

## La Structure Cristalline de $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$

PAR C. JACOBONI ET R. DE PAPE

Service de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences du Mans, Route de Laval, 72017 Le Mans, France

ET M. POULAIN, J. Y. LE MAROUILLE ET D. GRANDJEAN

Service de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Rennes, 35000 Rennes, France

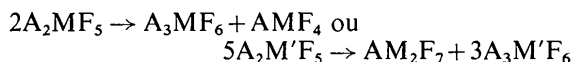
(Reçu le 7 juin 1974, accepté le 8 juillet 1974)

$\text{Rb}_2\text{CrF}_5$  is orthorhombic, space group  $Pnma$ , with  $a = 7.515$  (5),  $b = 5.724$  (4),  $c = 11.985$  (6) Å,  $Z = 4$ . Single-crystal diffraction data collected on an automatic four-circle diffractometer have been refined by full-matrix least-squares calculations to a weighted  $R'$  value of 0.070 (unweighted  $R = 0.064$ ) for 933 observed reflexions.  $\text{CrF}_6$  octahedra share two adjacent vertices to form infinite *cis* chains running parallel to the  $b$  axis between the ten-coordinated rubidium atoms.  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$  is closely isostructural with the known compound  $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$ . The structure is discussed with regard to other  $\text{A}_x\text{MF}_5$  fluorides.

Dans les systèmes binaires  $\text{AF}-\text{MF}_3$  où A est un ion monovalent (Tl, K, Rb,  $\text{NH}_4$ ) et M l'aluminium ou un métal de transition, les fluorures  $\text{A}_2\text{MF}_5$  ont été peu étudiés en raison de leur préparation délicate, en particulier sous forme monocristalline. Les seuls composés dont les structures ont été déterminées sont  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  (Brosset, 1937) et  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  (Sears & Hoard, 1969) dont les préparations étaient effectuées dans l'acide fluorhydrique aqueux. Si quelques composés comme  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  (Tressaud, 1969) et  $\text{K}_2\text{CrF}_5$  (de Kozak, 1971) ont pu être indexés par isotypie avec  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$ , la plupart des autres fluorures  $\text{A}_2\text{MF}_5$  comme  $\text{K}_2\text{VF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{VF}_5$  (Crétenet, 1973),  $\text{K}_2\text{GaF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{GaF}_5$  (Chassaing, 1967),  $\text{Rb}_2\text{InF}_5$  (Grannec, Champarnaud-Mesjard, Costy & Gaudreau, 1972),  $\text{K}_2\text{GdF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{GdF}_5$  (de Kozak, Samouel & Chrétien, 1973) et  $\text{Rb}_2\text{YbF}_5$  (Védrine, Boutonnet & Cousseins, 1973) n'ont pu faire l'objet d'aucune interprétation structurale. Il semble que ces difficultés soient liées à la quasi impossibilité d'obtenir une phase pure par synthèse directe. L'existence de chaînes linéaires infinies  $[\text{MF}_3]_n^{2n-}$  indépendantes caractérise les structures de  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  et de  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ ; le mode d'enchaînement des octaèdres conduit dans ces deux composés à des chaînes de type *trans*, la liaison des octaèdres s'effectuant par des fluors opposés. La méthode originale de croissance de fluorures complexes dans un flux de chlorures (Jacoboni, 1970) que nous avons développée nous a permis de mettre en évidence, dans le système  $\text{RbF}-\text{CrF}_3$ , le composé  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$  que nous avons pu obtenir en aiguilles monocristallines ayant jusqu'à 10 mm de longueur. Aucune isotypie n'ayant pu être relevée avec  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  nous avons alors entrepris la détermination structurale de ce composé.

