

Cristallochimie de $\text{Tl}_6^{\text{III}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{12}$ et $\text{Tl}_6^{\text{I}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6E_6$: un exemple original de l'activité stéréochimique de la paire électronique $6s^2(E)$ du thallium(I)

BERNARD FRIT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (LA 320), UER des Sciences,
123, rue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France*

GEORGES ROULT

*CENG, CEA-DRF/Diffraction Neutronique,
85X, 38041 Grenoble Cedex, France*

ET JEAN GALY*

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,
205 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France*

Received January 25, 1983

Both crystal structures of $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$ and $\text{Tl}_6\text{TeO}_6E_6$ compounds have been determined, the former by X-ray single crystal techniques, the latter by powder neutron diffraction techniques. They crystallize in the trigonal system, space group $R\bar{3}$; the corresponding hexagonal cell parameters are $a = 9.645(2) \text{ \AA}$, $c = 9.421(2) \text{ \AA}$, and $a = 9.5722(3) \text{ \AA}$, $c = 9.3494(4) \text{ \AA}$, respectively, with $Z = 3$. In both compounds tellurium(VI) is octahedrally coordinated to oxygen atoms with Te-O distances of 1.936 \AA for the Tl(III)-containing compound, i.e., $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$, and 1.946 \AA for Tl_6TeO_6 (Tl(I)). Tl(III) is surrounded by seven oxygen atoms sitting at the summits of a distorted monocapped trigonal prism. Tl(I) is linked to three oxygen atoms, forming a distorted TlO_3 pyramid. The lone pairs brought by Tl(I) are in the positions precedingly occupied by oxygen atoms in the crystal structure of $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$. This is an outstanding example of the crystallochemical role of the lone pairs E which act like oxygen atoms, making $\text{Tl}_6^{\text{I}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6E_6$ isostructural with $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{12}$. Structural relationships with fluorite type network are discussed.

Introduction

R. Pressigout et B. Frit ont récemment réalisé, par action à 550°C , sous courant d'oxygène du dioxyde TeO_2 sur le sesquioxyde Tl_2O_3 , la synthèse d'un tellurate de thallium inédit, $\text{Tl}_6^{\text{I}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{12}$ (1). Ce so-

lide, de couleur noire, se décompose sous atmosphère d'azote à partir de 600°C en donnant naissance par perte d'oxygène à une nouvelle phase solide Tl_6TeO_6 (2). Cette dernière, de couleur orangée, s'oxyde sous atmosphère d'oxygène dès 350°C , en reformant le tellurate $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$.

Les caractéristiques cristallographiques de ces deux phases solides, obtenues à par-

* To whom correspondence should be addressed.

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À
 Tl_6TeO_{12} ET Tl_6TeO_6

	Tl_6TeO_{12}	Tl_6TeO_6
Système cristallin	Rhomboédrique	Rhomboédrique
Groupe spatial	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Paramètres cristallins		
maille hexagonale	$a = 9,645(2) \text{ \AA}$ $c = 9,421(2) \text{ \AA}$	$a = 9,5722(3) \text{ \AA}$ $c = 9,3494(4) \text{ \AA}$
Z	3	3
maille rhomboédrique	$a = 6,393 \text{ \AA}$ $\alpha = 97,26^\circ$	$a = 6,345 \text{ \AA}$ $\alpha = 97,94^\circ$
sous-réseau cristallin	$a = 5,252 \text{ \AA}$ $\alpha = 87,92^\circ$	$a = 5,212 \text{ \AA}$ $\alpha = 87,92^\circ$
$\rho \text{ exp (g/cm}^3\text{)}$	$10,01 \pm 0,09$	$9,66 \pm 0,09$
$\rho X \text{ (g/cm}^3\text{)}$	10,12	9,73
V	759 \AA^3	742 \AA^3

tir de diagrammes X de poudre et de monocristal, sont données dans le Tableau I. Elles présentent de très grandes analogies et permettent d'envisager l'isotypie de ces deux structures.

Une telle isotypie peut au premier abord paraître étrange, compte tenu de la grande différence des formules chimiques et, par conséquent, du nombre d'atomes d'oxygène à insérer dans la maille; elle peut pourtant s'expliquer à la lumière de quelques considérations cristallographiques relatives au comportement particulier de certains éléments tels que Tl(I), Pb(II), Sb(III), Bi(III), Te(IV), I(V). . . .

