

Fig. 4. Projection sur la face (110) des chaînes de tétraèdres de soufre environnant les atomes d'argent.

n'est lié à aucun atome d'argent. On retrouve les mêmes environnements pour les atomes de soufre de $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$.

L'étude structurale de $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$ montre qu'il ne s'agit pas, comme le supposent Thilo & Ladwig (1962), d'un

thiopolyphosphate de type $(\text{AgPS}_3)_x$ apparenté au polyphosphate $(\text{AgPO}_3)_x$ décrit par Jost (1961), mais d'un dimétaphosphate substitué.

Références

- BOUCHETIÈRE, M., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 384–387.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 61–66. Birmingham: Kynoch Press.
- JOST, K. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 779–784.
- THILO, E. & LADWIG, G. (1962). *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin*, **4**, 720–724.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1492–1494.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Tome 1, 2ème éd. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3564–3568

Etude Structurale des Oxysulfures de Cérium(III) et Cérium(IV).

I. Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$

PAR JÉRÔME DUGUÉ, DANIEL CARRÉ ET MICHELINE GUITTARD

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 11 mai 1978, accepté le 25 juillet 1978)

Cerium tetraoxide trisulphide, $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, is orthorhombic, space group *Pbam*, with unit-cell constants $a = 6.851$ (1), $b = 14.529$ (4), $c = 3.958$ (1) Å and $Z = 2$. The crystal structure has been solved from Syntex automatic diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final *R* value of 0.044. The structure, closely related to the $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ type, is built from $(\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3)_n$ double layers, parallel to (010); these double layers are related to each other by the crystallographic *a* glide planes, normal to the [010] axis, acting as shear planes in the $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ structure. One of the two Ce^{III} atoms of the $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ type is replaced by a Ce^{IV} atom [mean interatomic distance $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{—O}$ 2.23 Å]; Ce^{IV} and Ce^{III} atoms are respectively in seven- and eightfold coordinations.

Introduction

Zachariasen (1948, 1949) a décrit les oxysulfures des terres rares $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ et Ce) et résolu leur structure à partir d'un diffractogramme de poudre; la maille cristalline de ces composés possède une symétrie trigonale (groupe spatial *P3m1*); Morosin (1973) confirme la structure par une étude sur monocristal

d'oxysulfure de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($R = 0,031$). Khodadad, Tek, Flahaut & Domange (1965) ont montré que, à côté de ces composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, il existe des oxysulfures de terres rares $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr et Nd) caractérisés par la présence d'un groupement disulfure S—S; ils n'ont pu mettre en évidence un tel composé avec le cérium. Dans ces deux types d'oxysulfure, la terre rare étant à l'état trivalent, le comporte-

ment différent du cérium est probablement dû à la possibilité qu'a ce métal d'être tétravalent.

En effet, Marcon (1967), étudiant les oxysulfures de plutonium, met en évidence l'existence d'une série de composés isotopes auxquels il attribue la formule générale $M_2^{4+}M_2^{3+}O_4S_3$ ($Pu_4O_4S_3$, $U_2Pu_2O_4S_3$, $U_2Gd_2O_4S_3$ et $Ce_4O_4S_3$). L'examen des clichés obtenus par diffraction des rayons X, à l'aide d'un monocristal de l'oxysulfure mixte d'uranium et de gadolinium, lui permet de décrire ces composés dans le système monoclinique; il détermine ainsi les constantes du réseau du composé du cérium: $a = 16,10$, $b = 6,85$, $c = 3,93$ Å, $\beta = 118^\circ$, et il indique que cette maille est une surstructure pseudo-hexagonale de la structure type Ce_2O_2S , légèrement distordue. Cependant, Marcon n'ayant pas résolu la structure cristalline de ces oxysulfures, l'exactitude de la formule $Ce_4O_4S_3$ n'était pas vérifiée.

Nous avons repris l'étude des oxysulfures de cérium: nous n'avons pu mettre en évidence l'existence d'un composé $Ce_2O_2S_2$ analogue à ceux formés par les terres rares voisines, mais nous avons réussi à préparer des cristaux de l'oxysulfure $Ce_4O_4S_3$ qui fait l'objet de cette étude et d'un oxysulfure $Ce_3O_3S_2$ qui sera décrit ultérieurement.

Préparation

L'oxysulfure $Ce_4O_4S_3$ est obtenu par chauffage, à $600^\circ C$, en ampoule de silice scellée sous vide, d'un mélange d'oxysulfure Ce_2O_2S et de soufre en quantité stoechiométrique. Le diffractogramme de rayons X de la poudre cristalline ainsi obtenue présente, avec des raies supplémentaires, une grande analogie avec celui de l'oxysulfure Ce_2O_2S .

