

Synthèse et structure cristalline de $K_3Nb_6VO_{19}$

Amor Haddad¹

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

et

Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Received November 7, 1995; in revised form April 1, 1996; accepted April 2, 1996

$K_3Nb_6VO_{19}$, $M_r = 1029.67$, crystallizes in the hexagonal crystal system, space group $P-62m$ and $Z = 4$. The lattice parameters are $a = 9.114(1)$ Å and $c = 24.044(6)$ Å; $V = 1729.6(5)$ Å³; $D_x = 3.954$ Mg·m⁻³. The crystal structure was refined from 601 independent reflections. The final R index and weighted R_w index are 0.0311 and 0.0638, respectively. $K_3Nb_6VO_{19}$ is constituted by chains of NbO_6 octahedra, parallel to the c axis, linked together by pooling corners with VO_4 tetrahedra and NbO_6 octahedra, to form a three-dimensional framework having interconnected tunnels, parallel to the a axis, where the potassium ions are located. This structure is similar to that of $Ba_6Nb_{14}Si_4O_{47}(13)$. © 1996 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

L'exploration des systèmes $A_2O-V_n^2O_n-M_2O_5$ ($A =$ alcalin; $n = 3,4,5$; $M = P, As, Sb, Nb$) nous a précédemment permis la synthèse de $NaVOAsO_4$ (1), $Na_3V_3P_2O_{13}$ (2), et $(Na_{1.08}V_{0.43}Sb_{0.14}^{III})(Sb_2O_6)O_{0.48}$ (3). Les charpentes covalentes de ces composés sont tridimensionnelles et possèdent des cavités communicantes ou des tunnels entrecroisés où logent les ions sodium.

Le but de notre étude étant la préparation de composés à structures ouvertes, pouvant être échangeurs ou conducteurs ioniques, nous avons remplacé le sodium par le potassium. La taille plus importante de celui-ci pourrait avoir pour conséquence l'abaissement de la dimensionnalité de la structure, ce qui favoriserait notamment la mobilité du cation (4).

Dans ce travail, nous décrivons la synthèse et la structure cristalline de $K_3Nb_6VO_{19}$. C'est le premier composé mis en évidence dans le système $K_2O-V_2O_5-Nb_2O_5$, ce dernier n'ayant fait l'objet, à notre connaissance d'aucune étude antérieure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons essayé de préparer $K_3Nb_3V_2O_{14}$, par analogie avec les composés $A_3Sb_3M_2O_{14}$ ($A = Na, K$; $M = P, As$) (5–8). A cet effet, un mélange stoechiométrique de KNO_3 , Nb_2O_5 , et NH_4VO_3 est finement broyé et préchauffé à 300°C pendant une nuit. La température est ensuite portée à 900°C pendant quatre jours.

Après refroidissement, il apparaît dans le mélange des cristaux sous forme de plaquettes hexagonales de taille variable.

L'analyse chimique qualitative de ces cristaux, effectuée sur un microscope électronique à balayage, confirme la présence d'atomes de potassium, de niobium et de vanadium.

Les conditions de la collecte ainsi que les constantes radiocristallographiques relatives à $K_3Nb_6VO_{19}$ sont consignées au tableau 1. La collecte est effectuée en mode FLAT. Cette option est prévue dans le logiciel de pilotage du CAD4, pour les cristaux en forme de plaquette. Elle permet, après avoir indexé les faces du cristal, de mesurer les intensités diffractées en utilisant une orientation azimutale pour laquelle l'absorption est minimale. Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées par le programme MOLEN (9).

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

La structure a été déterminée sur un ordinateur αXT Digital DEC 3000. La principale difficulté de la résolution a été le choix du bon groupe d'espace parmi les cinq possibles, n'ayant aucune condition d'extinction: $P622$, $P-6m2$, $P-62m$, $P6mm$, et $P6/mmm$. Le calcul et l'interprétation de la fonction de Patterson, au moyen du programme SHELXS86 (10), a permis de localiser les deux atomes de niobium Nb(1) et Nb(2). Des affinements successifs, basés sur F^2 , dans le groupe d'espace $P-62m$, à l'aide du pro-

¹ Auquel toute correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1

Constantes radiocristallographiques et données expérimentales relatives aux mesures d'intensités et à l'affinement de la structure de $K_3Nb_6VO_{19}$