### Préparation

La plupart des composés du type  $\text{A}_2\text{MF}_5$  se décomposent dans l'état solide selon l'une des réactions suivantes:



si  $\text{M}'$  est un lanthanide. Les températures de décomposition d'un certain nombre de composés  $\text{A}_2\text{MF}_5$  sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Températures de décomposition dans l'état solide de composés  $\text{A}_2\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$

Composé	Température de décomposition	Référence
$\text{Rb}_2\text{CrF}_5$	760 °C	Védrine (1974)
$\text{K}_2\text{VF}_5$	740	Crétenet (1973)
$\text{Rb}_2\text{VF}_5$	690	Crétenet & Cousseins (1967)
$\text{K}_2\text{GaF}_5$	600	Chassaing (1967)
$\text{Rb}_2\text{GaF}_5$	565	Chassaing (1967)
$\text{Rb}_2\text{InF}_5$	640	Grannec <i>et al.</i> (1972)
$\text{K}_2\text{GdF}_5$	695	de Kozak <i>et al.</i> (1973)
$\text{Rb}_2\text{GdF}_5$	505	de Kozak <i>et al.</i> (1973)
$\text{Rb}_2\text{YbF}_5$	180	Védrine <i>et al.</i> (1973)

La méthode des bains de chlorures déjà décrite (Nouet, Jacoboni, Ferey, Gerard & de Pape, 1971) est particulièrement bien adaptée à la préparation de composés à fusion non congruente. Le schéma réactionnel utilisé à 700 °C est le suivant:  $2\text{RbF} + 2\text{RbCl} + 8\text{ZnCl}_2 + \text{CrF}_3 \rightarrow \text{Rb}_2\text{CrF}_5 + (2\text{RbCl} + 8\text{ZnCl}_2)$ . Nous obtenons une grande quantité de petites aiguilles vertes dont l'analyse chimique confirme la stoechiométrie. Une aiguille bien formée de 2 mm de long et d'un diamètre moyen de 0,2 mm a été utilisée pour l'étude structurale, le faciès du cristal étant constitué par les formes de type pinacoïde  $\{100\}$ ,  $\{001\}$  et les formes  $\{101\}$  et  $\{111\}$ .

Le Tableau 2 regroupe l'essentiel des données recueillies après l'étude réalisée sur chambres de Buerger et de Weissenberg des strates  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ . Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés sur les données du diffractogramme du composé pulvérisé.

Tableau 2. Données cristallographiques de  $Rb_2CrF_5$

Maille orthorhombique  
 $a = 7,515 \pm 0,005 \text{ \AA}$   $b = 5,724 \pm 0,005 \text{ \AA}$   $c = 11,985 \pm 0,006 \text{ \AA}$   
 $Z = 4$   $d_{ca1} = 4,10 \text{ g cm}^{-3}$   $d_{exp} = 4,13 \text{ g cm}^{-3}$

Groupe de Laue  $mmm$   
 Conditions d'existence relevées  $0kl$   $k+l=2n$   
 $hk0$   $h=2n$   
 $h00$   $(h=2n)$   
 $0k0$   $(k=2n)$   
 $00l$   $(l=2n)$

Seuls les groupes spatiaux  $Pnma$  et  $Pn2_1a$  sont compatibles avec les résultats ci-dessus, l'absence de propriétés piézoélectriques notables ne permettant pas de distinguer entre les deux groupes spatiaux.

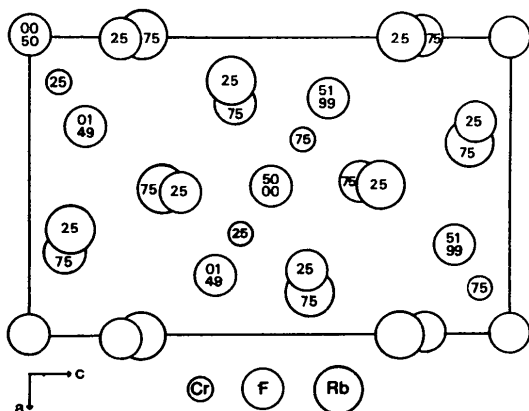


Fig. 1. Projection de la structure de  $Rb_2CrF_5$  sur le plan (010).