Pour obtenir des cristaux, nous mettons en présence l'oxysulfure $Ce_4O_4S_3$ et du bromure de potassium fondu (p.f. $730^\circ C$); le mélange $Ce_4O_4S_3$ -KBr (dix parties environ de bromure de potassium pour une partie d'oxysulfure) est chauffé, toujours en ampoule de silice, à $1000^\circ C$ pendant 10 jours, puis refroidi lentement. Après lavage à l'eau froide, on recueille de nombreux cristaux de forme parallélépipédique et de couleur noire; ces cristaux donnent le même diagramme de poudre que celui de la préparation initiale.

Données cristallographiques

Nous avons choisi un cristal de dimensions $30 \times 50 \times 180$ μm et dont l'axe d'allongement correspond à la rangée $\{001\}$; nous avons ainsi pu négliger le phénomène d'absorption ($\mu = 237$ cm^{-1}).

L'étude des clichés d'oscillation et de Weissenberg montre une symétrie orthorhombique; les valeurs des paramètres du réseau, après affinement par la méthode

des moindres carrés sur onze réflexions intenses mesurées au diffractomètre, sont: $a = 6,851$ (1), $b = 14,529$ (4), $c = 3,958$ (1) Å. En plaçant deux masses formulaires $Ce_4O_4S_3$ par maille, on calcule une masse volumique $D_x = 6,08$ Mg m^{-3} , alors que la masse volumique mesurée, sur la poudre avant cristallisation, est de $5,9$ Mg m^{-3} .

Les réflexions observées sur les clichés de Weissenberg vérifient les relations suivantes: $0kl$, $k = 2n$, et $h0l$, $h = 2n$; ces conditions sont caractéristiques des deux groupes spatiaux $Pbam$ et $Pba2$.

Détermination de la structure

A l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, de marque Syntex, en utilisant la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène, nous avons collecté, jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$, 907 réflexions indépendantes. Nous ne conservons que les 662 réflexions dont les intensités mesurées sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_I sur l'instabilité par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_I^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité, égal à 0,021, a été déterminé à partir des intensités des réflexions d'indices $1\bar{2}1$ et 140 , choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures. Les intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les intensités des réflexions hkl de même parité en l étant semblables, tous les atomes sont situés dans des miroirs m de cote $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, ce qui exclut le groupe $Pba2$. D'autre part, les réflexions hkl , telles que $h + k = 2n$, n'étant pas, en général, de forte intensité, les atomes de cérium ne peuvent se placer que dans les positions $4(g)$ et $4(h)$ du groupe $Pbam$. Le calcul de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ a confirmé ces hypothèses: on n'observe aucun pic en dehors des sections $w = 0$ et $w = \frac{1}{2}$.

L'étude de cette fonction nous permet de déterminer les coordonnées de deux atomes de cérium. L'affinement de ces positions et des facteurs d'agitation thermique isotrope est effectué par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme de Busing, Martin & Levy (1962); les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion atomique, corrigés de la dispersion anormale, publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les positions de deux atomes de soufre et de deux atomes d'oxygène sont alors déduites d'une carte de densité électronique obtenue à partir du calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle. Après quelques cycles

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($U_{ij} \times 10^3$)

Les composantes U_{13} et U_{23} de tous les atomes sont nulles.
 $T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Ce(1)	0,2877 (1)	0,42243 (5)	0	5,7 (3)	4,6 (3)	6,9 (4)	-0,4 (2)
Ce(2)	0,2184 (1)	0,16183 (5)	$\frac{1}{2}$	5,2 (3)	7,2 (3)	7,3 (4)	0,4 (2)
S(1)	0,0124 (5)	0,2811 (2)	0	7 (1)	6 (1)	13 (2)	0,4 (10)
S(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	5 (2)	5 (2)	17 (2)	-0,4 (15)
O(1)	0,137 (2)	0,0694 (6)	0	12 (5)	6 (4)	10 (5)	-1 (3)
O(2)	0,372 (2)	0,3760 (8)	$\frac{1}{2}$	11 (5)	20 (5)	10 (5)	7 (4)

d'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes, le facteur R s'abaisse à la valeur 0,05.

Nous appliquons alors la pondération: $w_F = 1/\sigma^2(F) = 4Lp[I/\sigma^2(I)]$ (Lp étant le facteur de Lorentz-polarisation) et attribuons à tous les atomes des coefficients d'agitation thermique anisotrope de la forme: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$. Au terme de deux cycles d'affinement, le facteur R converge à une valeur finale égale à 0,044.†

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées des atomes et de leurs facteurs d'agitation thermique; les écarts-type sur les valeurs de ces différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001).