Andersson et Aström (3), Galy (4), puis Galy *et al.* (5) ont en effet montré que, dans de nombreux composés oxygénés, fluorés ou oxyfluorés, ces éléments manifestaient une activité stéréochimique très importante de leur paire non liée ns^2 (paire que nous symboliserons structuralement par la lettre E). Le doublet non engagé peut même très souvent être géométriquement localisé, s'intégrant à la manière d'un anion O^{2-} dans les réseaux anioniques compacts ou semi-compacts. Dans cette optique, en attribuant à chaque paire E le rôle d'un anion, le composé Tl_6TeO_6 peut être structuralement formulé $Tl_6TeO_6E_6$.

Pour vérifier la validité de ces hypothèses, mais également pour préciser dans le cas de Tl_6TeO_6 les degrés d'oxydation des divers atomes métalliques (deux cas extrêmes, $Tl_5^{II}Tl^{III}Te^{IV}O_6$ et $Tl_6^{II}Te^{VI}O_6$ le plus probable, mais également tous les cas intermédiaires peuvent également être envisagés a priori), une étude structurale approfondie des deux phases, permettant la localisation précise des anions dans la maille, s'imposait. Nous l'avons donc entreprise et le présent mémoire en décrit les principaux résultats.

Structure cristalline de Tl_6TeO_{12}

Détermination de la structure

Le cristal choisi était un parallélépipède assez régulier, bien formé (distance moyenne interfaces env. 0,07 mm) limité par les six faces du rhomboèdre primitif notées (1 0 1), ($\bar{1}$ 0 1), (1 1 1), ($\bar{1}$ 1 1), (0 1 1), et (0 1 $\bar{1}$) dans le repère hexagonal.

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 4 (Tableau II). Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et, compte tenu de la valeur élevée du coefficient d'absorption ($\mu_{MoK\alpha} = 941 \text{ cm}^{-1}$), des phénomènes d'absorption (absorption maximum = 0,011, absorption minimum = 0,067, absorption moyenne = 0,0375).

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur Iris 80, à l'aide de programmes Shelx 76 dans le cadre du groupe spatial $R\bar{3}$ (6). Les facteurs de diffusion atomique, utilisés sous forme analytique, étaient ceux portés dans les "International Tables for X-ray Crystallography" (7). Ils ont été corrigés de la dispersion anormale.

Le déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes lourds Tl et Te. Les coordonnées des atomes d'oxygène ont été alors déterminées par examen de la fonc-

TABLEAU II
CONDITIONS DE MESURE ET D'AFFINEMENT POUR
L'ÉTUDE STRUCTURALE DE $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$

Conditions d'enregistrement	
Température: 20°C	
Radiation: $\text{MoK}\alpha$	
Monochromateur: lame de graphite orientée	
Distance cristal-détecteur: 207 mm	
Ouverture de la fenêtre du détecteur: 4×4 mm	
Angle de take-off: 4°	
Mode de balayage: $\theta-2\theta$	
Angle de Bragg maximum: 40°	
Amplitude de balayage sur omega: $(0,85 + 0,35 \text{tg}\theta)^\circ$	
Vitesse de balayage: 10°min^{-1}	
Contrôle d'intensité: toutes les 7 200 s	
Contrôle d'orientation: toutes les 200 taches	
Conditions d'affinement	
Nombre de réflexions pour l'affinement des paramètres de maille: 25	
Réflexions enregistrées: 819	
Réflexions utilisées ($I > \sigma(I)$) = 768	
Paramètres affinés: 30	
$R = \Sigma kF_o - F_c / \Sigma kF_o = 0,050$	
$R_w = [\Sigma (kF_o - F_c)^2 / w k^2 F_o^2]^{1/2} = 0,052$	

tion de Fourier "différence." Après plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées de position et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de l'ensem-

ble des atomes, le coefficient R classique converge vers la valeur $R = 0,050$. Les variations observées pour les différents paramètres sont alors au maximum égales au centième de l'écart type correspondant et la synthèse de Fourier "différence" se révèle parfaitement monotone.

Le Tableau III rassemble les coordonnées réduites ainsi que les facteurs d'agitation thermique de l'ensemble des atomes.

Description et relations avec la structure fluorine

La projection sur le plan (001) de la structure de $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$ est représentée à la Fig. 1.

Chaque atome de tellure est lié de manière identique à six atomes d'oxygène constituant un octaèdre assez peu déformé (Tableau IV). La distance Te-O observée (1,936 Å) est en parfait accord avec celle obtenue en additionnant les rayons selon Shannon (8) des ions Te^{6+} en coordination 6 (0,56 Å) et O^{2-} en coordination 4 (1,38 Å).

