

Received: June 24, 1980

STRUCTURE CRISTALLINE DE  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE O-H-X  
(X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ )

M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL et R. FOURCADE

Laboratoire des Acides Minéraux L.A. 79. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France).

SUMMARY

$\text{NaSbF}_3\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  compound has been isolated in the  $\text{SbF}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system. The crystal structure was determined by X-ray diffraction on a single crystal. The final R factor is 0.044. The structure is compared with those of  $\text{NaSbF}_3\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br). The hydrogen bonds O-H...X (X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ) form the subject of a vibrational spectroscopic study.

RESUME

Le composé  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  a été isolé dans le système  $\text{SbF}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Sa structure a été résolue sur monocristal par diffraction des rayons X. Le facteur R terminal est de 0.044. La structure est comparable à celles de  $\text{NaSbF}_3\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br). Une étude particulière est effectuée sur les liaisons hydrogène O-H...X (X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ) à l'aide de la spectroscopie de vibration.

INTRODUCTION

L'étude des systèmes  $\text{MNO}_3\text{-SbF}_3$  (M = alcalin,  $\text{NH}_4$ ) a permis d'isoler des composés d'addition moléculaire de formule générale  $(\text{MNO}_3)_x(\text{SbF}_3)_y$  [1,2]. Parmi ceux-ci,  $(\text{RbNO}_3)_2\text{SbF}_3$ ;  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_3\text{SbF}_3$  et  $\text{KNO}_3\text{SbF}_3$  [3 à 5] ont fait l'objet de déterminations structurales. Dans tous ces composés, l'ion nitrate se comporte comme un pseudo-halogénure. Ces composés se situent dans le cadre général des composés à interactions  $\pi \leftrightarrow E$  ( $\pi$  = densité électronique de double liaison, E = paire électronique libre E de  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ).

La densité  $\pi$  peut être localisée comme dans l'urée [6, 7], ou délocalisée sur deux liaisons comme dans l'oxalate [8 à 10], sur trois comme dans les nitrates, sur quatre dans les sulfates [11, 12] ou sur des cycles benzéniques.

On trouve dans la littérature des composés où coexistent des densités électroniques  $\pi$  et E et où le nuage  $\pi$  est donneur sur l'atome qui contient une paire E ; ceci est notamment le cas dans  $(\text{SbCl}_3)_2$  naphthalène [13]. Ces complexes sont connus sous le nom de 'complexes de Mentshutkin'.

Dans tous les systèmes que nous avons étudiés et qui sont énumérés ci-dessus, il n'existe pas de liaison  $\pi \rightarrow \text{Sb}$  mais au contraire de fortes répulsions  $\pi \leftrightarrow \text{E}$ .

La structure de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que nous décrivons ici constitue un nouveau maillon à la chaîne qui doit nous conduire à paramétriser l'apparition de la liaison  $\pi \rightarrow \text{Sb}^{\text{III}}$  et plus généralement  $\pi \rightarrow \text{Métal}$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est obtenu par recristallisation à température ambiante d'un mélange 1.1 entre le trifluorure d'antimoine et le nitrate de sodium préalablement dissous dans une solution aqueuse diluée d'acide nitrique, ce composé cristallise sous la forme de longues aiguilles (1 cm) incolores et très peu hygroscopiques.

### TABLEAU I

Données radiocristallographiques relatives à  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

---

Maille orthorhombique avec :	a = 18,18 (1) $\overset{\circ}{\text{Å}}$	
	b = 11,505 (7) $\overset{\circ}{\text{Å}}$	
	c = 5,660 (3) $\overset{\circ}{\text{Å}}$	
	V = 1183,8 $\overset{\circ}{\text{Å}}^3$	
	Z = 8	
Masse molaire :	M = 281,75	
Masse volumique en $\text{g/cm}^3$ à 20°C :	$\rho_{\text{calc.}} = 3,16$	
	$\rho_{\text{exp.}} = 3,12$	
Groupe d'espace :	Pbca	
Positions équivalentes :	$\pm(x,y,z)$	I V
	$\pm(1/2+x, 1/2-y, -z)$	II VI
	$\pm(-x, 1/2+y, 1/2-z)$	III VII
	$\pm(1/2-x, -y, 1/2+z)$	IV VIII
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 48,2 \text{ cm}^{-1}$	( $\lambda = 0,7107 \overset{\circ}{\text{Å}}$ )

