



FACTORES DE ESTABILIDADE ESTRUTURAL ASSOCIADOS AO ARRANJO DOS CATIÕES NAS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS IÓNICOS *

A coordenação dos catiões por parte dos aniões, e o arranjo espacial destes ou «fracção estrutural aniónica», são aspectos muito utilizados como parâmetros definidores das condições de estabilidade de compostos iónicos e como base para os critérios de sistematização dos tipos estruturais inorgânicos. Pelo contrário, a contribuição da «fracção estrutural catiónica», isto é, o papel do arranjo espacial conjunto dos catiões numa estrutura, raramente é referida. Nesta comunicação põem-se em evidência alguns factores de estabilidade com ela relacionados, tomando como exemplos ilustrativos três tipos estruturais muito representados e de significativo interesse tecnológico devido às propriedades físicas que apresentam: granada, espinela e perovskite. Mostra-se que a fracção estrutural catiónica tende a: i) assumir uma distribuição espacial homogênea e com o melhor preenchimento possível, reproduzindo frequentemente padrões de arranjo atómico em estruturas de elementos e ligas metálicas (granada/ Cr_3Si , espinela/ MgCu_2); ii) evidenciar maior rigidez por compração com o respectivo contraponto aniónico ao longo das sequências de deformação estrutural (derivados da perovskite por distorção); iii) apresentar projecções bidimensionais que se constituem em sub-redes coerentes com a mesma projecção da fracção estrutural aniónica coexistente na estrutura (derivados da espinela por «corte cristalográfico isocomposicional»). Ressalta-se ainda a contribuição das lacunas de empacotamento nas estruturas baseadas em arranjos compactos dos aniões, as quais se comportam estruturalmente como pontos de carga positiva, devendo, por isso, ser integradas na fracção estrutural catiónica.

(*) Comunicação apresentada no VII Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981. Texto recebido em 19.4.1982.

1 — INTRODUÇÃO

DEFINIÇÃO E ESTRUTURAÇÃO DE CONCEITOS

O conceito de estrutura cristalina, ainda que na aparência bem esclarecido, é passível de extensa contro-
vêrsia quando debatido fora do âmbito restrito da
Cristalografia Geométrica.

Aceita-se correntemente que uma «estrutura» é um
arranjo ordenado de entidades que entre si apresen-
tam relações bem definidas, e que um «cristal» é es-
sencialmente um padrão de átomos. Uma estrutura
cristalina será, pois, algo mais do que um arranjo
espacial de átomos ou iões, havendo que ter-se em
conta as ligações entre estes, não só quanto à sua
natureza como em especial quanto à forma como
essas ligações se distribuem no espaço geométrico
do cristal. A estrutura cristalina é o resultado está-
vel, sob certas condições termodinâmicas (P, T,
Xi), de um compromisso entre o melhor aproveita-
mento do espaço por parte dos átomos constituintes
e os respectivos requisitos estereoquímicos. O arran-
jo tridimensional assumido pelos átomos deve con-
formar-se com a simetria de um dos 230 grupos es-
paciais (G.E.), e constitui o que chamariamos de
«padrão geométrico» da estrutura cristalina. A dis-
tribuição espacial das forças relativas de coesão in-
teratômica constituirá o que pode designar-se por
«padrão energético» dessa mesma estrutura.

Uma vez definida a «estrutura cristalina» como
compondo-se de um padrão geométrico dos átomos
ao qual se sobrepõe um padrão energético das res-
pectivas interacções, recorde-se um conceito menos
usual e de índole estritamente geométrica: o de
«complexo reticular» — Gitterkomplex na designa-
ção alemã original [1] — o qual, de forma simplifi-
cada e breve, se pode identificar com a noção de po-
sição equivalente ou equiposição cristalográfica.