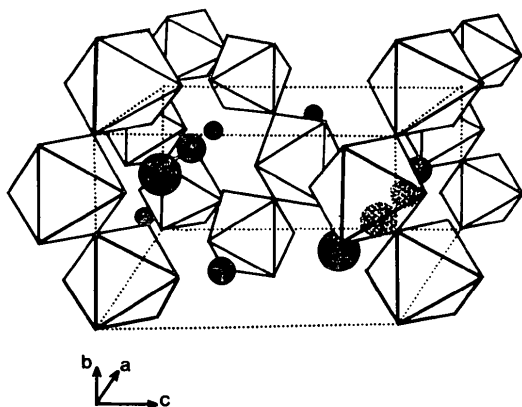


Fig. 2. Vue en perspective de la maille de  $Rb_2CrF_5$  montrant l'enchaînement des octaèdres  $CrF_5^{2-}$ , les sphères noires représentent les atomes de rubidium.

**Enregistrement**

L'enregistrement a été effectué sur un diffractomètre automatique 4 cercles Nonius CAD4.\* Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur à lame de graphite [ $\lambda(Mo K\alpha) = 0,711 \text{ \AA}$ ],  $3^\circ < \theta < 35^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 12$ ,  $0 \leq k \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 19$ , balayage  $\omega - 2\theta$ , angle de balayage  $s = 120 + 50 \text{ tg } 2\theta$  en centièmes de degrés, ouverture du compteur à scintillations  $D = 20 + 2 \text{ tg } \theta$  en  $\frac{1}{10}$  de mm, vitesse de balayage  $v = 20,1166/NV^\circ \text{ min}^{-1}$  avec  $NV$  entier, enregistrement  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  sans tenir compte des extinctions systématiques. Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé par Le Marouille (1972). Les plans conservés satisfont au critère  $\sigma(I)/I < 0,2$  avec  $\sigma(I)/I = \{[I_M + 4(F1 + F2)]/NV\}^{1/2}$  où  $F1$  et  $F2$  représentent le fond continu avant et arrière et  $I_M$  l'intensité de la réflexion. Après moyenne des intensités ( $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}l} = I_{h\bar{k}l} = I_{hkl}$ ) des réflexions équivalentes, il reste 940 réflexions indépendantes. Les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées ( $\mu R = 2,12$ ).

**Résolution et affinement de la structure**

La structure a été étudiée dans le groupe spatial  $Pnma$ , les degrés de liberté supplémentaires obtenus en considérant le groupe spatial  $Pn2_1a$  ne conduisant pas à des résultats suffisamment significatifs par rapport à ceux obtenus avec le groupe centrosymétrique; en tout état de cause, les tests de centrosymétrie de Wilson et Rogers ne permettent pas de distinguer sans ambiguïté ces deux groupes.

Une fonction de Patterson tridimensionnelle sur  $\frac{1}{8}$  maille a été calculée (programme *MAXE*). L'affinement par moindres carrés à matrice complète a été réalisé à l'aide d'un programme *SFLS-5* modifié (Prewitt, 1966); la fonction minimisée est  $\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés,  $Z_k$  la constante d'échelle définie par  $Z_k = \sum |F_o| / \sum |F_c|$  et  $w$  la pondération. Le schéma de pondération dit de Ibers décrit par Stout & Jensen (1968) puis par Grant, Killeen & Lawrence (1969) a été utilisé avec  $p = 0,05$  pour  $1/w = \sigma^2(F_o) = K\sigma(I)^2/4Lp \cdot I + p^2I$ . Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959):  $f_i = A_i \exp\{-a_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + B_i \exp\{-b_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + C_i$  dont les constantes

\* Laboratoire de Cristallographie (Professeur Grandjean), Faculté des Sciences, Rennes.