Données cristallines	
Formule: $K_3Nb_6VO_{19}$	$Z = 4$
Masse molaire: 1029,67 g·mol ⁻¹	$D_x = 3,954 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Système: Hexagonal	Paramètres de maille à partir de 25 réflexions
GSS: $P-62m$	$\mu \text{ (MoK}\alpha) \text{ (cm}^{-1}\text{): } 51,68$
$a = 9,114(1) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$c = 24,044(6) \text{ \AA}$	Forme du cristal: $(0,090 \times 0,090 \times 0,025) \text{ mm}^3$
$V = 1729,6(5) \text{ \AA}^3$	Couleur: orangée
Collecte des données	
Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	Domaine angulaire: $2,5 < \theta < 25$
Radiation: MoK α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)	$h: -9 \rightarrow 0$
Monochromateur: Graphite	$k: -5 \rightarrow 0$
Balayage ω	$l: -28 \rightarrow 0$
Réflexions indépendantes mesurées: 699	1 réflexion de référence (140) fréquence: 120 min.
Réflexions observées: $[\sigma(I)/I < 0,5]: 601$	variation d'intensité: 0.1%
Affinement	
Affinement basé sur les F^2	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,022$
$R [F > 4\sigma(F)] = 0,0311$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,685$
$wR^2 = 0,0638$	Correction d'extinction: SHELXL
$S = 1,107$	Facteur d'extinction secondaire: 0,00065(14)
Nombre de variables: 111	Facteurs de diffusion atomique des
Pondération: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0,0402(F_o^2 + 2F_d^2)/3]^2$	"International Tables for Crystallography"
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,002$	(1992, Vol C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4)

gramme SHELXL93 (11), suivis de synthèses de fourier-différence, ont révélé les positions de tous les autres atomes contenus dans la maille. Les conditions et les résultats de l'affinement de la structure sont groupés au tableau 1.

Les tableaux 2 et 3 rassemblent respectivement les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de $K_3Nb_6VO_{19}$ peut être décrite comme l'arrangement tridimensionnel de couches C_1 et C_2 , parallèles au plan (0001).

Les couches de type C_1 (Fig. 1) sont constituées de groupements Nb_6O_{15} formés de six octaèdres NbO_6 (3Nb(1) et 3Nb(4)) partageant des sommets et des arêtes. Chaque octaèdre Nb(2)O₆ met en commun ses six sommets avec trois groupements Nb_6O_{15} de la même couche.

TABLEAU 2

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique pour $U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i a_j$

Atome	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
Nb(1)	0,2447(2)	0,2447(2)	0,8250(1)	0,0069(3)
Nb(2)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,8695(1)	0,0097(4)
Nb(3)	0	0	0,6985(1)	0,0110(5)
Nb(4)	0,2518(1)	0	0,9222(1)	0,0070(3)
Nb(5)	0,2321(1)	0	0,5783(1)	0,0114(4)
V	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,6184(1)	0,0088(6)
K(1)	0,5953(6)	0	0	0,0211(12)
K(2)	0	0,4055(5)	0,7414(2)	0,0337(11)
K(3)	0,5830(6)	0	$\frac{1}{2}$	0,0346(16)
O(1)	0,3160(9)	0,4828(9)	0,8240(2)	0,0097(16)
O(2)	-0,1779(12)	0	0,7525(3)	0,0095(24)
O(3)	0,2083(17)	0	0	0,0134(34)
O(4)	0	0,1772(11)	0,6595(3)	0,0112(25)
O(5)	0	0,2080(11)	0,8392(3)	0,0073(24)
O(6)	0,2881(14)	0	$\frac{1}{2}$	0,0099(31)
O(7)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,6854(5)	0,0329(36)
O(8)	0,1765(11)	0,1765(11)	0,5661(4)	0,0111(24)
O(9)	0,1983(11)	0,1983(11)	0,9099(4)	0,0086(83)
O(10)	0,4820(10)	0,1696(8)	0,9212(3)	0,0108(16)
O(11)	0,4773(10)	0,1746(10)	0,5924(3)	0,0212(19)

Les couches de type C_2 (Fig. 2) résultent de l'association de groupements $(Nb_3O_9)^{3-}$ et de tétraèdres $(VO_4)^{3-}$. Ces derniers partagent trois de leurs sommets avec trois groupements, le quatrième sommet pointe vers l'espace intercouches où sont logés les ions potassium. Chaque