Introduz-se agora um conceito novo: o de «fracção
estrutural», a qual, na estrutura cristalina de um
composto iónico, engloba as equiposições assumi-
das por todas as espécies iónicas do mesmo sinal.
Quer dizer, tal como o complexo reticular é forma-
do por um certo número de redes paralelas, idênti-
cas à rede da estrutura cristalina global, sendo o nú-
mero dessas redes igual ao quociente entre a multi-
plicidade do complexo e a multiplicidade reticular
da estrutura, assim também a fracção estrutural ca-
tiónica será constituída pelo conjunto de todos os
complexos reticulares dos catiões na estrutura, e a

fracção estrutural aniónica, pelo conjunto dos complexos reticulares de todos os aniões.

Há, pois, um processo de hierarquização — dir-se-á mesmo uma certa «estrutura» hierárquica — que abrange os conceitos de rede, de complexo reticular, de fracção estrutural, e de estrutura cristalina. A esta sequência ou progressão hierárquica acrescenta-se ainda, encimando-a, o conceito de tipo estrutural, que engloba diversas estruturas cristalinas idênticas quanto aos respectivos padrões geométrico e energético.

2 — FRACÇÕES ESTRUTURAIS E FACTORES DE ESTABILIDADE

Como é sabido, é habitual agruparem-se os átomos constituintes dos compostos iónicos em duas categorias, os catiões e os aniões. Na estrutura cristalina de um composto iónico estável deve verificar-se um balanço electrostático, e, já que as forças de interacção são essencialmente de natureza electrostática, deve simultaneamente atingir-se o melhor balanço local de cargas eléctricas e de valências de cada ião. Deve, pois, observar-se uma boa blindagem de cada ião pela espécie iónica de sinal contrário (em particular no que respeita à coordenação dos catiões por parte dos aniões) e, concomitantemente, haverá tendência para uma coordenação o mais regular possível.

Quer dizer, nos compostos essencialmente iónicos, os poliedros de coordenação de um ião pelos iões de sinal contrário tendem para a regularidade geométrica — isto é, tendem a assumir localmente o grupo pontual máximo compatível com a sua topologia (simetria pontual topológica), independentemente da simetria posicional que apresentam no grupo espacial da simetria em causa (simetria pontual cristalográfica). Esta a lei geral ou princípio que tem um carácter local e individual para cada equiposição atómica da estrutura cristalina.

De um modo esquemático, e porque os aniões possuem geralmente um raio iónico superior ao da maior parte dos catiões, pode dizer-se que a fracção estrutural aniónica, que anteriormente se definiu, é responsável pelo preenchimento espacial, tendendo para um aproveitamento do espaço geométrico o mais denso possível; por seu turno, a fracção estrutural catiónica responderá pelo balanço electrostático, simultaneamente local e global, isto é, terá em conta o preenchimento energético.

O arranjo espacial dos aniões, e o tipo de coordenação dos catiões por parte dos aniões, têm sido muito utilizados por diversos autores como parâmetros definidores das condições de estabilidade de compostos iónicos e como base para os critérios de sistematização das estruturas cristalinas. Pelo contrário, o papel estrutural do arranjo espacial conjunto dos catiões, tem permanecido quase obscuro e raramente é salientado. As referências mais directas a esta problemática, bem como ao papel estrutural das interacções catião-catião encontram-se em trabalhos recentes de M.O'KEEFE e co-autores [2-5]. Anteriormente, GELLER [6] havia já feito notar a identidade do arranjo global dos catiões no tipo estrutural da granada com o arranjo dos átomos no tungsténio, forma β .

Ilustraremos seguidamente algumas tendências observadas nas estruturas de compostos iónicos, e que correspondem a factores de estabilização associados à fracção estrutural catiónica. Como exemplos utilizaremos principalmente estruturas cúbicas para evitar comportamento diferenciado nas três direcções do espaço. Além disso, cerca de 1/3 das estruturas inorgânicas conhecidas possuem simetria cúbica, como foi posto em evidência por NOWACKI, MATSUMOTO & EDENHARTER [7]. Os mesmos autores mostraram ainda que, dentro de cada sistema, as classes de maior conteúdo simétrico — classes holoédricas — são sempre as mais populosas. Por outro lado, um trabalho de HELLNER [8] mostra claramente que os complexos reticulares invariantes são de longe os mais frequentes nos tipos estruturais cúbicos.

