ($B^{4+} = Mn^{4+}, Cr^{4+}, Ti^{4+}, Ru^{4+}, Hf^{4+}, Mo^{4+}$); VALEUR MOYENNE $\bar{\psi}_{Sr} = (2.668 \pm 0.003) \text{ \AA}$

Sr_2BO_4	a (\AA)	c (\AA)	$\frac{3}{2} a_i$ (\AA)	β_B (\AA)	ψ_{Sr} (\AA)	$\Delta\psi \times 10^{-3} \text{ \AA}$
Mn (13)	3.79	12.43	5.609	1.843	2.663	-5
Cr (14)	3.82	12.4	5.634	1.860	2.669	+1
Ti (13)	3.88	12.58	5.721	1.944	2.671	+3
Ru (12)	3.87	12.74	5.735	1.962	2.668	0
Tc (9)	3.902	12.72	5.764	1.986	2.671	+3
Sn (10)	4.037	12.53	5.866	2.086	2.673	+5
Hf (11)	4.089	12.52	5.915	2.148	2.664	-4
Mo (13)	3.92	12.84	5.799	2.028	2.665	-3

2. VALEURS CALCULÉES DE ψ_{Ba} POUR $Ba_2(B)O_4$ ($B^{4+} = Tc^{4+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, Pb^{4+}, Hf^{4+}$); VALEUR MOYENNE $\bar{\psi}_{Ba} = (2.818 \pm 0.004) \text{ \AA}$

Ba_2BO_4	a (\AA)	c (\AA)	$\frac{3}{2} a_i$ (\AA)	β_B (\AA)	ψ_{Ba} (\AA)	$\Delta\psi \times 10^{-3} \text{ \AA}$
Tc (9)	4.011	13.40	5.973	1.986	2.819	+1
Sn (10)	4.130	13.27	6.071	2.086	2.817	-1
Zr (11)	4.187	13.48	6.159	2.172	2.819	+1
Pb (10)	4.296	13.30	6.237	2.269	2.806	-12
Hf (11)	4.161	13.45	6.128	2.148	2.814	-4

nos tables (5), la valeur ψ_A ainsi que l'écart à la valeur moyenne $\Delta\psi$.

Compte tenu de ce que β_B n'est connu qu'à 0.010 Å près et que a_i n'est déterminé qu'à 0.007 Å près, tout écart de ψ à la valeur moyenne inférieure à 0.008 Å ne peut être considéré comme significatif d'un écart à l'invariance de ψ_{Ba} . On peut donc dire que ψ_A est une constante qui ne dépend pas de la nature du cation B . Notons que l'écart légèrement plus sensible observé sur Ba_2PbO_4 pourrait être dû à un léger excès de Pb qui se substituerait au Ba pour donner $(Ba_{2-x}Pb_x^{2+})PbO_4$ et entraînerait une diminution de a_i et donc de ψ_{Ba} , car, dans un tel cas, $\psi_A = \frac{1}{2}[2\psi_{Ba} - x(\psi_{Ba} - \psi_{Pb})]$.

Cette analyse des résultats expérimentaux peut être étendue aux autres familles comme Ca_2MO_4 , $SrLaMO_4$, etc.

5. Validité des valeurs ψ_{Sr} et ψ_{Ba}

Les valeurs ψ_{Sr} et ψ_{Ba} précédemment déterminées peuvent être comparées aux valeurs obtenues pour d'autres nombres de coordinations en particulier aux coordinations 6 et 12.

On constate bien dans le Tableau V que les distances ψ_A sont comprises entre les valeurs obtenues pour les coordinations 6 et 12.

6. Table des valeurs ψ_A

Nous avons rassemblé dans le Tableau VI, les résultats obtenus à partir des données bibliographiques.

L'ensemble des valeurs proposées est défini à ± 0.01 Å, sauf celles marquées d'un astérisque pour lesquelles nous admettons provisoirement une marge d'erreur de 0.02 Å. Les deux valeurs Fr^+ et Ra^{2+} ont été interpolées.