---

Dans une étude radiocristallographique préliminaire nous avons précisé les constantes de maille, groupe d'espace, masse volumique et nombre de motifs par maille pour ce composé, nos résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

Le cristal analysé est un éclat d'une longue aiguille. La collection des intensités des différents plans de diffraction a été enregistrée à l'aide du diffractomètre automatique Nonius CAD 4 jusqu'à une valeur de  $\theta$  égale à  $30^\circ$ .

La structure a été résolue par le calcul d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle dont une solution est compatible avec un atome d'antimoine situé en position générale 8c du groupe d'espace Pbc<sub>a</sub>. En calculant des différences de Fourier successives, tous les atomes légers ont alors été positionnés. Des calculs d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes conduisent à une valeur de R égale à 0,09. Des calculs identiques où intervient l'agitation thermique anisotrope font converger la valeur de R vers 0,047 pour les 1301 réflexions indépendantes non nulles mesurées. L'ensemble des coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope est reporté dans le Tableau II. La liste des facteurs de structure est disponible au Laboratoire des Acides Minéraux. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle et Turner [14].

## DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La figure 1 sur laquelle nous avons représenté une projection de la structure sur le plan 0 0 1, permet de distinguer les entités  $\text{SbF}_3$  reliées aux atomes d'oxygène des ions nitrate par l'intermédiaire de liaisons longues Sb-O. L'ensemble forme un anion  $(\text{SbF}_3 \text{ NO}_3)_x^{x-}$  en doubles couches perpendiculaires à l'axe x. Les entités  $\text{SbF}_3$  sont situées de part et d'autre d'un plan où tous les nitrates sont rassemblés. Dans ces doubles couches, il apparaît des lacunes qui sont occupées par les molécules d'eau. Entre les doubles couches, les ions  $\text{Na}^+$  forment des plans perpendiculaires à l'axe x. Les polyèdres de coordination des ions sodium sont de forme quelconque, ils assurent, avec les liaisons hydrogène O-H...F (O de  $\text{H}_2\text{O}$ ) la cohésion de la structure. Cette structure présente un aspect très proche de celles de  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15] et de  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16], bien que n'étant pas isotype de ces deux dernières ; d'ailleurs différentes entre elles. L'ion nitrate se comporte comme un pseudo-halogénure.

Si l'on considère l'environnement de l'antimoine III, il n'est pas étonnant de retrouver une coordination 8 autour de l'atome d'antimoine comme dans les composés précédemment cités suivant la géométrie du dodécaèdre déformé.

TABLEAU II

Paramètres finaux pour  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{SbF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le facteur de température anisotrope est de la forme :  $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})]$ .

(Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses).

Atomes	<u>x/a</u>	<u>y/b</u>	<u>z/c</u>	<u><math>\beta</math>(Å<sup>2</sup>)</u>
Sb <sup>I</sup>	0,36646(3)	0,60123(4)	0,1620(1)	1,58(2)
Na <sup>I</sup>	0,4841 (2)	0,1433 (3)	0,8183(7)	2,15(9)
F(1 <sup>I</sup> )	0,4460 (3)	0,6931 (5)	0,028 (1)	2,2 (1)
F(2 <sup>I</sup> )	0,4074 (3)	0,4699 (5)	0,998 (1)	2,4 (1)
F(3 <sup>I</sup> )	0,4387 (4)	0,5519 (5)	0,402 (1)	2,7 (2)
O(1 <sup>I</sup> )	0,0886 (4)	0,6999 (6)	0,145 (1)	2,3 (2)
O(2 <sup>I</sup> )	0,2266 (5)	0,5698 (7)	0,860 (2)	3,1 (1)
O(3 <sup>I</sup> )	0,3284 (4)	0,6484 (7)	0,757 (2)	2,7 (2)
O(4 <sup>I</sup> )	0,2321 (4)	0,6853 (8)	0,558 (1)	3,1 (2)
N <sup>I</sup>	0,2614 (5)	0,6337 (7)	0,723 (2)	2,2 (2)