Este panorama reflecte a primeira tendência que enunciamos no resumo desta comunicação: a homogeneidade da fracção estrutural catiónica, quer quanto à similitude de distâncias intercatiónicas, quer quanto à regularidade de preenchimento espacial.

De facto, nas estruturas cristalinas dos compostos iónicos, a fracção estrutural catiónica reproduz frequentemente os padrões de arranjo atómico em metais, ligas metálicas, e até compostos intermetálicos. Nas estruturas cristalinas dos compostos metálicos prevalece o «princípio do preenchimento espacial», enunciado por LAVES [9], podendo dizer-se que nos compostos iónicos o contraponto daquele princípio se realiza mediante um compromisso em que pesam fortemente a regularidade e a homogeneidade do preenchimento energético associado à fracção estrutural catiónica.

Tabela 1

Dados estruturais e cristalográficos para os pares de tipos estruturais espinela/MgCu₂, germanite/AuCu₃ e granada/Cr₃Si

TIPO ESTRUTURAL (Símbolo segundo [10])	DESCRIÇÃO CRISTALOGRÁFICA	
	Grupo espacial e equiposições	Compl. reticulares [8,11]
$\text{Mg}^{\dagger} \text{Al}_2^{\circ} [\text{O}_4]^{\text{c}}$ ESPINELA $\{\text{[Mg][Cu}_2]\}^{\dagger} (\frac{1}{3} \text{K})^{\text{c}}$	Fd3m (8a).(16d).(32e) ^{x-3/8} Fd3m (8a).(16d)	D T' F ₂ ^{'''} D T'
$\text{Cu}_3^{\dagger} (\text{Fe,Ge})^{\dagger} [\text{S}_4]^{\text{c}}$ GERMANITE $[\text{Cu}_3 \text{Au}]^{\text{c}}$	P $\bar{4}$ 3m (3c).(1a).(4e) ^{x-1/4} Pm3m (3c).(1a)	J P F _x ^{''} J P
$\text{Al}_2^{\circ} \text{Ca}_3^{\text{do}} \text{Si}_3^{\dagger} [\text{O}_{12}]^*$ GRANADA $\{\text{[Si][Cr}_3]\}^{\ddagger} (3^2\epsilon^1) \langle \text{Q} \rangle$	Ia3d (16a).(24c).(24d).(96h) ^{xyz} Pm3n (2a).(6c)	I ₂ V* S* ..d I ₂ [60] I W

Esta tendência geral pode ser ilustrada através de três pares de tipos estruturais (Tabela 1): espinela/MgCu₂, germanite/AuCu₃, e granada/ β -W (Cr₃Si). No primeiro caso, a identidade do arranjo atómico na fase cúbica de Friauf-Laves com a fracção estrutural catiónica no óxido duplo torna-se evidente pela simples descrição cristalográfica dos dois tipos estruturais. No segundo caso, as duas estruturas são descritas por G.E. diferentes mas observa-se ainda identidade completa dos complexos reticulares que descrevem o arranjo estrutural na liga metálica e a fracção estrutural catiónica no sulfureto. No terceiro caso, além de variação do G.E., há ainda um fraccionamento do complexo reticular que descreve o arranjo espacial do Cr no composto Cr₃Si em dois complexos reticulares que dão conta do arranjo ordenado do Ca e do Si na granada, havendo completa identidade entre os outros dois componentes, Al(granada)/Si(Cr₃Si).

Esta coincidência de motivos a três dimensões (3D) observa-se também a duas-mais-uma dimensões (2D + 1D) quando se representam as estruturas por camadas sucessivas de átomos.

Por outro lado, a homogeneidade e regularidade da fracção estrutural catiónica em tipos estruturais estáveis e muito representativos reflecte-se também sensivelmente nas respectivas projecções bidimen-

sionais, verificando-se os seguintes princípios gerais:

- 1) a distribuição ou padrão bidimensional da referida projecção da fracção estrutural catiónica é homogénea, regular e uniforme;
- 2) essa projecção é geralmente constituída por sub-redes coerentes com a mesma projecção global da fracção estrutural aniónica coexistente na estrutura.