TABLEAU 3

Facteurs de température en $\text{\AA}^2 (\times 10^4)$ dans l'expression $\text{Exp} [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	58(5)	58(5)	77(6)	9(5)	9(5)	20(7)
Nb(2)	61(5)	61(5)	168(8)	0	0	30(2)
Nb(3)	131(8)	131(8)	68(11)	0	0	30(2)
Nb(4)	64(5)	66(8)	80(5)	0	-9(5)	33(4)
Nb(5)	79(6)	94(8)	173(6)	0	-11(5)	47(4)
V	62(8)	62(8)	140(14)	0	0	31(4)
K(1)	157(21)	327(33)	207(23)	0	0	164(16)
K(2)	464(29)	292(19)	312(18)	-41(16)	0	232(15)
K(3)	238(24)	643(48)	291(27)	0	0	322(24)
O(1)	47(37)	0(37)	228(33)	6(29)	0(30)	1(34)
O(2)	99(41)	176(63)	35(40)	0	-8(32)	88(31)
O(3)	179(66)	44(82)	133(63)	0	0	22(41)
O(4)	170(67)	156(42)	15(39)	-1(36)	0	85(33)
O(5)	47(60)	81(42)	80(43)	-42(35)	0	23(30)
O(6)	79(56)	215(81)	49(54)	0	0	107(41)
O(7)	390(58)	390(58)	207(65)	0	0	195(29)
O(8)	37(38)	37(38)	253(52)	33(39)	33(39)	16(44)
O(9)	85(41)	85(41)	134(46)	-57(37)	-57(37)	79(47)
O(10)	74(40)	50(37)	150(29)	6(30)	-5(30)	-6(33)
O(11)	25(38)	95(40)	436(43)	-99(36)	14(38)	-30(34)