Atomes	<u>U<sub>11</sub></u>	<u>U<sub>22</sub></u>	<u>U<sub>33</sub></u>	<u>U<sub>12</sub></u>	<u>U<sub>13</sub></u>	<u>U<sub>23</sub></u>
Sb <sup>I</sup>	0,0085	0,0136	0,0264	-0,0005	-0,0103	0,0004
Na <sup>I</sup>	0,0138	0,0241	0,0245	-0,0044	0,0041	0,0023
F(1 <sup>I</sup> )	0,0109	0,0264	0,0307	-0,0213	0,0168	-0,0051
F(2 <sup>I</sup> )	0,0152	0,0214	0,0402	0,0154	0,0008	0,0259
F(3 <sup>I</sup> )	0,0167	0,0291	0,0284	-0,0059	-0,0183	-0,0016
O(1 <sup>I</sup> )	0,0123	0,0294	0,0273	0,0034	0,0041	0,0072
O(2 <sup>I</sup> )	0,0210	0,0278	0,0379	0,0295	-0,0169	0,0085
O(3 <sup>I</sup> )	0,0098	0,0414	0,0393	0,0084	-0,0077	-0,0134
O(4 <sup>I</sup> )	0,0178	0,0433	0,0322	0,0032	0,0059	-0,0246
N <sup>I</sup>	0,0150	0,0195	0,0289	0,0058	0,0087	-0,0038



TABLEAU III

Distances (Å) et angles (°) dans  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

(Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses).

$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(2^{\text{I}})$	1,923(6)	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	2,453(9)
$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(1^{\text{I}})$	1,945(6)	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{IV}})$	2,825(8)
$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(3^{\text{I}})$	1,972(6)	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VII}})$	3,014(8)
		$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{I}})$	3,087(8)
$\text{F}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(2^{\text{I}})$		87,3(2)	
$\text{F}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(3^{\text{I}})$		85,9(2)	
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(3^{\text{I}})$		81,2(3)	
$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{IV}})$		69,2(1)	
$\text{O}(2^{\text{IV}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$		110,7(2)	
$\text{O}(2^{\text{IV}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VII}})$		117,3(2)	
$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$		43,6(2)	
$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VII}})$		91,3(2)	
$\text{O}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VII}})$		83,8(2)	

TABLEAU IV

Distances (Å) et angles (°) dans l'entité  $\text{NO}_3$  de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(4^{\text{I}})$	1,23(1)	$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	118,7(9)
$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{I}})$	1,24(1)	$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(4^{\text{I}})$	122,7(9)
$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	1,24(1)	$\text{O}(3^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(4^{\text{I}})$	118,6(9)

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA LIAISON HYDROGENE FAIBLE O-H...X  
(X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ )

Nous avons souligné les grandes ressemblances qu'il existait dans les trois structures de type  $\text{NaSbF}_3\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ) et notamment, le rôle joué par la molécule d'eau qui, étant située dans les lacunes des doubles couches anioniques, participe à la cohésion du cristal par l'intermédiaire de

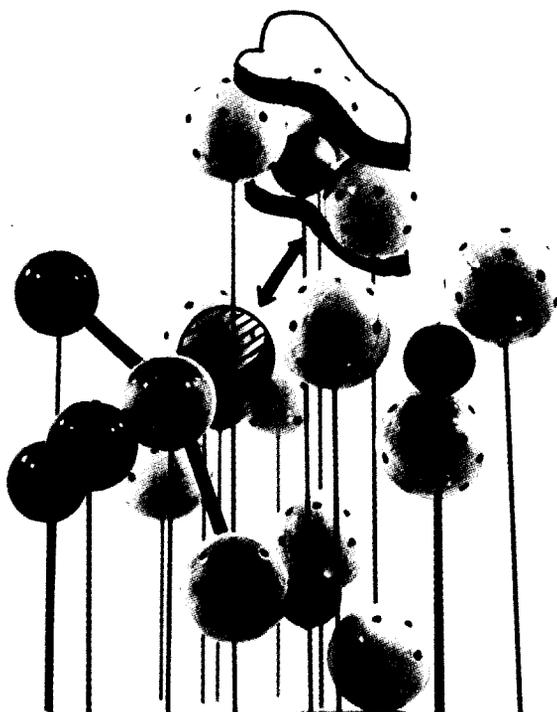


Fig. 2. Modèle moléculaire de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