O último princípio que acabámos de enunciar é uma consequência directa dos constrangimentos de simetria mas não é imediata nem se torna perceptível sem uma análise mais cuidada.

Para ilustrar estas regras considere-se a estrutura do quartzo β , hexagonal, e a respectiva projecção no plano (0001) (fig. 1). A estrutura é constituída por um «framework» de tetraedros SiO₄ resultante da interligação de cadeias tetraédricas de símbolo I¹⁶¹ [10] que se desenvolvem paralelamente ao eixo c. A projecção global da estrutura no plano (0001) corresponde a duas redes de singonia hexagonal: uma rede plana formada por triângulos e hexágonos, dita do tipo Kagomé e simbolizada por $\square T^4$ [12], para a projecção da fracção estrutural catiónica (Si); e

uma rede plana em que intervêm também quadrados, além de triângulos e hexágonos, simbolizada por $\square N^{83}$ [13], para a projecção da fracção estrutural aniônica (O). De esta última projecção for desdobrada — como se de um harmónio se tratasse — em níveis sucessivos ao longo da direcção [0001], obtêm-se três redes trianguladas lacunares idênticas, com três nós por malha, sucedendo-se segundo uma sequência do tipo $v/$ [10], ditada pela existência do eixo de simetria 6_2 na estrutura. Como se disse, o quartzo é um «framework» tetraédrico, mas pequenos desvios das posições actuais dos átomos de oxigénio conduziriam à realização de um arranjo ideal baseado num empilhamento atómico razoavelmente denso, ao qual corresponderia a fórmula estrutural ideal $A^t < T_v^3 > [X_2 \square < T_v^3 >] T_v$ e que seria o análogo atómico [14] do tipo estrutural do quartzo.

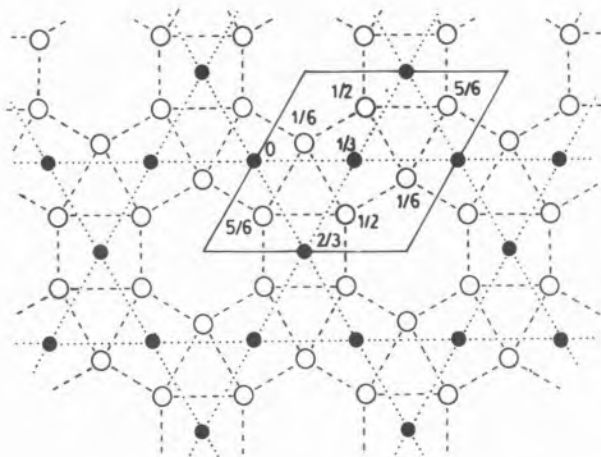


Fig. 1

Projecção da estrutura do quartzo β , de fórmula estrutural $[SiO_2]^{16-}_{by\infty 3}$ [10], segundo o plano (0001). Indicam-se as cotas das posições projectadas no interior da malha unitária (traço cheio). A rede $\square T^d$ da projecção das posições do Si (●) indica-se a pontado, e a rede $\square N^{83}$, correspondente às posições do O (○), assinala-se a tracejado

Um outro exemplo destas regras gerais encontra-se na estrutura da espinela. Num trabalho anterior [15] sobre as implicações geofísicas das transições de fase do composto Mg_2SiO_4 , mostrámos como a estrutura da fase β — do tipo espinela modificada — se pode relacionar com a da fase γ — tipo espinela normal — através de um mecanismo de corte cristalográfico isocomposicional, como então lhe chamámos.

Os blocos tetragonais de cisalhamento, de simetria $I4/amd$, apresentam projecções 2D segundo (001) correspondentes a redes quadranguladas simples, Q, de multiplicidades relativas 1 e 2, respectivamente para o complexo reticular D dos cationes tetraédricos e T dos cationes octaédricos (recorde-se a descrição da estrutura em termos de complexos reticulares, Tabela 1). Ora a projecção correspondente do empilhamento cúbico denso dos aniões é uma rede quadrangulada, portanto, topológica e simetricamente coerente com a projecção da fracção estrutural catiónica, e comensurável com a rede dos cationes octaédricos.