Tableau 3. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) avec leurs écarts-type

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Rb(1)	0,1463(2)	$\frac{1}{2}$	0,4148(1)	37(2)	62(4)	21(1)	0	8(1)	0
Rb(2)	0,4922(2)	$\frac{1}{2}$	0,7278(1)	34(2)	73(3)	9(1)	0	-2(1)	0
Cr	0,6558(3)	$\frac{1}{2}$	0,4385(1)	7(3)	27(5)	2(1)	0	-3(1)	0
F(1)	0	0	0	22(10)	73(22)	18(4)	24(14)	-6(5)	10(8)
F(2)	0,5129(10)	$\frac{1}{2}$	0,3116(1)	40(13)	115(25)	13(4)	0	11(7)	0
F(3)	0,7811(10)	$\frac{1}{2}$	0,5765(6)	36(12)	130(27)	7(4)	0	10(6)	0
F(4)	0,7994(6)	0,0147(9)	0,3825(4)	31(8)	66(16)	25(3)	16(10)	-18(5)	8(6)

$A, a, B, b, C$  ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormales  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont extraites de *International Tables for X-ray Crystallography* (1967). En dépit d'un grand nombre de superpositions de pics l'exploitation de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de rubidium et de chrome dans les sites 4(c). Un premier affinement portant uniquement sur les atomes lourds (Rb, Cr) nous a conduit à  $R = [\sum(|F_o| - Z_k|F_c|)] / \sum|F_o| = 0,24$ . Les coordonnées des atomes de fluor ont pu ensuite être déterminées par un examen soigneux des pics faibles de Patterson aux cotes  $y=0, y=\frac{1}{4}, y=\frac{1}{2}$ . En affinant les coordonnées et les facteurs d'agitation isotrope nous obtenons  $R=0,10$ . En conservant le même schéma de pondération et en affinant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope nous obtenons avec un seuil de rejet  $(F_o - F_c)/\sigma < 7$  et en conservant 933 plans les valeurs suivantes:  $R=0,064$  et  $R_H=0,070$  avec  $R_H = [\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ .\* Le Tableau 3 regroupe les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique anisotrope  $\beta_{ij}$  de chaque position indépendante définis par:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30567: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

### Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan  $ac$ . Le chrome est entouré octaédriquement par le fluor. Les octaèdres  $\text{CrF}_6^{3-}$  forment des chaînes infinies parallèles à l'axe  $b$  par l'intermédiaire de fluors adjacents [F(1)] comme le montrent les Figs. 2 et 3. Les atomes de rubidium sont situés entre les chaînes et sont entourés de dix atomes de fluor. Le Tableau 4 donne les principaux angles et distances interatomiques. Les octaèdres  $\text{CrF}_6^{3-}$  sont presque réguliers, la distance

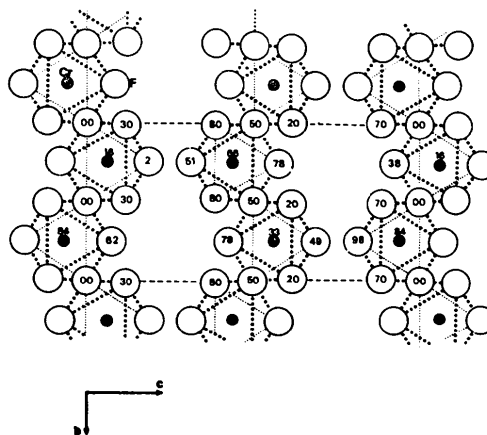


Fig. 3. Projection des chaînes *cis*  $[\text{CrF}_6]_n^{3-}$  sur le plan (100).