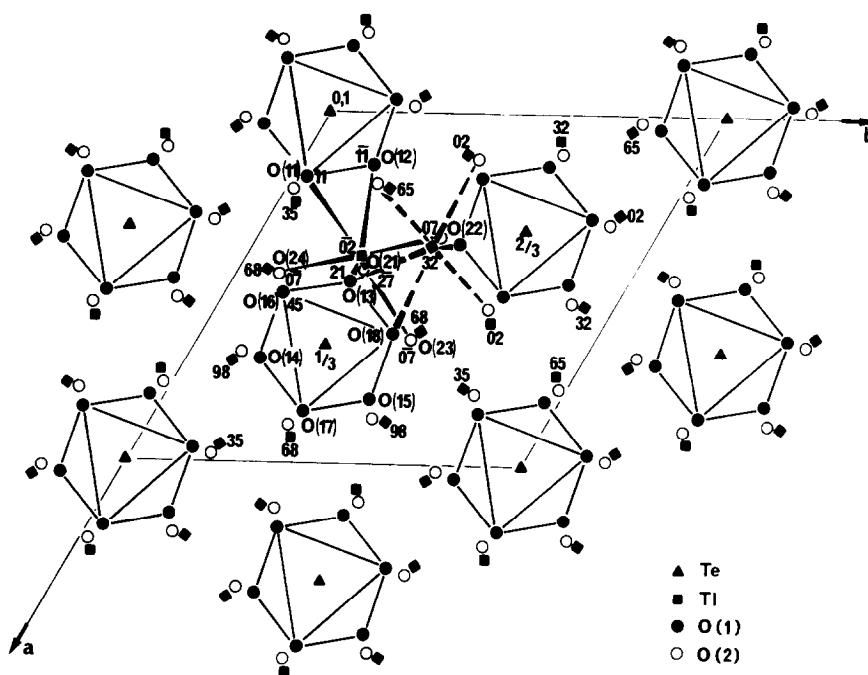
Le thallium est entouré de manière beaucoup plus irrégulière par sept atomes d'oxygène formant un prisme trigonal monocapé fortement distordu (Fig. 2). Un tel environnement, bien que parfaitement inté-

TABLEAU III
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ET ISOTROPE ÉQUIVALENTS
POUR $\text{Tl}_6\text{TeO}_{12}$ (ÉCARTS TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Atomes	Position	x	y	z				
Tl	18f	0,1202(1)	0,4101(1)	0,0161(1)				
Te	3a	0	0	0				
O(1)	18f	0,1829(19)	0,0372(18)	0,1133(15)				
O(2)	18f	0,1322(17)	0,4422(16)	0,2667(15)				
		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Tl	18f	30(2)	62(3)	51(2)	2(2)	-5(2)	25(2)	0,31(2)
Te	3a	21(6)	21(6)	28(9)	0	0	0	0,16(5)
O(1)	18f	120(57)	93(56)	40(46)	-11(38)	-32(41)	61(48)	0,51(2)
O(2)	18f	81(52)	62(48)	61(47)	9(36)	33(38)	63(44)	0,37(2)

Le facteur de température est donné par l'expression $\exp -2\pi^2(U_{11}h^2 \cdot a^{*2} + U_{22}k^2 \cdot b^{*2} + U_{33}l^2 \cdot c^{*2} + 2U_{12}hk \cdot a^* \cdot b^* + 2U_{13}hla^* \cdot c^* + 2U_{23}kl \cdot b^* \cdot c^*)$.

Les valeurs de U sont multipliées par 10^4 .


 FIG. 1. Projection sur le plan (0 0 1) hexagonal de la structure de Tl_6TeO_{12} .

gré dans le vaste éventail des coordinences manifestées par le Tl(III)—coordinence variant de 12 comme dans $TlFeO_3$ ou $TlCrO_3$ (9) à 4, comme dans Li_5TlO_4 (10)—

constitue néanmoins à notre connaissance le premier exemple de coordinence 7 pour cet élément.

Les cations étant disposés aux noeuds d'un réseau cubique à faces centrées quasi parfait, chaque octaèdre TeO_6 est lié à douze polyèdres TlO_7 (Figs. 1 et 4b):

6 (3 dessus et 3 dessous) par un sommet tel que O(13),

6 au même niveau par une arête telle que O(13)—O(18).

En fait, cette structure est analogue à celles des phases isotypes Y_6UO_{12} (11), $Zr_3Sc_4O_{12}$ (12), et Pr_7O_{12} (13) qui peuvent être décrites, d'une manière certes formelle mais néanmoins fort utile (14), comme dérivant de la fluorine par la création ordonnée le long d'une seule rangée [1 1 1] de lacunes dans le sous-réseau anionique.