Todas as estruturas espinelídeas, como a da fase β - Mg_2SiO_4 possuem a mesma projecção 2D embora o desdobramento e o fraccionamento 3D sejam diferentes (daí os G.E. e as malhas que apresentam). Por outro lado, além de homogeneidade, as fracções estruturais catiónicas estáveis apresentam uma marcada aptidão para acomodar as deformações homogêneas induzidas nos derivados por distorção.

O exemplo mais completo é proporcionado pelo tipo estrutural da perovskite, sobre cujas transições de fase tanto se tem escrito. A perovskite cúbica, de fórmula estrutural $Ti^o < T_c^4 > [Ca < T_c^4 > O_3] T_c$, é descrita pelo G.E. $Pm\bar{3}m$, com o Ti ocupando a posição equivalente (1a), Ca em (1b) e O em (3d), ou respectivamente, os complexos reticulares P, P' e J [11]. O titanato de bário tem esta estrutura a temperaturas superiores a 120°C; à temperatura ambiente é tetragonal, G.E. $P4mm$, posições equivalentes (1a)^z para Ti, (1b)^z para o Ba e (1a)^z (2c)^{z'} para o oxigénio; o arranjo global conserva-se genericamente, sendo as distorções mais acentuadas para a fracção estrutural aniônica. Contudo, uma e outra das fracções estruturais adquirem agora um grau de liberdade posicional segundo o eixo c. O mesmo não sucede com o composto $PrAlO_3$, que apresenta uma estrutura correspondente a uma deformação romboédrica do tipo estrutural da perovskite, G.E. $R\bar{3}c$; as posições equivalentes dos cationes, Pr em (2a) e Al em (2b), não possuem graus de liberdade posicional, contrariamente à posição equivalente (6e)^x do oxigénio. Assim, na transição de fase $Pm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c$ do tipo estrutural da perovskite, o arranjo global dos cationes sofre apenas uma deformação romboédrica homogênea enquanto que os octaedros formados pelos aniões em torno dos cationes de menor raio iónico sofrem distorção pois