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) interatomiques avec leurs écarts-type

Les chiffres romains correspondent aux positions équivalentes suivantes

	4(a)			4(c)			8(d)			
I	0	0	0	$x$	$\frac{1}{4}$	$z$	$x$	$y$	$z$	
II	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{x}$	$\frac{3}{4}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	
III	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} + z$	$\frac{1}{2} - x$	$\bar{y}$	$\frac{1}{2} + z$	
IV	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} - z$	$\frac{1}{2} + x$	$y$	$\frac{1}{2} - z$	
							I'	$x$	$\frac{1}{2} - y$	$z$
							II'	$\bar{x}$	$\frac{1}{2} + y$	$\bar{z}$
							III'	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} + z$
							IV'	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} - z$

#### Description de l'octaèdre

$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(1)^{\text{II}}$	1,990 (1)	$\text{F}(1)^{\text{II}}-\text{F}(1)^{\text{IV}}$	2,862 (0)
$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(1)^{\text{IV}}$	1,990 (1)	$\text{F}(4)^{\text{I}}-\text{F}(4)^{\text{IV}}$	2,694 (7)
$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(2)^{\text{I}}$	1,862 (7)	$\text{F}(1)^{\text{II}}-\text{F}(2)^{\text{I}}$	2,675 (6)
$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(3)^{\text{I}}$	1,903 (7)	$\text{F}(1)^{\text{II}}-\text{F}(3)^{\text{I}}$	2,711 (6)
$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(4)^{\text{I}}$	1,852 (5)	$\text{F}(4)^{\text{I}}-\text{F}(2)^{\text{I}}$	2,678 (7)
$\text{Cr}^{\text{I}}-\text{F}(4)^{\text{IV}}$	1,852 (5)	$\text{F}(4)^{\text{I}}-\text{F}(3)^{\text{I}}$	2,691 (7)
$\text{F}(2)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(3)^{\text{I}}$	174,43 (0,22)	$\text{F}(3)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(4)^{\text{IV}}$	91,53 (0,22)
$\text{F}(1)^{\text{II}}-\text{Cr}-\text{F}(4)^{\text{IV}}$	179,28 (0,15)	$\text{F}(3)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(1)^{\text{II}}$	88,24 (0,14)
$\text{F}(2)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(1)^{\text{II}}$	87,89 (0,14)	$\text{F}(1)^{\text{II}}-\text{Cr}-\text{F}(1)^{\text{IV}}$	91,93 (0,06)
$\text{F}(2)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(4)^{\text{I}}$	92,30 (0,22)	$\text{F}(4)^{\text{I}}-\text{Cr}-\text{F}(4)^{\text{IV}}$	93,33 (0,21)

#### Environnement des atomes de rubidium

2 Rb(1)-F(1)	2,187 (1)	2 Rb(2)-F(1)	3,085 (1)
1 Rb(1)-F(2) <sup>I</sup>	3,020 (4)	2 Rb(2)-F(2) <sup>III</sup>	2,901 (2)
1 Rb(1)-F(2) <sup>IV</sup>	2,895 (4)	1 Rb(2)-F(3) <sup>IV</sup>	2,830 (7)
2 Rb(1)-F(3) <sup>II</sup>	2,916 (9)	1 Rb(2)-F(3) <sup>I</sup>	2,840 (7)
2 Rb(1)-F(4) <sup>I</sup>	2,961 (4)	2 Rb(2)-F(4) <sup>II</sup>	2,870 (4)
2 Rb(1)-F(4) <sup>II</sup>	2,887 (4)	2 Rb(2)-F(4) <sup>IV</sup>	2,975 (4)

#### Distances intercationiques

Rb(1)-Rb(1)	4,148 (1)	Rb(1)-Rb(2)	3,782 (1)
Rb(2)-Rb(2)	3,795 (1)	Cr—Cr	3,982 (1)

moyenne Cr-F=1,904 Å est en bon accord avec la somme de rayons ioniques du chrome en coordinence 6 et du fluor en coordinence 2 (0,615 et 1,28 Å, Shannon & Prewitt, 1969). Les distances Rb-F sont toutes supérieures à la somme des rayons ioniques ce qui confère aux chaînes  $[\text{CrF}_5]_n^{2n-}$  une certaine indépendance. La présence de chaînes infinies  $[\text{MF}_5]_n^{2n-}$  est caractéristique des composés  $\text{A}_x\text{BF}_5$  où A est un alcalin ou un alcalino-terreux; comme l'a décrit Wells (1973) la configuration des chaînes varie suivant le mode d'enchaînement des octaèdres, la chaîne est dite *trans* si les octaèdres partagent des fluors opposés et *cis* si les fluors partagés sont adjacents; les chaînes diffèrent aussi par leur symétrie et une éventuelle ramification. Le Tableau 5 rassemble les données relatives à un certain nombre de composés  $\text{A}_x\text{MF}_5$  dont les structures sont connues.