La comparaison des Figs. 1 et 3 représentant les projections respectives, le long d'un axe ternaire, des structures de Tl_6TeO_{12} et de la fluorine (dans ce dernier

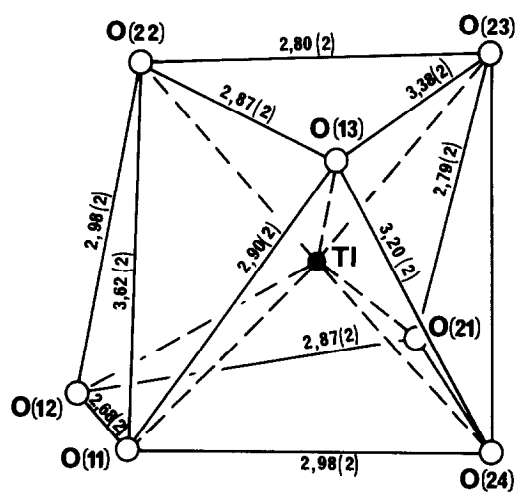

 FIG. 2. Environnement oxygéné du thallium dans la structure Tl_6TeO_{12} .

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES (EN Å) ET ANGLES DE
LIAISONS (DEGRÉS) DANS LES POLYÈDRES DE
COORDINATION DU THALLIUM(III) ET (I) ET DU
TELLURE(VI) DANS LES COMPOSÉS Tl_6TeO_{12} ET
 Tl_6TeO_6

	$Tl_6TeO_{12}^a$	$Tl_6TeO_6^b$
$6 \times Te-O(1)$	1,936(15) Å	1,946(4) Å
Tl-O(11)	2,624(17)	2,855(5)
Tl-O(12)	2,403(17)	2,458(5)
Tl-O(13)	2,327(17)	2,112(5)
Tl-O(21)	2,376(16)	
Tl-O(22)	2,148(16)	
Tl-O(23)	2,355(16)	
Tl-O(24)	2,120(16)	
$\langle Tl-O \rangle$	2,336	2,475
O(11)-O(13)	2,902(23)	3,297(5)
O(13)-O(16)	2,677(23)	2,741(5)
O(13)-O(15)	2,797(23)	2,764(5)
O(13)-Te-O(17)	180,00(77)°	180,00(18)°
O(13)-Te-O(18)	87,48(69)	89,53(16)
O(13)-Te-O(15)	92,52(70)	90,47(16)
O(11)-Tl-O(13)	71,48(53)	81,71(15)
O(11)-Tl-O(12)	64,16(54)	61,58(13)
O(12)-Tl-O(13)	128,34(62)	131,24(17)
O(11)-Tl-O(21)	123,47(59)	
O(11)-Tl-O(24)	77,10(58)	
O(11)-Tl-O(23)	163,77(62)	
O(11)-Tl-O(22)	98,37(61)	
O(12)-Tl-O(21)	73,95(55)	
O(12)-Tl-O(22)	81,70(60)	
O(12)-Tl-O(23)	129,05(61)	
O(12)-Tl-O(24)	102,18(63)	
O(13)-Tl-O(21)	157,22(63)	
O(13)-Tl-O(22)	79,82(60)	
O(13)-Tl-O(23)	92,36(58)	
O(13)-Tl-O(24)	92,09(62)	
O(21)-Tl-O(22)	111,67(64)	
O(21)-Tl-O(23)	72,36(56)	
O(21)-Tl-O(24)	76,57(60)	
O(22)-Tl-O(23)	76,65(58)	
O(22)-Tl-O(24)	171,70(71)	
O(23)-Tl-O(24)	105,78(64)	

^a Diffraction X sur monocristal.

^b Diffraction neutronique sur poudre.

cas, seuls les cations sont représentés, les anions occupant des positions à l'aplomb et à $\pm c_H/4$ de chaque cation) permet effectivement de constater que, dans Tl_6TeO_{12} , tous les anions situés le long des axes ternaires

(positions marquées par un triangle sur la projection de la Fig. 3) sont absents. Un septième des cations, ceux situés sur les axes ternaires (les atomes de tellure en l'occurrence) sont donc hexacoordonnés (deux lacunes dans le cube de coordination) alors que les atomes restants proches voisins ont la coordinence 7 (une lacune dans le cube de coordination). La Figure 4b représente l'entité Tl_6TeO_{12} constituée par les sept polyèdres correspondants. Bien entendu, les polyèdres TeO_6 et TlO_7 sont beaucoup plus réguliers et symétriques que ceux engendrés par le simple enlèvement de deux ou un atome d'oxygène, respectivement, le long d'une diagonale ou sur un sommet du cube. Cependant, le réarrangement anionique autour des lacunes, illustré par les flèches de la Fig. 4a, et qui conduit du groupe $M_7O_{12}\square_2$ au groupement polyédrique Tl_6TeO_{12} de la Fig. 4b n'entraîne qu'un changement minime de la symétrie et des dimensions du sous-réseau fluorine (Cf. les valeurs du Tableau I).