On notera que pour les cations M^+ , la valeur ψ_A est très voisine de celle obtenue pour la coordination 12, alors que pour les cations M^{3+} , elle est sensiblement identique à celles obtenues pour la coordination 8. On

TABLEAU V

VARIATION DES DISTANCES [Ba-O] ET [Sr-O] EN FONCTION DU NOMBRE DE COORDINATION

[A-O]	6(3) (Å)	9 (Å)	12(2) (Å)
Ba	2.760	2.818	2.886
Sr	2.581	2.668	2.775

remarquera également que le strontium et l'euporium sont caractérisés par la même valeur, résultat observé pour les autres nombres de coordination.

7. Comparaison avec la structure perovskite

Dans un précédent travail (2), nous avons établi pour la structure type perovskite, que le paramètre de maille a_p pouvait se calculer a priori au moyen de la relation suivante:

$$\frac{2^{1/2} + 1}{2} a_p = \beta_B + \theta_A$$

relation dans laquelle $a_p = (V/n)^{1/3}$ (V étant le volume d'une maille contenant n molécules ABX_3)

$$\frac{2^{1/2} + 1}{2} a_p = \beta_B + \theta_A,$$

$$3a_i/2 = \beta_B + \psi_A 2^{1/2},$$

comme a priori β_B est identique dans les deux relations, nous en déduisons:

$$\psi_A 2^{1/2} - \theta_A = \frac{3a_i}{2} - \frac{2^{1/2} + 1}{2} a_p$$

$$= C = \text{constante}$$

relation devant être vérifiée quelles que soient les valeurs absolues attribuées à θ_A et ψ_A . Cette dernière relation qui est une conséquence des modèles de calcul utilisés, se vérifie aisément. A titre d'exemple, nous avons considéré les familles de cations Ba, Sn, Hf, Zr, Pb.

TABLEAU VI
VALEURS DE $\psi_A = [A-X]_0$

Cations M^{2+} (Å)	Cations M^{2+} (Å)	Cations M^{3+} (Å)	
*K ⁺ : 2.831	Ca ²⁺ : 2.547	La ³⁺ : 2.584	Tb ³⁺ : 2.443
*Rb ⁺ : 2.918	Sr ²⁺ : 2.668	Pr ³⁺ : 2.532	Dy ³⁺ : 2.423
*Cs ⁺ : 3.040	Ba ²⁺ : 2.818	Ce ³⁺ : 2.556	Ho ³⁺ : 2.415
Fr ⁺ : 3.025	Ra ²⁺ : 2.91	Nd ³⁺ : 2.514	Er ³⁺ : 2.404
	Eu ²⁺ : 2.668	Sm ³⁺ : 2.483	Tm ³⁺ : 2.390
		Eu ³⁺ : 2.474	Yb ³⁺ : 2.380
	Y ³⁺ : 2.414	Gd ³⁺ : 2.460	Lu ³⁺ : 2.369

La dispersion expérimentale est faible, elle est tout à fait compatible avec les écarts expérimentaux habituellement observés sur les mesures paramétriques, que l'on peut estimer à ± 0.003 Å sur a_p et ± 0.005 Å sur $\frac{3}{2} a_i$ dans les meilleurs cas, ce qui donne $\Delta C = 0.008$ Å.

En première approximation, l'équation déduite des modèles de calcul est donc bien vérifiée. La relation proposée permet donc de relier entre elles les structures type perovskite et type K_2NiF_4 .

8. Applications des valeurs ψ_A

Nous examinerons quelques exemples d'utilisation de la relation $a' = \beta_B + \psi_A 2^{1/2}$.