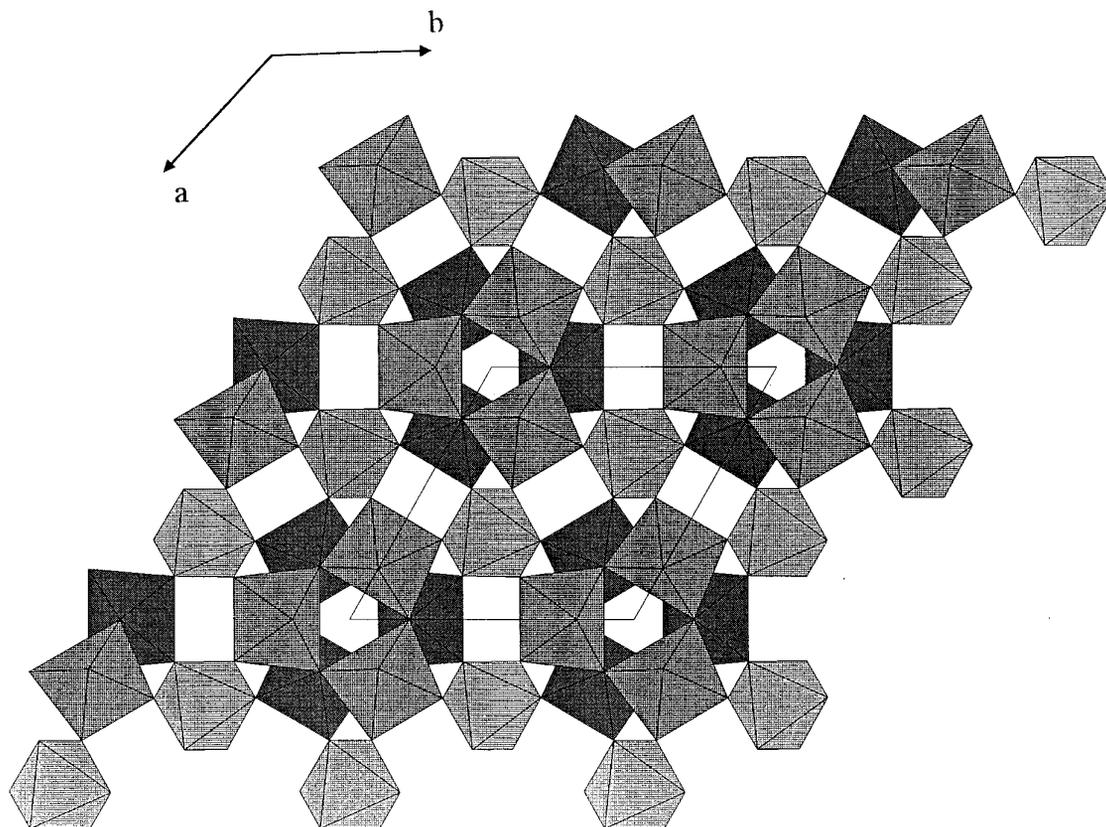


FIG. 1. Projection sur le plan (a, b) de la couche C₁ de K₃Nb₆VO₁₉ (Les ions potassium ne sont pas représentés).

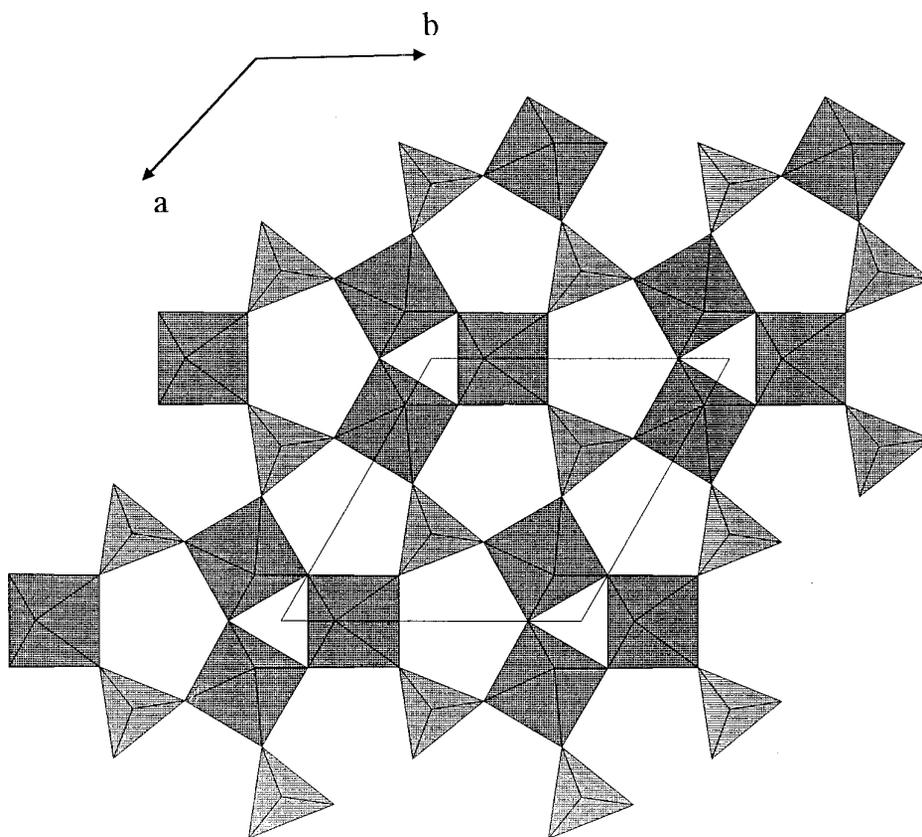


FIG. 2. Projection sur le plan (a, b) de la couche C₂ de K₃Nb₆VO₁₉ (Les ions potassium ne sont pas représentés).

groupement $(Nb_3O_9)^{3-}$ est formé de trois octaèdres $Nb(5)O_6$ partageant deux sommets chacun.

La succession de ces couches se fait dans l'ordre: $C_1-C_1-C_2-C_2$ (Fig. 3). Deux couches de même type, C_1-C_1 ou C_2-C_2 , sont associées par la mise en commun des oxygènes encore libres. Alors que deux couches de type différent C_1-C_2 , sont reliées par les octaèdres $Nb(3)O_6$ partageant chacun, trois sommets avec chaque couche.

La charpente tridimensionnelle $(Nb_6VO_{19})^{3-}$ laisse libre deux types de tunnels entrecroisés parallèles aux directions $[100]$ et $[010]$. Ceux du premier type se situent entre deux couches C_1-C_2 , ils sont larges et contiennent les ions potassium.