Structure cristalline de Tl_6TeO_6

Détermination de la structure

Faute de monocristaux de qualité suffisante, l'étude structurale approfondie a dû être effectuée sur un échantillon polycristallin.

De manière à optimiser aussi bien qualitativement que quantitativement les informations susceptibles d'être fournies par ce type d'échantillon, nous avons choisi la diffraction neutronique et plus particulièrement la technique du temps de vol.

Les mesures ont été effectuées sur le réacteur Mélusine du CEN de Grenoble à l'aide d'un spectromètre à temps de vol muni d'un obturateur statistique. Le principe d'application de cette technique a été antérieurement décrit par Roullet et Buevoz (15-16). Le spectre enregistré par un analyseur multicanaux, pour un angle de détec-

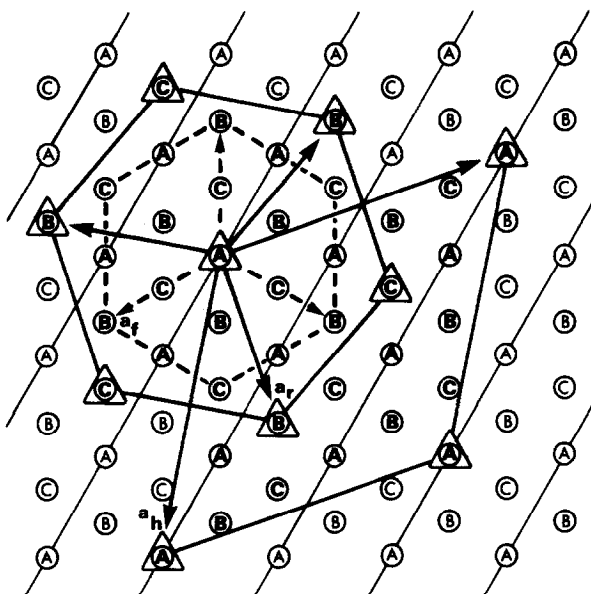


FIG. 3. Projection des positions cationiques parallèlement à l'axe ternaire dans la structure fluorine (les cations notés A, B, C sont, respectivement, en cote $z_{11} = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$).

tion fixe et égal à 90° , a été dépouillé et exploité à l'aide d'un programme d'analyse de profil portant sur l'ensemble des raies de diffractions (17–18). La région du spectre explorée ($0,673 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 4,072 \text{ \AA}$) com-

prenait 299 raies. Les longueurs de diffusion utilisées étaient $b_{Tl} = 0,89 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{Te} = b_0 = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$. Les paramètres relatifs au bruit de fond et à la dimension de la maille cristalline, le facteur d'échelle, les

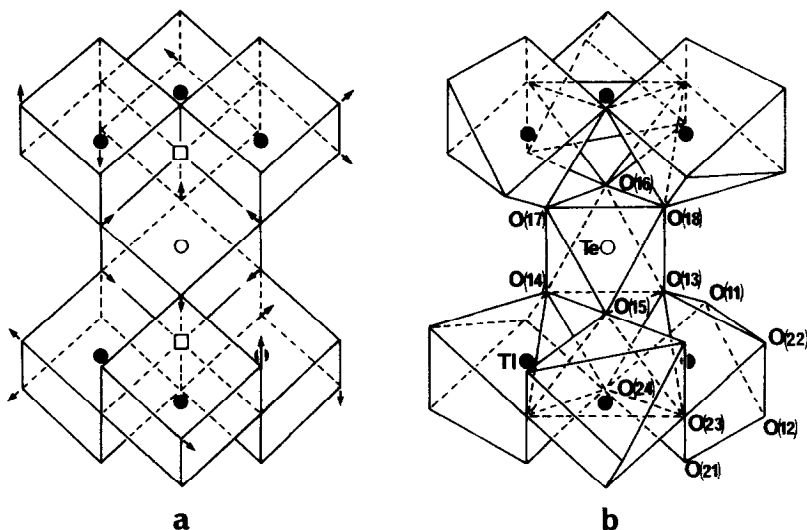


FIG. 4. Transformation des entités $M_7O_{12}\square_2$ de la structure fluorine lacunaire en anions (a), en groupement polyédrique Tl_6TeO_{12} (b).

