

# La cristallographie des halogénures

A cause de la forte électronégativité du fluor, la majorité des composés fluorés présentent un caractère ionique ( $\Delta\chi > 2$  pour les métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition). Les fluorures moléculaires se rencontrent avec les cations très petits et chargés ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{UF}_6$ , ...). Le rayon ionique de l'ion  $\text{F}^-$ , variant de 1.285 Å en coordinence 2 à 1.33 Å en coordinence 6, on peut appliquer le critère géométrique  $R = r^+/r^-$  pour déterminer la coordinence du cation dans les fluorures. On observe que la valeur de  $R$  est souvent comprise entre 0.414 et 0.732, valeur caractéristique d'une coordinence 6 ; en conséquence la cristallographie des fluorures sera dominée par l'octaèdre  $\text{MF}_6$  ; on rencontre aussi les coordinences 8 et 4 dans les fluorures simples. Avec les autres halogènes, le caractère ionique de la liaison M-X diminue ce qui entraîne une diminution de la dimensionnalité du réseau : les structures moléculaires sont plus répandues.

Le tableau suivant donne les principaux type structuraux (et la coordinence du métal) qu'on rencontre avec les halogénures binaires de formulation simple  $\text{AX}$ ,  $\text{AX}_2$ ,  $\text{AX}_3$ ,  $\text{AX}_6$ . La dimensionnalité de la structure (3D, 2D (à couches), 1D (à chaînes) ou moléculaire) est donnée. Parmi les structures-type seules certaines seront présentées.

	C.N.	Structures 3D		C.N.	Couches	C.N.	Chaînes	C.N.	Moléculaire
<b>MX</b>	4	ZnS blende ZnS wurtzite	AgI, CuX (F,Cl,Br,I) NH <sub>4</sub> F, CuCl (T>410°C) CuI (T>400°C)	5+2	TII (jaune)	2	Aul		
	6	NaCl	AgX (F,Cl,Br), KX (F,Cl,Br,I), LiX (F,Cl,Br,I)						
	8	CsCl	CsBr, CsI, RbCl (T>190°C), TlCl, TlBr, TII						
<b>MX<sub>2</sub></b>	4	$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	BeF <sub>2</sub> (H.T.)	4	Hgl <sub>2</sub> (rouge, orange)	3	SnCl <sub>2</sub> , GeF <sub>2</sub>	2	HgCl <sub>2</sub>
	6	TiO <sub>2</sub> rutile	Fluorures MF <sub>2</sub> (TiF <sub>2</sub> .....ZnF <sub>2</sub> )	6	Cdl <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> Thl <sub>2</sub>	4	BeCl <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	4	Pt <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> Pd <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub>
		CaCl <sub>2</sub>							
	7	Srl <sub>2</sub> , Eul <sub>2</sub>							
	7+2	PbCl <sub>2</sub>							
8	CaF <sub>2</sub> fluorine	Fluorures de Ca, Sr, Ba, Cd, Eu, Sm							
<b>MX<sub>3</sub></b>	6	ReO <sub>3</sub> déformé	Fluorures MF <sub>3</sub> (Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co) Seul NdF <sub>3</sub> est cubique	6	AlCl <sub>3</sub> BiI <sub>3</sub> YCl <sub>3</sub>	4	AuF <sub>3</sub>	3	SbF <sub>3</sub>
						6	Zrl <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
	7+2	LaF <sub>3</sub>							
	8+1	YF <sub>3</sub>		8+1	PuBr <sub>3</sub>				
<b>MX<sub>4</sub></b>	6	IrF <sub>4</sub>		6	PbF <sub>4</sub>	5	TeF <sub>4</sub>	4	SnBr <sub>4</sub> SnI <sub>4</sub>
	8	ZrF <sub>4</sub>		7	UBr <sub>4</sub>	6	$\alpha$ -Nbl <sub>4</sub> Zrl <sub>4</sub> , Hfl <sub>4</sub> ReCl <sub>4</sub>		
				8	Thl <sub>4</sub>				
<b>MX<sub>5</sub></b>	7	$\beta$ -UF <sub>5</sub>				6	BiF <sub>5</sub> CrF <sub>5</sub>	5	SbCl <sub>5</sub> Nb <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub>
								6	Mo <sub>4</sub> F <sub>20</sub>
<b>MX<sub>6</sub></b>								6	MoF <sub>6</sub>
<b>MX<sub>7</sub></b>								7	ReF <sub>7</sub>