Les tunnels du second type se situent entre deux couches identiques, C_1-C_1 ou C_2-C_2 , ils sont plus étroits et commu-

niquent avec les premiers par des fenêtres pentagonales à travers les couches C_1 et C_2 (Fig. 1 et 2).

Les ions potassium $K(1)$ et $K(3)$ sont situés dans les tunnels étroits, à proximité des fenêtres et possèdent une coordinence égale à 12. Chacun de leurs polyèdres de coordination est constitué d'un prisme dont les deux bases pentagonales correspondent à deux fenêtres appartenant à deux couches, de même type, voisines. Les deux autres atomes d'oxygène se situent sur les normales à deux faces du prisme.

Les ions $K(2)$ sont logés dans les tunnels larges et possèdent la coordinence 10. Leurs polyèdres de coordination sont très déformés et adjacents aux fenêtres pentagonales des couches C_1 .

Le tableau 4 regroupe les principales distances et angles interatomiques dans la structure de $K_3Nb_6VO_{19}$.

Les longueurs des liaisons $K-O$ varient de 2,685 à 3,371 Å et sont conformes à celles relevées sur les Tables Internationales de Cristallographie.

Les tétraèdres VO_4 présentent trois distances $V-O$ égales à 1,722 Å, en bon accord avec celles observées pour le vanadium tétraédrique. La quatrième liaison est plus courte: 1,611 Å et correspond à l'atome d'oxygène non lié par ailleurs dans la charpente covalente.

Les octaèdres NbO_6 sont déformés et leur géométrie dépend de la situation du niobium dans la structure. Au sein des couches C_1 , les atomes de niobium $Nb(1)$ et $Nb(4)$ forment des ponts $Nb(1,4)-O-Nb(2)$ et $Nb(1,4)-O-Nb(3)$ responsables respectivement de la liaison entre les groupements Nb_6O_{15} et entre les couches C_1 et C_2 . Les longueurs de ces liaisons sont relativement courtes (1,848 et 1,884 Å). En revanche, les liaisons $Nb-O$ faisant intervenir les atomes d'oxygène formant des arêtes communes, sont relativement longues (2,111 et 2,115 Å).

On peut également, dans un but de comparaison avec d'autres travaux, considérer la structure de $K_3Nb_6VO_{19}$ comme étant constituée de groupements Nb_6O_{15} et Nb_3O_9 , reliés en chaînes selon la succession déjà décrite. La liaison entre ces chaînes est assurée par les octaèdres $Nb(2)O_6$ et par les tétraèdres VO_4 (Fig. 3). Cette structure peut alors être apparentée à celles de la famille des siliconiobates de baryum: $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot (Ba_3Nb_4Ti_4O_{21})$ (12) et $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot (Ba_3Nb_8O_{21})$ dont le premier membre ($n = 1$) est $Ba_6Nb_{14}Si_4O_{47}$ (13). Dans ces structures, les anions $(Nb_4Ti_4O_{21})^{6-}$ et $(Nb_8O_{21})^{6-}$ (14) sont constitués de couches analogues à celles désignées par C_1 dans le présent travail, alors que l'anion $(Nb_6Si_4O_{26})^{6-}$ est organisé selon le type C_2 (12, 13, 15).

La comparaison de la séquence des couches dans $K_3Nb_6VO_{19}$ et dans l'un des membres de la famille $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot (Ba_3Nb_4Ti_4O_{21})$, par exemple le terme $n = 1$, est effectuée aux Figures 4a et 4b en utilisant la même schématisation que celle adoptée dans la référence 12. L'observation de ces deux figures révèle trois diffé-