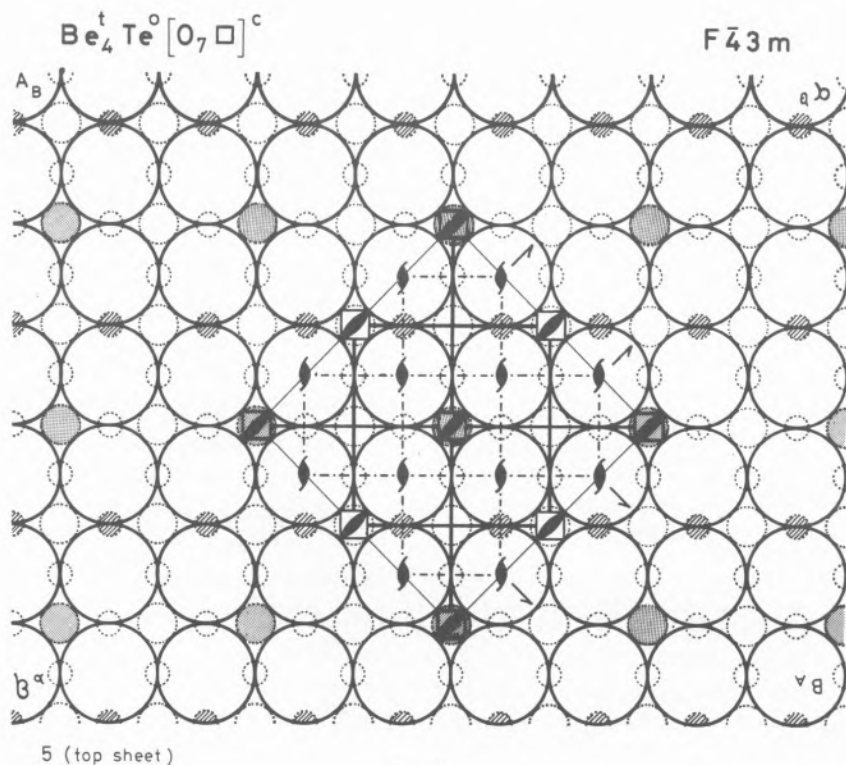
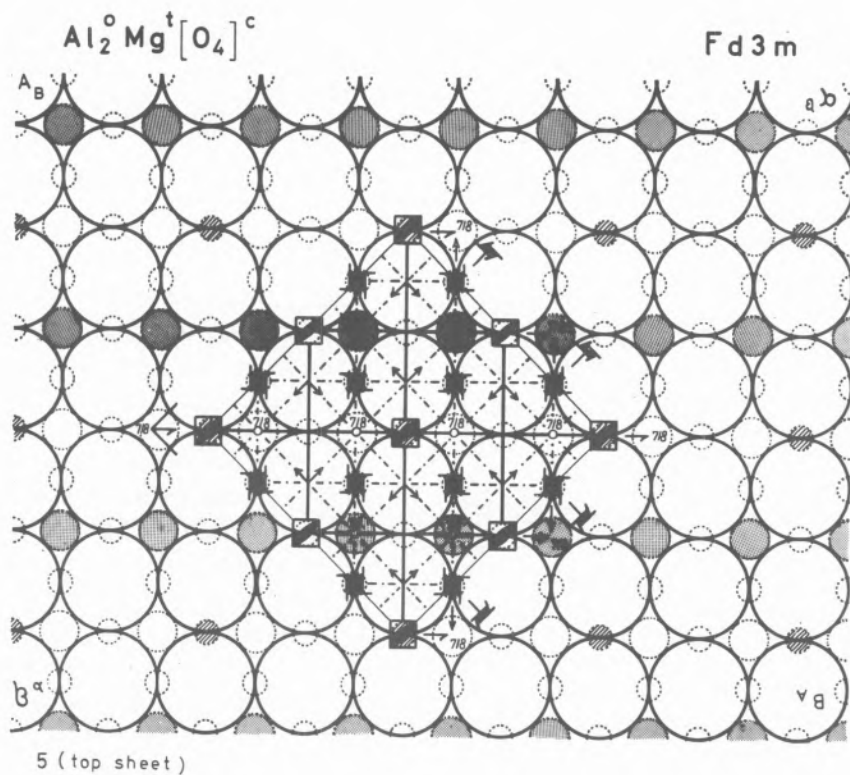


Fig. 2

Folhas superiores dos modelos condensados da espinela (a) e do telurato de berílio (b), com representação parcial dos elementos de simetria dos grupos espaciais correspondentes. Os átomos de empilhamento estão representados por círculos a cheio, e os interstícios octaédricos e tetraédricos por círculos a tracejado, sendo os últimos menores. Assinalam-se os interstícios preenchidos nas duas estruturas (octaedros a ponteados e tetraedros a tracejado)

são descritos por uma posição equivalente monovariante. Por fim, no caso da transição para a estrutura-tipo do GdFeO_3 (G.E. $Pbnm$, posições equivalentes $\text{Gd}(4c)^{xy}$, $\text{Fe}(4b)$, $\text{O}(4c)^{xy}(8d)^{xyz}$), o conteúdo da célula unitária aumenta, passando de 5 para 20 átomos, e a deformação global da estrutura por passagem da singonia cúbica a ortorrômbica é acompanhada de distorção local dos octaedros aniônicos por «tilting» ou rotação. O que existe de comum nas transições estruturais sumariadas é a mais forte tendência da fracção estrutural catiónica para se conservar inalterada, resistindo melhor à deformação global e a distorções locais.

3 — O PAPEL ESTRUTURAL DAS LACUNAS ANIÓNICAS

O tipo estrutural da perovskite ilustra ainda outro aspecto da estabilidade estrutural em correlação com o arranjo espacial global dos cationes: é o papel das lacunas do empilhamento aniônico nas estruturas iónicas de arranjo aniônico denso.