L'atome de cérium Ce(1) est entouré par quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre. Les distances Ce(1)-O sont comprises entre 2,17 et 2,40 Å: les trois plus courtes (longueur moyenne égale à 2,18 Å) sont inférieures à celles observées par Zachariasen dans l'oxysulfure de cérium Ce_2O_2S (Ce-O égal à 2,36 Å) ou par Céolin & Rodier (1976) dans l'oxysulfure mixte $CeBiOS_2$ (Ce-O: 2,37 Å), composés dans lesquels le cérium est présent à l'état trivalent; par contre elles correspondent à celles calculées par Lindgren (1976) dans différents oxysulfates de cérium(IV), en particulier dans le composé $(Ce^{IV}O)SO_4 \cdot H_2O$; dans ce composé les distances $Ce^{IV}-O$ ont des longueurs comprises entre 2,188 et 2,281 Å (longueur moyenne égale à 2,246 Å). Ces observations nous permettent de déduire, avec certitude, que l'atome de cérium Ce(1) est à l'état tétravalent.

† La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33844: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Les trois atomes de soufre les plus proches de l'atome Ce(1) sont à des distances de 2,788 et 3,012 Å (longueur moyenne égale à 2,937 Å) tandis que le quatrième atome de soufre est éloigné de 3,334 Å.

Pour déterminer si ce dernier atome contribue à la coordination de l'atome Ce(1), nous appliquons une méthode décrite par Besançon (1978): A partir du polyèdre de coordination de Voronoj modifié (Carter, 1972), nous cherchons à estimer les angles solides ω sous lesquels l'ion cérium voit les ions environnants. Les faces du polyèdre sont définies perpendiculairement aux vecteurs interatomiques et les partagent dans le rapport des rayons ioniques; la contribution d'un ion à la coordination est mesurée par le rapport $\omega/4\pi$ et les angles solides sont exprimés en pourcentage de la sphère de coordination. Le polyèdre de coordination de l'ion Ce(1) a été déterminé en utilisant pour rayons

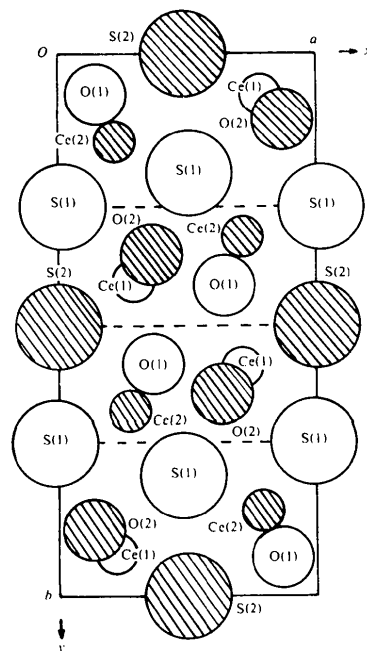


Fig. 1. $Ce_4O_4S_3$; projection de la structure sur le plan (001). Les atomes de cote $z = 0$ sont laissés en blanc, ceux de cote $z = \frac{1}{2}$ sont hachurés. ---- motif ' Ce_2O_2S '.

ioniques du cérium, de l'oxygène et du soufre, des valeurs respectivement égales à 0,92, 1,32 et 1,84 Å, et en ne prenant en considération que les ions situés à une distance inférieure à 5 Å; les valeurs des angles solides sont rassemblées dans le Tableau 2. Les contributions des quatre atomes d'oxygène sont sensiblement équivalentes; celle de l'atome de soufre S(1), situé à la distance 3,334 Å de l'atome Ce(1), est nettement inférieure aux contributions des trois autres atomes de soufre: cette observation nous permet de considérer, en négligeant l'atome de soufre le plus éloigné, que la coordiance de l'atome Ce(1) doit être prise égale à sept.

Les quatre atomes d'oxygène et deux des atomes de soufre forment, autour de l'atome Ce(1), un prisme oblique dont les bases triangulaires sont sensiblement parallèles; le troisième atome de soufre est situé, dans le même plan de cote $z = 0$ que l'atome de cérium, en avant de la face latérale de ce prisme parallèle à l'axe [001] et formée par deux atomes d'oxygène et deux atomes de soufre; la liaison Ce(1)–S est sensiblement perpendiculaire à cette face.