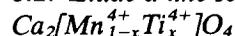
8.1. Etude de composés pouvant avoir deux états électroniques différents

Nous prendrons comme famille type les composés au nickel trivalent (LnSr)NiO₃. On

sait que le nickel trivalent peut avoir deux états électroniques, un de spin fort Ni³⁺[$t_{2g}^5 e_g^2$] et un de spin faible Ni^{III}[$t_{2g}^6 e_g^1$]. A ces deux états sont associées deux valeurs d'invariant $\beta_{Ni^{3+}} = 1.962$ Å et $\beta_{Ni^{III}} = 1.932$ Å, ce qui permet de calculer a' pour ces deux états électroniques.

L'examen du tableau précédent montre sans ambiguïté que dans tous les cas le nickel trivalent est dans un état de spin faible. Expérimentalement, ces considérations ont été confirmées par des mesures magnétiques dans le cas de LaSrNiO₄ (6).

8.2. Etude d'une solution solide:



Cette solution solide est un cas relativement simple. Partant de l'équation fondamentale, on peut écrire:

$$\begin{aligned} &= \beta_B + \psi_A 2^{1/2} = \beta_B + \psi_{Ca} 2^{1/2} \\ &= (1-x) \times 1.843 + 1.944x + \psi_{Ca} 2^{1/2} \end{aligned}$$

$$(\psi_{Ca} = 2.547 \text{ Å}) \quad (2)$$

$$= 5.437 + 0.101x. \quad (3)$$

Le Tableau IX compare les résultats expérimentaux de Colmet (15), pour lesquels une dispersion de ± 0.007 Å est admise sur a' , et ceux calculés d'après la relation (3).

Il est clair que l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est bon, compte tenu des marges d'erreurs admises sur a' et sur les invariants. Cette étude permet de vérifier

TABLEAU VII

CALCUL DE C POUR LES FAMILLES Ba_2BO_4 ET $BaBO_3^a$

	1.207 a_p (Å)	$3a_i/2$ (Å)	C (Å)
Sn	4.969	6.070	1.101
Hf	5.036	6.128	1.092
Zr	5.069	6.159	1.090
Pb	5.148	6.237	1.089

^a $B = \text{Sn, Hf, Zr, Pb}; C = (1.095 \pm 0.006) \text{ Å}$.

TABLEAU VIII
VALEURS CALCULÉES DE a' DANS LE CAS DE
 Ni^{3+} ET Ni^{III} COMPARÉES AUX VALEURS
EXPÉRIMENTALES DE DEMAZEAU ET AL. (6)
ET PAYOM ET DAIRE (7)

Ln Sr(Ni)O ₄	a'			
	Calculé		Expérimental	
	Ni ³⁺ (Å)	Ni ^{III} (Å)	(6)	(7)
La	5.676	5.646	5.648	5.646
Pr	5.639	5.609	x	5.609
Nd	5.625	5.595	5.580	5.593
Sm	5.605	5.575	5.569	5.574
Eu	5.598	5.568	5.563	x
Gd	5.588	5.558	5.558	5.556

que l'additivité des distances "anion-cation" en site octaédrique est bien vérifiée.

8.3. Calcul de quelques cas complexes: substitution simultanée en A et B

Nous avons extrait des données bibliographiques quelques exemples types. Nous avons comparé dans le Tableau X, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

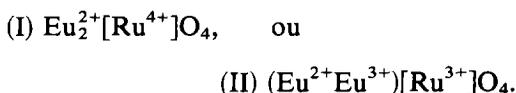
L'accord est très satisfaisant, aucun écart n'étant supérieur à 0.2%; ce qui confirme le caractère additif des invariants aussi bien sur les sites octaédriques que sur ceux de coordination 9.