Tableau 5. Composés  $\text{A}_x\text{MF}_5$  à chaînes  $(\text{MF}_5)_n^{2n-}$

$\text{CaCrF}_5$	Chaîne linéaire <i>trans</i>	Dumora, von der Muhll & Ravez (1971)
$\text{SrAlF}_5$ $\text{BaFeF}_5$	Chaîne linéaire <i>trans</i> et chaîne ramifiée	von der Muhll, Andersson & Galy (1971)
$\text{SrFeF}_5$	Chaîne hélicoïdale <i>cis</i>	von der Muhll, Daut & Ravez (1973)
$\text{Tl}_2\text{AlF}_5$ $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$	Chaîne linéaire <i>trans</i> Chaîne linéaire <i>trans</i>	Brosset (1937) Sears & Hoard (1969)
$\text{Rb}_2\text{CrF}_5$	Chaîne linéaire <i>cis</i>	

La comparaison des spectres Debye-Scherrer de  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  et  $\text{Cs}_2\text{FeF}_5$  préparés par Tressaud (1969) semble indiquer que les deux composés du fer sont isotopes de  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$ . Il est important de noter que l'analogie structurale entre  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$  et  $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$  (Ryan, Martin & Reisfeld, 1971) est complète tant en ce qui concerne le groupe spatial que la répartition des atomes dans la maille.\* Il reste néanmoins que  $\text{Rb}_2\text{CrF}_5$  semble être le premier exemple de fluorure  $\text{A}_2\text{MF}_5$  possédant une structure à chaîne linéaire de type *cis*.

\* Il semble que ces auteurs aient commis une erreur de transcription des coordonnées du vanadium puisqu'ils placent celui-ci en dehors de son octaèdre.

## Références

- BROSSET, C. (1937). *Z. anorg. allgem. Chem.* **235**, 139-147.  
 CHASSAING, J. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **264**, 90-92.  
 CRÉTENET, J. C. (1973). *Rev. Chim. Min.* **10**, 399-421.  
 CRÉTENET, J. C. & COUSSEINS, J. C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **256**, 1464-1467.  
 DUMORA, D., VON DER MUHLL, R. & RAVEZ, J. (1971). *Mat. Res. Bull.* **6**, 561-570.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.  
 GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., COSTY, J. P. & GAUDREAU, B. (1972). *Rev. Chim. Min.* **9**, 569-580.  
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374-376.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.  
 JACOBONI, C. (1970). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Caen.  
 KOZAK, A. DE (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **268**, 416-418.  
 KOZAK, A. DE, SAMOUEL, M. & CHRÉTIEN, A. (1973). *Rev. Chim. Min.* **10**, 259-271.  
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Rennes.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.  
 MUHLL, R. VON DER, ANDERSSON, S. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2345-2353.  
 MUHLL, R. VON DER, DAUT, F. & RAVEZ, J. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 206-212.  
 NOUET, J., JACOBONI, C., FERREY, G., GERARD, J. Y. & DE PAPE, R. (1971). *J. Cryst. Growth*, **8**, 94-98.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.  
 RYAN, R. R., MASTIN, S. H. & REISFELD, M. J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1270-1274.  
 SEARS, D. R. & HOARD, J. L. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 1066-1072.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-945.  
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. N. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.  
 TRESSAUD, A. (1969). Thèse de Doctorat, Bordeaux.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.  
 VÉDRINE, A. (1974). Communication privée.  
 VÉDRINE, A., BOUTONNET, R. & COUSSEINS, J. C. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 1129-1132.  
 WELLS, A. F. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 469-478.