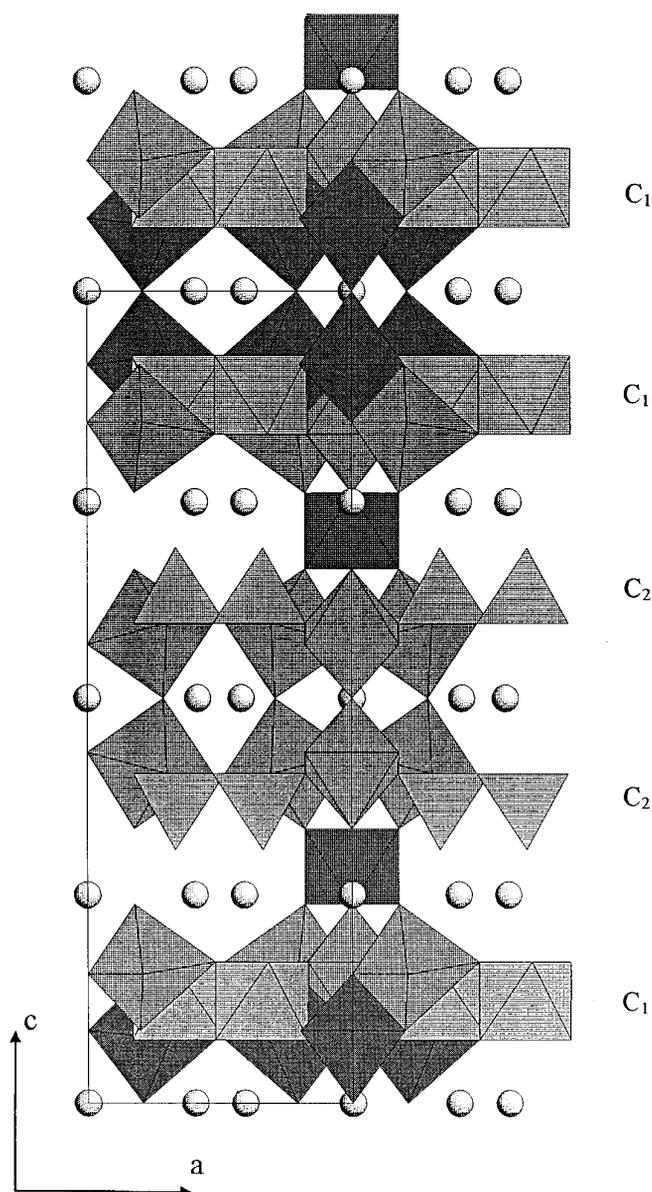


FIG. 3. Projection sur le plan (a, c) de la structure de $K_3Nb_6VO_{19}$.

TABLEAU 4
Principales distances (en Å) et angles de liaisons (en °) pour K₃Nb₆VO₁₉