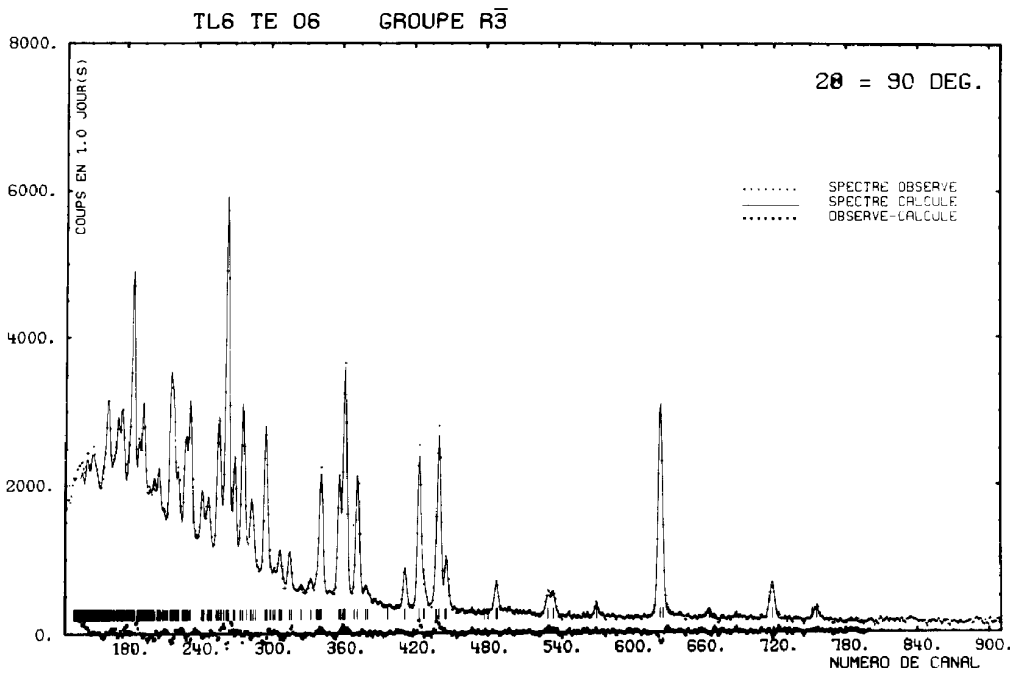


FIG. 5. Spectres de diffraction neutronique expérimental et théorique pour TL_6TeO_6 .

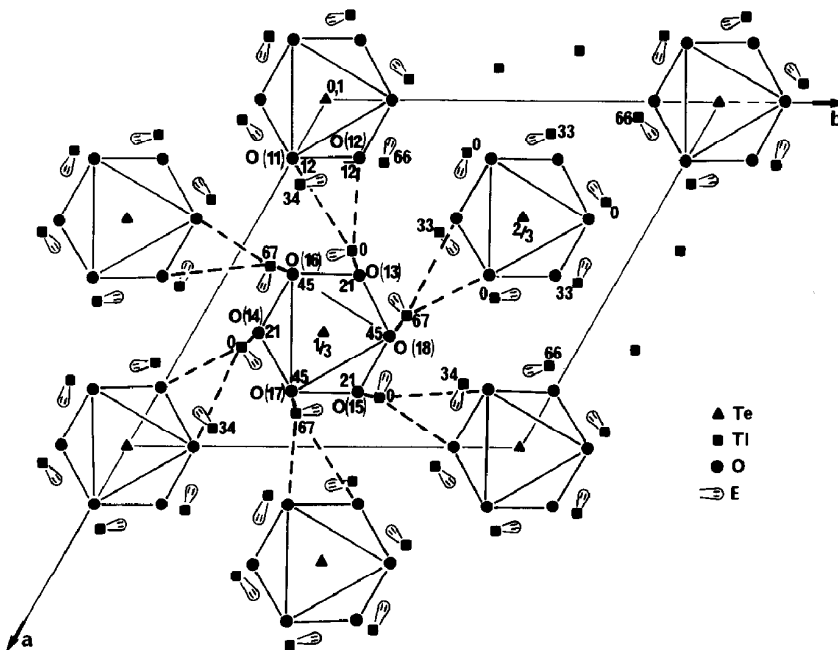


FIG. 6. Projection sur le plan (0 0 1) hexagonal de la structure de TL_6TeO_6 .