TABLEAU IX
COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPÉRIMENTALES ET LES VALEURS CALCULÉES D'APRÈS LES TABLES D'INVARIANTS DE LA SOLUTION SOLIDE $Ca_2[Mn_{1-x}Ti_x]O_4$

Composition x	a' (Å) (15) $\pm 0.007 \text{ \AA}$	a' calculé $\pm 0.012 \text{ \AA}$	a' calculé $\psi_{Ca} = 2.542 \text{ \AA}$
0	5.437	5.445	5.438
0.1	5.448	5.455	5.448
0.2	5.454	5.465	5.458
0.3	5.465	5.475	5.468
0.4	5.484	5.485	5.478
0.5	5.490	5.496	5.489

8.4. Caractère prévisionnel de la méthode. Analyse de quelques systèmes oxydo-réducteurs

Considérons le cas de Eu_2RuO_4 (composé non connu), deux formules peuvent être proposées:



Le calcul donne respectivement: 5.757 Å (I) et 5.723 Å (II), en pratique, la différence est suffisante pour que l'on puisse trancher entre les deux formes.

Par contre, pour le système Eu_2VO_4 , la méthode ne serait d'aucun secours, car la différence entre les deux formes $(Eu^{3+}Eu^{2+})[V^{3+}]O_4$ et $Eu_2^{2+}[V^{4+}]O_4$ ne serait que de 0.007 Å donc trop faible pour pouvoir trancher avec certitude. Ceci illustre bien le caractère prévisionnel de la méthode: on peut en effet calculer a priori le paramètre a_c de phases non connues et éventuellement les tenter chimiquement.

8.5. Considérations sur les conditions d'existence des composés type K_2NiF_4

Nous avons repris une définition analogue à celle proposée pour le perovskite. Nous distinguerons par t un facteur de tolérance dont la signification physique est qu'il traduit le taux de compressibilité du cation B dans son site. Cet aspect du problème a été démontré par ailleurs (16). Sans entrer dans le détail des résultats, la condition d'existence de la structure K_2NiF_4 s'écrit:

$$1.02 > t > 0.85 \quad \text{avec } t = \frac{\psi_A 2^{1/2}}{2\beta_B}.$$

Signalons toutefois que cette condition nécessaire n'est cependant pas suffisante pour que la structure type K_2NiF_4 existe. En particulier, elle ne permet pas de comprendre pourquoi les composés au cadmium n'existent pas.

TABLEAU X
COMPARAISONS ENTRE VALEURS CALCULÉES ET MESURÉES
OBTENUES SUR DES FORMULES COMPLEXES (δ)

Composition	$a'_{\text{calculé}}$ (Å)	$a'_{\text{mesuré}}$ (Å)	Δ ($\times 10^{-3}$ Å)
$Ca_{1.7}Y_{0.3}[Mn_{0.3}^{3+}Mn_{0.7}^{4+}]O_4$	5.472	5.470	2
$Ca_{1.5}Y_{0.5}[Mn_{0.5}^{4+}Al_{0.5}^{3+}]O_4$	5.425	5.423	2
$Ca_{1.7}Sm_{0.3}[Mn_{0.3}^{3+}Mn_{0.7}^{4+}]O_4$	5.492	5.483	9

8.6. Validité en valeurs absolues des invariants ψ_A et ψ_B

Considérons le cas de $SrLaNiO_4$. Les données bibliographiques (6) sont les suivantes: $a = 3.826$ Å, $c = 12.45$ Å, $z_1 = 0.360$, $z_2 = 0.158$. Pour un tel composé $t = 0.96$ et le calcul et l'expérience sont en bon accord

$$a'_{\text{calculé}} : 5.646 \text{ Å} \quad \text{et} \quad a'_{\text{mesuré}} : 5.648 \text{ Å}.$$

De ces données cristallographiques et des formules du Tableau I, nous déduisons:

$$\begin{aligned} \beta_1 (\times 4) &= 1.913 \text{ Å}, & \psi_2 (\times 1) &= 2.515 \text{ Å}, \\ \beta_2 (\times 2) &= 1.967 \text{ Å}, & \psi_2 (\times 4) &= 2.588 \text{ Å}, \\ & & \psi_3 (\times 4) &= 2.715 \text{ Å}, \\ \bar{\beta}_m &= 1.931 \text{ Å}, & \bar{\psi}_m &= 2.637 \text{ Å}, \end{aligned}$$

on vérifie bien que

$$\begin{aligned} \bar{\beta}_m + \bar{\psi}_m &\neq \beta_B + \psi_A, \\ 4.568 \text{ Å} &\neq 4.558 \text{ Å}. \end{aligned}$$

L'accord est satisfaisant, car le calcul de $\bar{\beta}_m$ et $\bar{\psi}_m$ ne peut avoir qu'un caractère approximatif.