liaisons hydrogène O-H...X (X = F, Cl, Br, O de  $\text{NO}_3$ ). Il nous a paru intéressant d'établir une comparaison entre les différentes liaisons hydrogène existant dans ces composés. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie de vibration infrarouge et plus précisément la méthode de deutériation partielle ou méthode des cristaux mixtes. Cette méthode a été utilisée entre autre dans la glace [19], les naphthols [20], les alcools [21]. Le spectre de vibration de l'eau coordonnée peut être modifié par :

- la présence de liaisons hydrogène,
- la force des interactions oxygène-cation,
- les interactions entre molécules d'eau dans la maille.

Ce dernier effet, ou effet de corrélation, se traduit par un éclatement des vibrations ou un élargissement par recouvrement de plusieurs bandes. Il est possible de distinguer ce phénomène de celui créé par la présence de molécules d'eau non équivalentes dans la maille, ou de molécules d'eau présentant des distances O-H très différentes, par une forte dilution des vibrateurs O-D dans les vibrateurs O-H ou inversement.

Nous avons préparé une série d'échantillons partiellement deutériés par recristallisation de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau lourde à taux variable en  $\text{D}_2\text{O}$ . Les résultats observés pour l'ensemble des composés ainsi obtenus de formule générale  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $(1-x) \text{D}_2\text{O}$ , montrent une évolution continue et donc l'examen d'un seul échantillon (nous avons choisi un échantillon fortement concentré en  $\text{D}_2\text{O}$ ) permet l'étude comparative que nous désirons effectuer. Nous avons représenté sur la figure 3 les spectres infrarouge des composés  $\text{NaSbF}_3\text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $(1-x) \text{D}_2\text{O}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) dans la région des vibrations de valence  $\nu_{\text{OH}}$  et les spectres des composés non deutériés.

Nous avons préféré utiliser la région  $\nu_{\text{OH}}$  à la région  $\nu_{\text{OD}}$  puisque les écarts de fréquence observés pour des vibreurs OH différents sont plus importants. Nous avons également représenté dans la figure 3 le spectre Raman de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la région  $\nu_{\text{OH}}$ .

Pour les trois composés, on observe deux bandes d'intensité comparables qui apparaissent à  $3516$  et  $3574 \text{ cm}^{-1}$  pour le bromure à  $3524$  et  $3580 \text{ cm}^{-1}$  pour le chlorure et à  $3530$  et  $3584 \text{ cm}^{-1}$  pour le nitrate. L'écart observé entre ces deux bandes est constant pour les trois sels et voisin de  $55 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dédoublement ne peut être attribué à l'existence de deux molécules d'eau cristallographiquement non équivalentes, l'oxygène occupant dans la maille une position générale. L'intensité relative des bandes interdit de les attribuer