L'environnement de l'atome de cérium Ce(2) est constitué par trois atomes d'oxygène et cinq atomes de soufre. Les distances Ce(2)–O, comprises entre 2,43 et 2,46 Å (longueur moyenne égale à 2,45 Å) sont nettement plus longues que les distances Ce(1)–O; d'après ces distances, nous voyons que l'atome de cérium Ce(2) est trivalent, ce qui donne une formule équilibrée en charges. Les distances Ce(2)–S,

comprises entre 2,943 et 3,041 Å, ont une longueur moyenne égale à 2,979 Å; elles sont assez groupées, tandis que, dans le cas de l'atome de cérium Ce(1), deux des distances Ce–S sont équivalentes à celles de Ce(2), la troisième ayant une valeur nettement inférieure.

En utilisant 1,03 Å comme valeur du rayon ionique de l'ion Ce^{3+} , nous avons déterminé le polyèdre de coordiance de Voronoj de l'atome Ce(2); le calcul des angles solides sous lesquels cet atome voit les atomes environnants (Tableau 2) montrant que tous les atomes ont des contributions équivalentes, nous en déduisons que l'atome Ce(2) présente la coordiance huit. Deux des atomes d'oxygène et quatre des atomes de soufre forment, autour de l'atome de cérium, un prisme droit dont les bases triangulaires sont parallèles au plan (001); les deux autres atomes d'oxygène et de soufre sont situés, dans le même plan de cote $z = \frac{1}{2}$ que l'atome de cérium, en avant des faces latérales de ce prisme; chacune de ces deux liaisons Ce(2)–O et Ce(2)–S est perpendiculaire à l'une des faces formées par deux atomes d'oxygène et deux atomes de soufre.

L'environnement de chaque atome d'oxygène O(1) est constitué par quatre atomes de cérium disposés aux sommets d'un tétraèdre; les distances O(1)–Ce sont comprises entre 2,196 et 2,456 Å.

L'atome d'oxygène O(2), lié à trois atomes de cérium, est très voisin du plan défini par ces trois atomes; les distances O(2)–Ce sont comprises entre 2,17 et 2,43 Å. Cette coordination triangulaire plane permet d'expliquer les valeurs nettement plus élevées des composantes U_{22} et U_{12} du facteur d'agitation thermique anisotrope de l'atome d'oxygène O(2) par rapport à celles de l'atome d'oxygène O(1), tandis que les valeurs des composantes U_{11} et U_{33} de ces deux atomes sont égales (Tableau 1).

Cinq atomes de cérium disposés aux sommets d'une pyramide, dont la base plane est perpendiculaire au plan (001), forment l'environnement de l'atome de soufre S(1); deux pyramides voisines ont une arête commune, parallèle à l'axe [001]. Les distances S(1)–Ce ont une longueur moyenne égale à 2,929 Å.

Tableau 2. Fractions d'angle solide ($\omega/4\pi$ en %) sous lequel l'ion central (X) voit la face du polyèdre de Voronoj normale à la liaison (X–Y); volume du polyèdre $V(X)$ en Å³

Ce(1)–O(2)	16,1 (× 2)	Ce(2)–O(2)	11,3
Ce(1)–O(1)	16,5	Ce(2)–O(1)	11,9 (× 2)
Ce(1)–O(1)	10,7	Ce(2)–S(1)	13,3 (× 2)
Ce(1)–S(1)	14,9	Ce(2)–S(1)	11,9 (× 2)
Ce(1)–S(2)	10,6 (× 2)	Ce(2)–S(2)	11,7
Ce(1)–S(1)	4,5	Ce(2)– autres atomes	2,8
$V(Ce^{IV}) = 6,1 \text{ Å}^3$		$V(Ce^{III}) = 8,6 \text{ Å}^3$	

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et leurs écarts-type

Environnement de l'atome Ce ^{IV} (1)		Environnement de l'atome Ce ^{III} (2)	
Ce(1)–O(2)	2,170 (4) (× 2)	Ce(2)–O(2)	2,43 (1)
Ce(1)–O(1)	2,196 (9)	Ce(2)–O(1)	2,456 (6) (× 2)
Ce(1)–O(1)	2,40 (1)	Ce(2)–S(1)	2,943 (3) (× 2)
Ce(1)–S(1)	2,788 (3)	Ce(2)–S(1)	2,985 (3) (× 2)
Ce(1)–S(2)	3,012 (1) (× 2)	Ce(2)–S(2)	3,041 (1)
Ce(1)–S(1)	3,334 (3)		

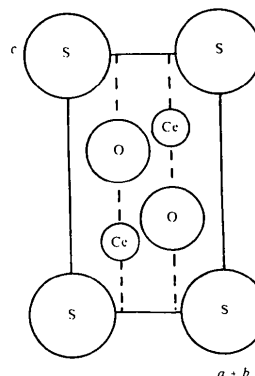


Fig. 2. Ce₂O₂S: plan diagonal (110).