9. Conclusions

Ce travail a permis de montrer que le concept d'invariant pouvait s'appliquer à la structure K_2NiF_4 . Le modèle de calcul, bien que simple, permet dans la grande majorité des cas, de déterminer le volume d'une molécule type K_2NiF_4 avec une incertitude n'excédant pas 0.9%. Une conséquence

intéressante de ce travail est d'avoir établi une relation fondamentale entre la structure perovskite et la structure tupe K_2NiF_4 . Nous avons pu également, à partir de ce travail, proposer quelques invariants caractérisant les cations en coordination 9. Quelques exemples d'applications ont également illustré les ressources de la méthode de calcul et en particulier les prévisions que l'on peut faire à partir des valeurs invariantes.

Ce modèle dont la simplicité est évidente nous a permis de prouver que les valeurs de β déterminées dans d'autres structures cristallines telles que celles de type NaCl, spinelles α - $NaFeO_2$ etc. conduisent à des valeurs de ψ invariantes, par l'intermédiaire d'une relation dans laquelle nous avons pu séparer les contributions respectives des cations dans le calcul du paramètre a_c .

Dans les faits, tout se passe comme si le volume de la maille réelle se déduisait par déformation à volume constant de la maille idéale telle que nous l'avons définie.

Les hypothèses que nous avons formulées pour traiter la structure K_2NiF_4 sont dans l'état de ce travail très largement vérifiées, dans les limites d'erreurs permises par l'incertitude existant sur la définition des invariants utilisée et celles provenant des erreurs expérimentales. La limite d'utilisation d'un tel modèle se trouvera d'elle-même dans une meilleure définition des valeurs de β et une précision accrue dans la définition expérimentale de a et c . Il s'agit bien, comme nous l'avons souligné dès le départ de ce travail, d'une approche préliminaire,

approche que l'on peut déjà considérer comme très satisfaisante.

Signalons enfin que la nature de l'anion ne constitue pas une limite à l'utilisation du modèle proposé, car il a été utilisé avec succès dans l'analyse des fluorures à structure type K_2NiF_4 , travail qui fera l'objet d'un très prochain mémoire.

Bibliographie

1. P. POIX, *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **72**, 1 (1966).
2. P. POIX, "Liaisons Interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux," Vol. 1, pp. 82-124, SEDES (1966).
3. P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **270**, 1852 (1970).
4. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham.
5. P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **268**, 1139 (1969).
6. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **18**, 159 (1976).
7. G. PAYOMET M. DAIRE, *Rev. Chim. Miner.* **14**, 11 (1977).
8. C. CHAUMONT, A. DAOUDI, G. LEFLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **14**, 335 (1975).
9. C. KELLER ET M. WASSILOPULOS, *Radiochim. Acta* **5**, 87 (1966).
10. R. WEISS ET R. FAIVRE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **248**, 106 (1959).
11. R. SCHOLDER, D. RÄDE ET H. SCHWARTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 149 (1968).
12. J. J. RANDALL ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 266 (1957).
13. D. BALTZ ET K. PLIETH, *Z. Electrochem.* **59**, 545 (1955).
14. J. H. LONGO ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **1**, 103 (1969).
15. R. COLMET, Thèse 3^{ème} Cycle, Spécialité Chimie, 30.10.75 Bordeaux, N° Ordre du CNRS: 1259.
16. P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **274**, 620 (1972).