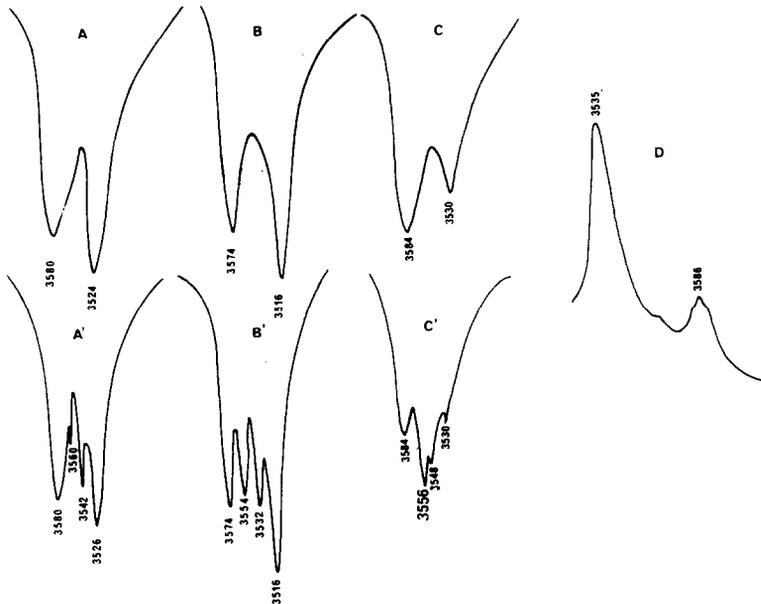


Fig. 3. Spectres I.R. de  $\text{NaSbF}_3\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaSbF}_3\text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $(1-x) \text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (A, A'),  $\text{X} = \text{Br}$  (B, B'),  $\text{X} = \text{NO}_3$  (C, C') et spectre Raman de  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) (D).

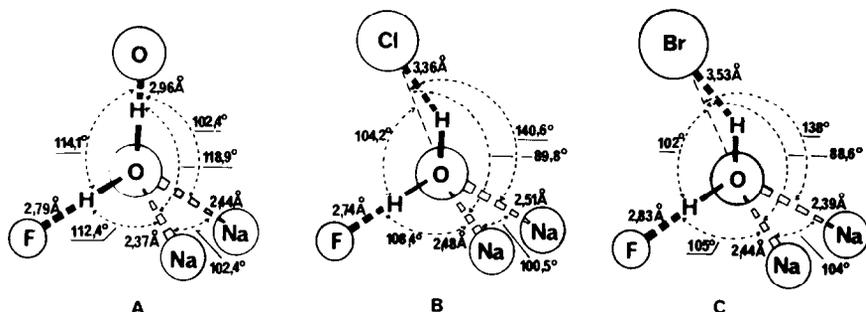


Fig. 4 Environnement de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau dans  $\text{NaSbF}_3\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A),  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B),  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C).

aux vibrations symétriques et antisymétriques de la molécule d'eau ; restent alors possibles, soit un couplage intermoléculaire dans le cristal, soit une molécule d'eau très dissymétrique.

Sur les spectres des produits deutériés, apparaissent deux bandes supplémentaires à des fréquences intermédiaires de celles citées ci-dessus. L'effet de dilution interdisant les couplages intermoléculaires, les deux bandes observées sur les produits mixtes correspondent à la vibration d'une molécule d'eau présentant deux liaisons O-H différentes. Ces différences peuvent être attribuées à des liaisons hydrogène de forces inégales.

La somme des renseignements que nous venons d'accumuler tant dans la résolution structurale que dans cette étude infrarouge nous conduit à émettre une hypothèse sur la position des atomes d'hydrogène dans la maille. L'atome d'oxygène de la molécule d'eau entre dans la sphère de coordination de deux atomes de sodium dans les trois structures et l'angle Na-O-Na' est très proche d'un angle tétraédrique; de plus, il existe toujours une liaison O-F dont la distance est inférieure à celles des autres. Il apparaît donc vraisemblable qu'un des atomes d'hydrogène est situé en direction de cet atome de fluor. Trois des directions du tétraèdre  $\text{OH}_2\text{E}_2$  étant fixées, la quatrième est alors imposée. Nous avons schématisé sur la figure 4 l'environnement des atomes d'oxygène dans les trois structures.

On remarque que la quatrième direction est grossièrement celle de l'halogène ou très précisément celle du nitrate. A la valeur des angles observés, on peut conclure que les liaisons O-H...Br et O-H...Cl sont des liaisons hydrogène angulaires la liaison O-H...O dans le nitrate étant par contre linéaire.

Il est raisonnable de penser que la liaison O-H...F est celle dont la vibration de valence apparaît à plus basse fréquence, le fluor étant le plus électronégatif dans la série : fluor-nitrate-chlore-brome.