Comparando as fórmulas estruturais da perovskite e do trióxido de rênio, respectivamente $\text{Ti}^\circ < \text{T}_c^4 > [\text{Ca} < \text{T}_c^4 > \text{O}_3] \text{T}_c$ e $\text{Re}^\circ < \text{T}_c^4 > [\square < \text{T}_c^4 > \text{O}_3] \text{T}_c$, e as descrições cristalográficas correspondentes, $Pm3m$ (1a) (1b)(3d) e $Pm3m$ (1a)(3d), fica claro que o arranjo estrutural global subsistiu à substituição dupla de dois cationes, um tetravalente e outro bivalente, por um só catião hexavalente, sem alteração da fracção estrutural aniônica. Assim, e do ponto de vista da estabilidade global, as lacunas do empilhamento cúbico denso dos aniões no composto ReO_3 , sendo posições estruturais de «ausência» de carga negativa, parecem comportar-se estruturalmente como pontos de carácter positivo, contribuindo assim para a fracção estrutural catiónica.

Um outro exemplo ilustrativo desta tendência encontra-se no par de estruturas espinela/ Be_4TeO_7 , como fizemos notar num trabalho anterior [16]. O óxido duplo de berílio e telúrio é cúbico, G.E. $F\bar{4}3m$, posições equivalentes $(16e)^x$ para o Be, $(4a)$ para o Te e $(4d)$ $(24f)^x$ para o oxigénio. O arranjo estrutural baseia-se num empilhamento cúbico denso do oxigénio, com lacunas na proporção de 1:7, ocupando os cationes parte dos interstícios tetraédricos (Be) e dos octaédricos (Te), de acordo com a fórmula estrutural $\text{Be}_4^x\text{Te}^\circ[\square\text{O}_7]^\circ$. Apesar da diferença de simetria que separa esta estrutura da da espinela, na qual as posições catiónicas correspondem

aos complexos reticulares **D** e **T'**, também na estrutura do telurato de berílio as posições de carga positiva assumem aquela distribuição espacial, desde que nelas se incluam, além dos cationes, as lacunas aniônicas.

Mas não é apenas a descrição estrutural 3D por meio de complexos reticulares que põe em evidência a contribuição estrutural das lacunas do empilhamento dos aniões; a descrição e a representação 2D + 1D das duas estruturas por meio de camadas sucessivas de átomos através dos modelos condensados [17] evidenciam também aquele aspecto (fig. 2).

Parece, pois, poder afirmar-se com alguma generalidade que as lacunas do empacotamento aniônico em fases iónicas razoavelmente compactas, devem inventariar-se juntamente com as posições catiónicas na descrição da respectiva fracção estrutural catiónica.

4 — COMENTÁRIOS GERAIS E CONCLUSÕES

Até agora considerámos essencialmente aspectos estáticos, excepto no que respeita às sequências de deformação estrutural exemplificadas pela perovskite, que se observam nas transições de fase de alguns óxidos múltiplos.

No entanto, deve salientar-se que a relevância estrutural de uma fracção catiónica estável é tal que pode reflectir-se mesmo em transformações de fase e reacções mais complexas. É o caso p.e. da oxidação da blenda, forma cúbica do sulfureto de zinco (G.E. $F\bar{4}3m$), que oxida topotacticamente para zincite (ZnO , G.E. $P6_3/mmc$). O mecanismo de transformação proposto para esta oxidação [18] baseia-se justamente na estabilidade tridimensional do arranjo espacial dos cationes, que asseguram uma interface de reacção coesa e estruturalmente coerente.