Nb(1)	O(2) ^a	O(1) ^b	O(1)	O(9)	O(5) ^c	O(5)
O(2) ^a	<u>1,848(8)</u>					
O(1) ^b	103,2(3)	<u>1,929(7)</u>				
O(1)	103,2(3)	86,1(4)	<u>1,929(7)</u>			
O(9)	149,1(5)	99,3(3)	99,3(3)	<u>2,083(9)</u>		
O(5) ^c	87,3(3)	85,2(3)	167,6(3)	73,7(3)	<u>2,111(4)</u>	
O(5)	87,3(3)	167,6(3)	85,2(3)	73,7(3)	102,1(5)	<u>2,111(4)</u>
Nb(2)	O(1) ^d	O(1) ^e	O(1) ^b	O(10) ^f	O(10)	O(10) ^g
O(1) ^d	<u>1,941(7)</u>					
O(1) ^e	91,3(3)	<u>1,941(7)</u>				
O(1) ^b	91,3(3)	91,3(3)	<u>1,941(7)</u>			
O(10) ^f	85,5(3)	97,6(3)	170,6(3)	<u>2,024(7)</u>		
O(10)	97,6(3)	170,6(3)	85,5(3)	86,2(3)	<u>2,024(7)</u>	
O(10) ^g	170,6(3)	85,5(3)	97,6(3)	86,2(3)	86,2(3)	<u>2,024(7)</u>
Nb(3)	O(4) ^h	O(4) ^c	O(4)	O(2) ^a	O(2) ^b	O(2) ⁱ
O(4) ^h	<u>1,867(10)</u>					
O(4) ^c	97,0(3)	<u>1,867(10)</u>				
O(4)	97,0(3)	97,0(3)	<u>1,867(10)</u>			
O(2) ^a	171,4(4)	88,6(3)	88,6(3)	<u>2,077(10)</u>		
O(2) ^b	88,6(3)	88,6(3)	171,4(4)	85,1(4)	<u>2,077(10)</u>	
O(2) ⁱ	88,6(3)	171,4(4)	88,6(3)	85,1(4)	85,1(4)	<u>2,077(10)</u>
Nb(4)	O(10)	O(10) ^j	O(3)	O(5) ^c	O(9) ^c	O(9)
O(10)	<u>1,884(8)</u>					
O(10) ^j	90,5(5)	<u>1,884(8)</u>				
O(3)	99,1(4)	99,1(4)	<u>1,911(3)</u>			
O(5) ^c	97,2(e)	97,2(3)	156,7(5)	<u>2,036(9)</u>		
O(9) ^c	170,7(3)	86,3(3)	90,1(4)	74,5(3)	<u>2,115(4)</u>	
O(9)	86,3(3)	170,6(3)	90,1(4)	74,5(3)	95,5(5)	<u>2,115(4)</u>
Nb(5)	O(8) ^c	O(8)	O(6)	O(4) ^c	O(11)	O(11) ^j
O(8) ^c	<u>1,935(3)</u>					
O(8)	92,1(6)	<u>1,935(3)</u>				
O(6)	91,8(4)	91,8(4)	<u>1,950(4)</u>			
O(4) ^c	88,8(4)	88,8(4)	179,2(5)	<u>2,016(8)</u>		
O(11)	176,9(4)	91,0(3)	88,7(4)	90,8(3)	<u>2,021(8)</u>	
O(11) ^j	91,0(3)	176,9(4)	88,7(4)	90,8(3)	86,0(5)	<u>2,021(8)</u>
V	O(7)	O(11) ^f	O(11)	O(11) ^g		
O(7)	<u>1,611(12)</u>					
O(11) ^f	111,2(3)	<u>1,722(7)</u>				
O(11)	111,2(3)	107,7(3)	<u>1,722(7)</u>			
O(11) ^g	111,2(3)	107,7(3)	107,7(3)	<u>1,722(7)</u>		
K(1)–O(9) ^k	2,870(10)	K(2)–O(4)	2,865(8)	K(3)–O(6)	2,688(15)	
K(1)–O(9) ^f	2,870(10)	K(2)–O(5)	2,961(8)	K(3)–O(8) ^f	2,708(11)	
K(1)–O(10) ^j	2,939(8)	K(2)–O(1) ^p	2,972(10)	K(3)–O(8) ^s	2,708(11)	
K(1)–O(10) ^l	2,939(8)	K(2)–O(1) ^q	2,972(10)	K(3)–O(11) ^t	3,152(8)	
K(1)–O(10)	2,939(8)	K(2)–O(7) ⁱ	3,079(8)	K(3)–O(11)	3,152(8)	
K(1)–O(10) ^m	2,939(8)	K(2)–O(7) ^b	3,079(8)	K(3)–O(11) ^u	3,152(8)	
K(1)–O(10) ^k	3,191(7)	K(2)–O(2) ⁱ	3,220(6)	K(3)–O(11) ^j	3,152(8)	
K(1)–O(10) ^d	3,191(7)	K(2)–O(2) ^a	3,220(6)	K(3)–O(11) ^f	3,367(8)	
K(1)–O(10) ^f	3,191(7)	K(2)–O(1)	3,272(4)	K(3)–O(11) ^v	3,367(8)	
K(1)–O(10) ⁿ	3,191(7)	K(2)–O(1) ^r	3,272(4)	K(3)–O(11) ^s	3,367(8)	
K(1)–O(3) ^f	3,195(4)			K(3)–O(11) ^d	3,367(8)	
K(1)–O(3) ^o	3,195(4)			K(3)–O(6) ^f	3,371(5)	

Code de symétrie

^a $-x + y + 1$	^b y, x, z	^c $-x + y, -x, z$	^d $-x + 1, -x + y, z$
^e $x - y + 1, -y + 1, z$	^f $-y + 1, x - y, z$	^g $-y, x - y, z$	^h $-y, x - y - 1, z$
ⁱ $x - 1, y, z$	^j $x - y, -y, z$	^k $-y + 1, x - y, -z + 2$	^l $x, y, -z + 2$
^m $x - y, -y, -z + 2$	ⁿ $-x + 1, -x + y, -z + 2$	^o $-x + y + 1$	^p $-x + y, -x + 1, z$
^q $x - y, -y + 1, z$	^r $-x, -x + y, z$	^s $-y + 1, x - y, -z + 1$	^t $x - y, -y, -z + 1$
^u $x, y, -z + 1$	^v $-x + 1, -x + y, -z + 1$		