TABLEAU V
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION
THERMIQUE ISOTROPE DES DIFFÉRENTS ATOMES DE
 Tl_6TeO_6

Atomes	Position	x	y	z	B (\AA^2)
Tl	18f	0,14865(41)	0,43137(34)	0,00300(22)	1,96(3)
Te	3a	0	0	0	1,20(17)
O	18f	0,16724(39)	0,00103(40)	0,11924(37)	1,77(4)

coordonnées de positions atomiques, et enfin les coefficients d'agitation thermique isotrope ont été successivement affinés. La validité de l'affinement et, par conséquent, du modèle de structure proposé est représentée par un facteur de confiance $R_{\text{profil}} = \sum_i |y_i - y(\lambda_i)| / \sum_i y_i$ où y_i désigne la valeur observée au canal i et $y(\lambda_i)$ la valeur calculée pour ce même canal de la fonction d'ajustage.

Les calculs ont été conduits dans le cadre du groupe $R\bar{3}$ en prenant pour modèle de départ la structure de Tl_6TeO_{12} privée de la moitié de ses atomes d'oxygène, en l'occurrence les atomes O(2). L'affinement converge parfaitement bien, le coefficient R final étant particulièrement satisfaisant:

$$R_{\text{profil}} = 0,037.$$

Les paramètres obtenus sont reportés dans le Tableau V, les spectres observés et calculés étant représentés à la Fig. 5.

Description de la structure et relation avec celle de Tl_6TeO_{12}

La projection de la structure de Tl_6TeO_6 sur le plan (001) est représentée à la Fig. 6.

On peut voir que la disparition des atomes O(2) de la structure Tl_6TeO_{12} n'affecte quasiment pas l'environnement octaédrique des atomes de tellure constitué uniquement d'atomes O(1) et beaucoup plus proche de la perfection (Tableau IV) que dans Tl_6TeO_{12} . La valeur unique et quasiment inchangée (1,946 \AA) des distances Te-O montre sans ambiguïté que, comme nous le supposons, la totalité du tellure se trouve au

degré d'oxydation +VI, et par conséquent la totalité du thallium au degré +I.

Avec le changement de degré d'oxydation (III \rightarrow I) et la disparition correspondante des atomes O(2), l'environnement du thallium se trouve considérablement modifié. Quatre des sept atomes d'oxygène du polyèdre TlO_7 ont disparu et le thallium n'est plus lié qu'à trois atomes d'oxygène, de manière fort irrégulière et anisotrope (Tableau IV). Notons toutefois qu'un tel groupement pyramidal TlO_3 , quoique généralement plus régulier, est assez fréquent dans les composés oxygénés du thallium(I) (19-20).

L'irrégularité de cet environnement, et surtout la valeur particulièrement faible de la distance $Tl-O(13) = 2,11 \text{ \AA}$ (distance $Tl-O$ la plus courte signalée jusqu'ici = 2,38 \AA dans Tl_4O_3 (21)) ne sont cependant qu'une conséquence directe d'une activité stéréochimique, dans ce cas particulièrement importante, des paires $6s^2$ de chaque atome de thallium.

La localisation des sphères d'influence de ces dernières à l'emplacement approximatif des atomes O(2) de la structure Tl_6TeO_{12} et de la manière indiquée globale-

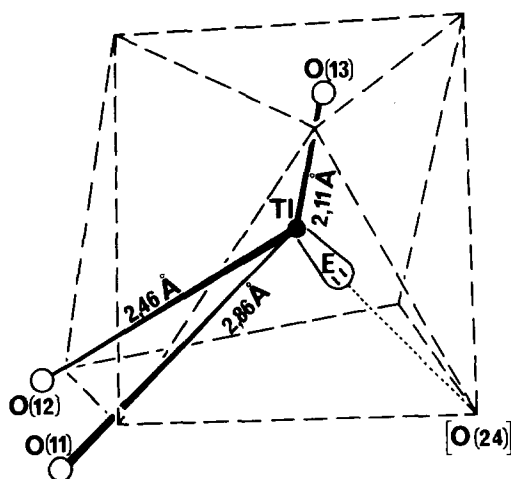


FIG. 7. Filiation du polyèdre TlO_3E de Tl_6TeO_6 avec le polyèdre $Tl^{III}O_7$ de Tl_6TeO_{12} .