A finalizar, recordem-se resumidamente e em conjunto, as regras que se ilustram e fundamentam neste trabalho, e que dizem respeito a aspectos essencialmente geométricos da fracção estrutural catiónica susceptíveis de contribuir como factores de estabilização de um dado arranjo estrutural:

- 1) Distribuição espacial homogénea e com melhor preenchimento possível, reproduzindo frequentemente padrões de arranjo atómico global em estruturas de elementos e ligas metálicas;

- 2) Projecções bidimensionais constituindo sub-redes coerentes com a mesma projecção da fracção estrutural aniónica.
- 3) Aptidão para acomodar as deformações homogénas nos derivados por distorção.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Calouste Gulbenkian agradecemos as facilidades financeiras concedidas para a prossecução deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. NIGGLI, «Geometrische Kristallographie des Diskontinuum». Leipzig, Bornträger (1919).
- [2] M. O'KEEFFE, *Acta Cryst.*, **A33**, 924 (1977).
- [3] M. O'KEEFFE, B. G. HYDE, *Acta Cryst.*, **B32**, 2923 (1976)
- [4] M. O'KEEFFE, C. L. SHAVERS, *J. Solid St. Chem.*, **39**, 265 (1981)
- [5] H. NYMAN, S. ANDERSSON, B. G. HYDE, M. O'KEEFFE, *J. Solid St. Chem.*, **26**, 123 (1979)
- [6] S. GELLER, *Acta Cryst.*, **12**, 944 (1959)
- [7] W. NOWACKI, T. MATSUMOTO, A. EDENHARTER, *Acta Cryst.*, **22**, 935 (1967)
- [8] E. HELLNER, «The frameworks (Bauverbände) of the cubic structure types», em «Structure and Bonding», Vol. 37, Springer-Verlag (1979)
- [9] F. LAVES, em «Theory of alloy phases», American Soc. for Metals, Cleveland, Ohio (1956).
- [10] J. LIMA-DE-FARIA, M. O. FIGUEIREDO, *J. Solid St. Chem.*, **16**, 7 (1976)
- [11] W. FISCHER, H. BURZLAFF, E. HELLNER, J. D. H. DONNAY, «Space Groups and Lattice Complexes», Nat. Bur. Standards Monograph 134 (1973)
- [12] M. O. FIGUEIREDO, «Características de empilhamento e modelos condensados das micas e filossilicatos afins», J.I. C.U. Est. Ensaios e Doc., Vol. 131 (1979)
- [13] M. O. FIGUEIREDO, Symposium über mathematische Kristallographie, Riederalp, Suíça (1979)
- [14] M. O. FIGUEIREDO, *Com. Serv. Geol. Port.*, **62**, 19 (1977)
- [15] M. O. FIGUEIREDO, *Com. Serv. Geol. Port.*, **66**, 49 (1980)
- [16] M. O. FIGUEIREDO, J. LIMA-DE-FARIA, *Acta Cryst.*, **B35**, 268 (1979)
- [17] J. LIMA-DE-FARIA, *Zeit. Krist.*, **122**, 359 (1965)
- [18] M. O. FIGUEIREDO, J. LIMA-DE-FARIA, *Rev. Fac. Ciências, Lisboa*, 2.^a Sér. C, Vol. XVII, 73 (1972)

ABSTRACT

Stability factors associated to the array of cations in the structures of ionic compounds

Cation coordination by the anions and the spatial array of these or «anionic structural fraction», are most utilized features in establishing the stability conditions of ionic compounds and defining systematization principles for inorganic structure types. The role of the «cationic structural fraction» or bulk array of cations in the structure has been comparatively disregarded. In this work, some stability factors mainly dependent on the cationic fraction of the structure are emphasized, and illustrated by largely represented and physically relevant structure types: garnet, spinel and perovskite.

The following tendencies of the cationic structural fraction are demonstrated: i) to assume homogenous distributions with the best space filling, often reproducing the atomic arrangement in metals and alloys (garnet/Cr₃Si; spinel/MgCu₂); ii) to display a higher rigidity relatively to the anionic fraction along sequences of structural deformation (distortion derivatives of perovskite); iii) to present bidimensional projections which are sub-nets symmetrically coherent with the same projection of the anionic fraction in the structure (spinel derivatives by «isocompositional crystallographic slip»).

Brief comments are presented on the structural contribution of anion packing vacancies in close-packed structures. It is shown that they usually behave as structural points with positive character, thus being counted together with the cations to define the cationic structural fraction.