A l'examen de la figure 3, on peut suivre l'évolution des fréquences pour les vibrations pures. On remarque que dans le composé bromé il y a une différence de  $22 \text{ cm}^{-1}$  qui devient égale à  $18 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé chloré pour être réduite à  $8 \text{ cm}^{-1}$  dans le nitrate. Ceci nous permet d'établir un embryon de classification pour les liaisons hydrogène faibles O-H...X (X = F, NO<sub>3</sub>, Cl, Br), NO<sub>3</sub> se comportant comme un pseudo-halogène dont l'électronégativité globale est très proche de celle d'un ion fluorure et très nettement supérieure au chlorure et au bromure.

Un dernier problème reste à résoudre pour l'attribution des bandes et raies observées correspondant aux vibrations  $\nu_{\text{OH}}$ . Nous venons de voir que les deux bandes infrarouge à  $3530$  et  $3584 \text{ cm}^{-1}$  pouvaient être attribuées à un couplage intermoléculaire. Sur le spectre Raman, les deux raies qui apparaissent à  $3535$  et  $3586 \text{ cm}^{-1}$  présentent des intensités inverses aux bandes infrarouge. Deux hypothèses d'attribution peuvent alors être envisagées : soit les deux bandes infrarouge observées correspondent aux vibrations de valence antisymétriques s'effectuant en opposition de phase dans le cristal, les deux raies Raman étant alors une image de la vibration de valence symétrique s'effectuant de la même manière ; soit, si c'est le facteur phase ou opposition de phase qui est prépondérant, la raie Raman à  $3586 \text{ cm}^{-1}$  doit être attribuée à la vibration de valence antisymétrique s'effectuant en phase et celle à  $3535 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration de valence symétrique s'effectuant en phase. Il n'est pas possible de trancher avec certitude entre ces deux hypothèses bien que la première paraisse plus séduisante. L'analyse vibrationnelle exhaustive de ce composé dans la région des vibrations NO et SbF sera faite ultérieurement dans une étude rassemblant tous les composés MnO<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>.

#### REFERENCES

- 1 R.L. Davidovich, L.A. Zemukhova, L.V. Samarets et V.I. Kastin, *Koord. Khim.* 5(7), 1979, 1014.
- 2 M. Bourgault, Thèse Spécialité, Montpellier 1980.
- 3 A.A. Udovenko, L.M. Volkova et R.L. Davidovich, *Koord. Khim.* 5(11), 1979, 1706.
- 4 A.A. Udovenko, N.I. Sigula, L.M. Volkova et R.L. Davidovich, *Koord. Khim.* 5(11), 1979, 1711.

- 5 M. Bourgault, B. Ducourant, D. Mascherpa-Corral et R. Fourcade, *J. of Fluorine Chem.* (à paraître).
- 6 M. Bourgault, R. Fourcade, B. Ducourant et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miné.* 16, 1979, 151.
- 7 M. Bourgault, R. Fourcade et G. Mascherpa, *J. Solid State Chem.* 37(1), 1981
- 8 P. Escande, D. Tichit, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Ann. Chim. Fr.* 3, 1978, 117.
- 9 R. Fourcade, P. Escande, B. Ducourant et G. Mascherpa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 46, 1980.
- 10 D. Coudreau-Ducourant, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (à paraître).
- 11 B. Bonnet, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miné.* 17, 1980, 88.
- 12 M. Bourgault, B. Ducourant, B. Bonnet et R. Fourcade, *J. Solid State Chem.* 36(3), 1981.
- 13 R. Hulme et J.T. Szymanski, *Acta Cryst.* A25, 1969, 753.
- 14 P.A. Doyle et P.S. Turner, *Acta Cryst.* A24, 1968, 390.
- 15 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miné.* 13, 1976, 433.
- 16 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Acta Cryst.* B33, 1977, 3693.
- 17 R. Fourcade, Thèse Montpellier, 1975.
- 18 J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Aström, *J. Solid State Chem.* 13, 1975, 142.
- 19 J.E. Bertie et E. Whalley, *J. Chem. Phys.* 40, 1964, 1646.
- 20 N. Le Calve-Claverie, Thèse Bordeaux 1965.
- 21 R.J. Jakobson, J.W. Barash et Y. Mikawa, *J. Mol. Struct.* 1, 1968, 309.