

## Structure cristalline de $K_2SO_4(SbF_3)_2$

MARIE BOURGAULT, BERNARD DUCOURANT,  
BERNARD BONNET, ET ROBERT FOURCADE

*Laboratoire de Chimie Minérale D—Acides Minéraux L.A. 79, Université  
des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060  
Montpellier Cédex, France*

Received February 15, 1980; in final form May 7, 1980

La structure cristalline de  $K_2SO_4(SbF_3)_2$  a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal ( $R = 0,035$  pour 2264 plans). Il existe deux familles d'atomes d'antimoine présentant deux environnements différents: l'octaèdre  $AX_5E$  (coordination 6) et l'octaèdre monocapé 3.3.1  $AX_6E$  (coordination 7). L'entité  $SO_4^{2-}$  liée faiblement à quatre atomes d'antimoine est très peu déformée. Cet arrangement permet la minimisation des interactions  $\pi-E$ . Les spectres infrarouge et Raman sont discutés en tenant compte des résultats obtenus par diffraction.

The crystal structure of  $K_2SO_4(SbF_3)_2$  was determined by X-ray diffraction on a single crystal ( $R = 0.035$  for 2264 reflections). There are two families of antimony atoms showing two different environments:  $AX_5E$  octahedron (6 coordination) and  $AX_6E$  3.3.1 monocapped octahedron (7 coordination). The  $SO_4^{2-}$  unit weakly bonded to four antimony atoms is not very distorted. This arrangement permits the minimization of  $\pi-E$  interactions. Infrared and Raman spectra are discussed in terms of diffraction results.

### Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique de la stéréoactivité de la paire électronique libre de l'antimoine III dans les systèmes symétriques et non symétriques, nous avons étudié les interactions électrostatiques  $\pi \leftrightarrow E$  entre électrons  $\pi$  de doubles liaisons, localisées ou non, et paire électronique libre  $E$  de l'antimoine III. Nous avons décrit les structures de  $(NH_2)_2CS.SbF_3$  (1),  $(NH_2)_2CO.SbF_3$  (2),  $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$  (3), et  $Na_3H(C_2O_4)_2SbOF, 2H_2O$  (4) et l'importance des interactions  $\pi \leftrightarrow E$  a été soulignée.

Dans les travaux effectués à ce jour, la densité  $\pi$  provient toujours de liaisons de type  $p\pi \leftrightarrow p\pi$ . On ne note aucune donnée

pour des liaisons de type  $p\pi \leftrightarrow d\pi$ . C'est dans cette optique que nous avons résolu la structure de  $K_2SO_4(SbF_3)_2$ , composé dont l'existence a été signalée par Davidovich et coll. (5).

Nous présentons ici les résultats de la détermination structurale et la corrélation avec les spectres de vibrations infrarouge et Raman.

### Partie expérimentale

Le composé  $K_2SO_4(SbF_3)_2$  est obtenu par dissolution simultanée dans l'eau des quantités stoechiométriques de trifluorure d'antimoine III et de sulfate de potassium. Après évaporation lente de la solution à température ambiante apparaissent des

cristaux en forme de plaquettes, légèrement hygroscopiques.

Après sélection d'un petit monocristal, nous avons effectué une étude radiocristallographique préliminaire à l'aide d'une chambre de Weissenberg. Cette étude a montré que le composé cristallise dans le système monoclinique, nous avons reporté dans le Tableau I l'ensemble des résultats radiocristallographiques obtenus.

Les paramètres de maille ont été affinés à partir des données du diffractogramme de poudre, à l'aide d'un programme de calcul utilisant la méthode des moindres carrés. Nous avons rassemblé dans le Tableau II les indexations des raies observées, ainsi que leurs intensités relatives, jusqu'à une valeur de  $\theta = 20^\circ$  pour la radiation  $K_\alpha$  du cuivre.

#### Détermination et affinement de la structure

Les intensités des réflexions  $hkl$  ont été enregistrées jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda$  voisine de 0,70 à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 utilisant la radiation  $K_\alpha$  du molybdène. Les 2264 réflexions enregistrées ont été corrigées des

TABLEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À  $K_2SO_4(SbF_3)_2$

Maille	Monoclinique avec $a = 9,225(2) \text{ \AA}$ $b = 5,632(1) \text{ \AA}$ $c = 19,379(4) \text{ \AA}$ $\beta = 103,14(2)^\circ$ $V = 980,48 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Masse molaire du motif	$M = 531,7$
Masse volumique en $g/cm^3$ à $20^\circ C$	$\rho_{theo.} = 3,60$ $\rho_{exp.} = 3,56$
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Positions équivalentes	$(x, y, z)$ ( $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ) $(x, 1/2 + y, 1/2 - z)$ $(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$
Forme du cristal	éclat informe
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 66,9 \text{ cm}^{-1}$ ( $MoK_\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$ )