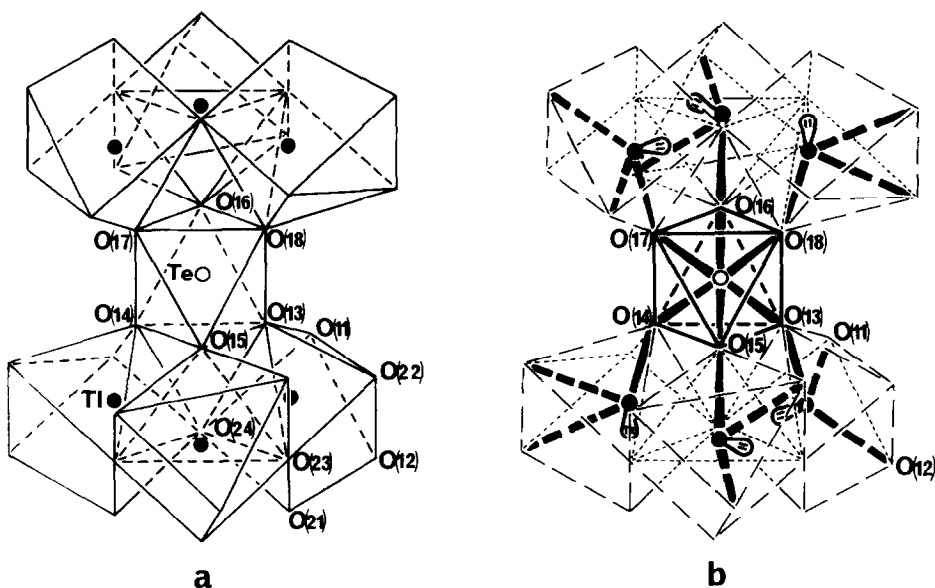


FIG. 8. Transformation du groupement polyédrique Ti_6TeO_{12} (a), en groupement $Ti_6TeO_6E_6$ par substitution des paires E aux atomes O(2) (b).

ment à la Fig. 6, c'est-à-dire en orientant le maximum de densité électronique vers le sommet O(24) du polyèdre de la Fig. 2, conduit à une répartition locale des atomes d'oxygène et des paires E représentée à la Fig. 7, en parfait accord avec les distances et angles observés (Tableau IV).

La Figure 8 illustre la transformation du groupement polyédrique Ti_6TeO_{12} en l'unité structurale $Ti_6TeO_6E_6$ à laquelle le renforcement des six liaisons particulièrement courtes Ti-O(13), Ti-O(14), Ti-O(15), Ti-O(16), Ti-O(17), et Ti-O(18), donne un caractère partiellement "moléculaire" que n'infirmait absolument pas la sublimation totale dès 650°C du solide d'une part, la fragilité et la friabilité particulièrement élevées des cristaux d'autre part.

References

1. R. PRESSIGOUT ET B. FRIT, *Rev. Chim. Miner.* **14**, 300 (1977).
2. B. FRIT ET R. PRESSIGOUT, *C.R. Acad. Sci. Fr.* **C288**, 73 (1979).
3. S. ANDERSSON ET A. ASTRÖM, NBS Special Publication 364, *Solid State Chemistry*, p. 3, Proceedings of the 5th Material Research Symposium (1972).
4. J. GALY, NBS Special Publication 364, *Solid State Chemistry*, p. 29, Proceedings of the 5th Material Research Symposium (1972).
5. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
6. G. M. SHELDRIK, Shel X 76, Programme pour la détermination des structures cristallines, Université de Cambridge (1976).
7. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 99, 149, Kynoch Press, Birmingham England (1968).
8. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
9. R. D. SHANNON, *Inorg. Chem.* **6**, 1474 (1967).
10. R. HOPPE ET P. PANEK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 129 (1971).
11. S. F. BARTRAM, *Inorg. Chem.* **5**, 749 (1966).
12. M. R. THORNER, D. J. M. BEVAN, ET J. GRAMHAM, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 1183 (1968).
13. R. B. VON DREELE, L. EYRING, A. L. BOWMAN, ET J. C. YARNELL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 971 (1975).
14. D. J. M. BEVAN, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol. 4, pp. 521-540 (1973).
15. G. ROULT ET J. L. BUEVOZ, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581 (1977).

16. J. L. BUEVOZ ET G. ROULT, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591 (1977).
17. D. L. DECKER, R. A. BEYERLEIN, G. ROULT, ET T. G. WORLTON, *Phys. Rev.* **B10**, 3584 (1974).
18. T. J. WORLTON, J. D. JORGENSEN, ET D. L. BEYERLEIN, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 331 (1976).
19. R. MARCHAND, Thèse de Doctorat ès Sciences, Nantes (1977).
20. A. VERBAERE, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **23**, 383 (1978).
21. R. MARCHAND ET M. TOURNOUX, *C.R. Acad. Sci.* **C277**, 863 (1973).