Quant à l'atome de soufre S(2), hexacoordiné, il est situé au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont occupés par six atomes de cérium; la longueur moyenne des distances S(2)—Ce est égale à 3,022 Å.

Le Tableau 3 donne les distances interatomiques et leurs écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille.

Relations avec la structure de Ce_2O_2S

La structure du composé $Ce_4O_4S_3$ est en étroite relation avec celle de l'oxysulfure Ce_2O_2S (Fig. 2); en effet, en comparant les mailles cristallines des deux composés [Ce_2O_2S (hexagonal): $a_h = 4,01 \pm 0,01$; $c_h = 6,83 \pm 0,03$ Å], nous remarquons une grande similitude entre les paramètres des deux réseaux: $a_o \simeq c_h$ et $c_o \simeq a_h$ (a_o et c_o étant les paramètres du réseau orthorhombique de $Ce_4O_4S_3$). On peut ainsi identifier un motif type ' Ce_2O_2S ', dans la maille de notre composé (Fig. 1), dont la déformation, par rapport à la maille hexagonale, est peu importante comme le montrent les paramètres calculés de sa pseudomaille: $a = 3,747$, $b = 3,958$, $c = 6,851$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 91,3$, $\gamma = 121,9^\circ$. La contraction de volume observée (86 Å³ au lieu de 95 Å³ pour Ce_2O_2S) peut être attribuée au remplacement de l'un des deux atomes de cérium Ce^{III} par un atome de cérium Ce^{IV} .

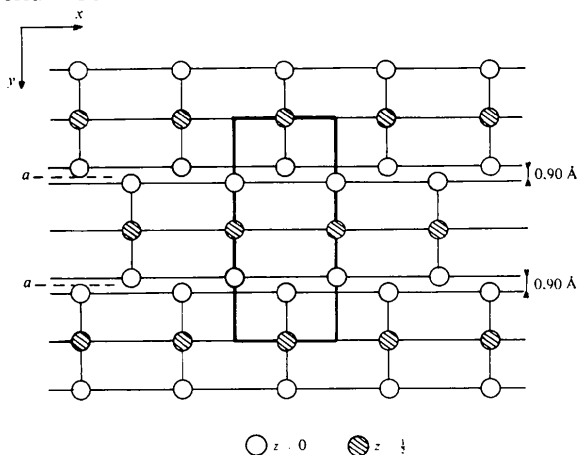


Fig. 3. $Ce_4O_4S_3$: projection des doubles couches $(Ce_4O_4S_3)_n$ sur le plan (001). Les cercles donnent les positions des atomes de soufre.

Si nous décrivons la structure de l'oxysulfure Ce_2O_2S comme formée de couches infinies $(Ce_2O_2S)_n$ parallèles à l'axe ternaire [001], dues à la périodicité du réseau, nous pouvons considérer que, dans l'oxysulfure $Ce_4O_4S_3$, les motifs élémentaires s'associent deux à deux suivant la direction (010) en une double couche infinie qui traverse toute la structure suivant l'axe a (Fig. 3); les deux strates de cette couche double se déduisent l'une de l'autre par une inversion de centre $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; la formule chimique d'une couche double peut donc s'écrire: $(Ce_2^{III}Ce_2^{IV}O_4S_3)_n$.

Deux couches doubles se déduisent l'une de l'autre par la symétrie due au plan de glissement a , normal à l'axe [010], de cote $y = \pm \frac{1}{4}$; elles ne possèdent aucun atome commun et sont distantes de $\Delta y = 0,90$ Å. Le plan de glissement a agit donc comme un plan de cisaillement dans la structure de l'oxysulfure Ce_2O_2S , et chacun des atomes de soufre situés le long de ce plan se dédouble en deux atomes distants de $\frac{\bar{a}}{2} + \Delta y$; ceci explique la formule chimique de notre oxysulfure, la composition passant de $Ce_4O_4S_2$ à $Ce_4O_4S_3$.

Dans un prochain article, nous montrerons qu'il existe d'autres oxysulfures de cérium dérivant de la structure type Ce_2O_2S .

Références

- BESANÇON, P. (1978). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 300–313.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98 et 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 KHODADAD, P., TEK, T., FLAHAUT, J. & DOMANGE, L. (1965). *C. R. Acad. Sci.* **260**, 2235–2238.
 LINDGREN, O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3347–3348.
 MARCON, J. P. (1967). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **264**, 1475–1476.
 MOROSIN, B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2647–2648.
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265–269.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 60–62.