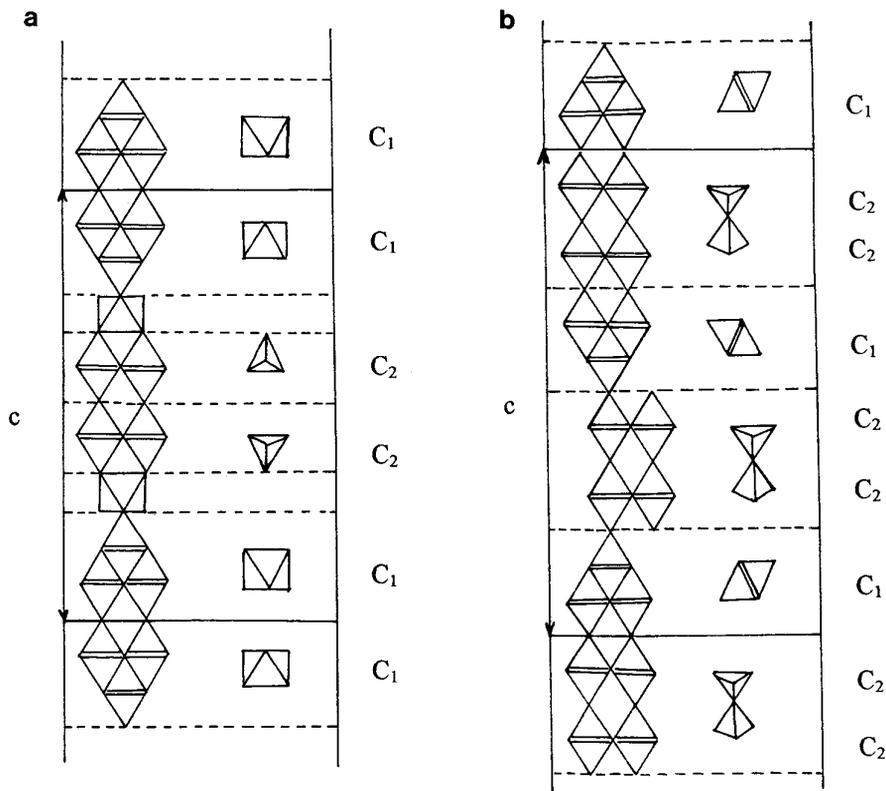


FIG. 4. Représentation schématique de la succession des couches dans: (a) $K_3Nb_6VO_{19}$. (b) $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot (Ba_3Nb_4Ti_4O_{21})$, $n = 1$.

—La succession des couches C_1 et C_2 dans les siliconiobates diffère de celle de $K_3Nb_6VO_{19}$.

—Les couches de type différent, C_1 et C_2 , sont directement liées dans les siliconiobates alors que dans $K_3Nb_6VO_{19}$, l'octaèdre $Nb(3)O_6$ assure cette liaison.

—Les tétraèdres SiO_4 sont groupés par paires en groupes disilicates, alors que les tétraèdres VO_4 ne sont pas liés entre eux et présentent chacun un sommet oxygène pointant vers l'espace intercouches C_2-C_1 .

REFERENCES

1. A. Haddad, T. Jouini, et Y. Piffard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57 (1992).
2. A. Haddad et T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **112**, 218 (1994).
3. A. Haddad, A. Verbaere, Y. Piffard, J. C. Jumas, et T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **109**, 181 (1994).
4. J. Rouxel, *La Recherche* **17**(181), 1184 (1986).
5. A. Haddad, M. Ghedira, et T. Jouini, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* **303**, 661 (1986).
6. A. Haddad, M. Ghedira, et T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1155 (1988).
7. A. Haddad, Thèse de Spécialité, Tunis, 1987.
8. Y. Piffard, A. Lachgar, et M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **58**, 253 (1985).
9. C. K. Fair, "MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis." Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
10. G. M. Sheldrick, "SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structure." Univ. of Gottingen, Germany, 1990.
11. G. M. Sheldrick, "SHELXL93, Program for the Crystal Structure Determination." Univ. of Gottingen, Germany, 1993.
12. N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, J. Choisnet, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **19**, 369 (1976).
13. D. L. Serra et S.-J. Hwu, *J. Solid State Chem.* **101**, 32 (1992).
14. D. Groult, J. M. Chailleux, J. Choisnet, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **19**, 235 (1976).
15. J. R. Shannon et L. Katz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 105 (1970).