TABLEAU II

DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE  $K_2SO_4, (SbF_3)_2$

$hkl$	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	$\theta_{calc.}$	$\theta_{mes.}$	Ir
-1 0 2	7,400	7,406	5,97	5,97	50
1 1 0	4,772	4,776	9,29	9,28	100
0 0 4	4,718	4,726	9,40	9,38	85
-1 0 4	4,633	4,628	9,57	9,58	15
2 0 0	4,492	4,494	9,87	9,87	80
-2 0 4	3,700	3,705	12,01	12,00	18
0 1 4	3,617	3,636	12,30	12,29	40
-1 1 4	3,578	3,581	12,43	12,42	100
-2 1 2	3,501	3,501	12,71	12,71	80
-1 0 6	3,204	3,206	13,91	13,90	18
1 1 4	3,169	3,173	14,07	14,05	95
2 1 2	3,115	3,118	14,32	14,30	20
-3 0 2	3,062	3,064	14,57	14,56	52
3 0 0	2,994	2,996	14,90	14,90	8
2 0 4	2,937	2,936	15,20	15,21	15
-2 0 6	2,905	2,904	15,37	15,38	15
-3 0 4	2,837	2,838	15,75	15,75	8
-2 1 5	2,834		15,77		
1 1 5	2,800	2,805	15,97	15,94	20
0 1 6	2,746	2,751	16,29	16,26	12
-3 1 2	2,690	2,688	16,64	16,65	25
1 2 0	2,687		16,66		
-1 2 1	2,686		16,66		
1 2 1	2,635	2,635	16,99	17,00	10
-3 1 3	2,633		17,01		
-1 2 2	2,632	2,635	17,02	17,00	10
2 1 4	2,604	2,605	17,20	17,20	5
-2 1 6	2,582	2,584	17,36	17,34	10
-1 2 3	2,534	2,535	17,69	17,69	5
-3 1 4	2,533		17,70		
-3 0 6	2,467	2,470	18,19	18,17	7
0 2 4	2,418	2,417	18,57	18,58	25
2 2 0	2,386	2,388	18,83	18,82	5
-4 0 2	2,306	2,307	19,51	19,50	5
-1 2 5	2,263	2,263	19,90	19,90	8

facteurs de Lorentz et de polarisation. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle a une solution compatible avec un atome d'antimoine en position générale 4e du groupe d'espace  $P2_1/c$  avec  $x/a = 0,32$ ;  $y/b = 0,25$ ;  $z/c = 0,22$ . Une synthèse de Fourier tridimensionnelle tenant compte de la contribution de cet atome Sb(1) nous a permis de localiser une deuxième famille d'atomes d'antimoine Sb(2) pour laquelle  $x/a = 0,186$ ;  $y/b = 0,264$ ;  $z/c = 0$ . Des

séries d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes d'antimoine suivies d'une synthèse différence de Fourier nous a permis de repérer successivement les atomes de soufre, fluor, et oxygène. Trois cycles d'affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes conduisent à un facteur  $R = 0,035$  avec

$$R = \frac{\sum |K F_o - |F_c||}{\sum K F_o} \quad \text{où} \quad K = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_o}$$

Les paramètres thermiques isotropes et anisotropes ainsi que les coordonnées de chaque atome sont rassemblés dans le Tableau III.

Tous les calculs ont été menés sur un ordinateur IBM 360-65 à l'aide des programmes DATAP 2, DRF, LINUS, et DISTAN (6). Nous avons utilisé les facteurs de diffusion de Doyle et Turner (7) pour le calcul des  $F_o$ . Etant donné la valeur peu élevée du coefficient d'absorption et l'absence de forme définie pour le cristal utilisé, nous n'avons pas effectué de correction géométrique d'absorption. Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au laboratoire.

## Description et discussion de la structure

Nous avons schématisé sur la Fig. 1 une projection de la structure sur le plan  $010$ .

La détermination structurale fait apparaître deux familles d'atomes d'antimoine cristallographiquement différents Sb(1) et Sb(2), chacun des atomes d'antimoine étant lié à trois atomes de fluor, par des liaisons courtes comprises entre 1,914 et 1,974 Å. Les entités  $Sb(1)F_3$  et  $Sb(2)F_3$  présentent des géométries très comparables. Les entités  $Sb(1)F_3$  sont liées aux groupements  $SO_4$  par l'intermédiaire des liaisons longues  $Sb(1)-O(1)$  et  $Sb(1)-O(2)$  (2,57 et 2,53 Å, respectivement) pour former des chaînes infinies qui s'allongent parallèlement à l'axe  $y$ . Ces chaînes sont assemblées deux par deux par l'intermédiaire des atomes d'antimoine Sb(2) situés en pont entre les atomes d'oxygène O(4) et O(3) de deux groupements  $SO_4$  différents pour former l'empilement schématisé sur la Fig. 2. Ces empilements sont liés entre eux par les atomes de fluor F(4) situés en ponts longs et asymétriques  $Sb(1)-F(4)-Sb(1)$  pour former des couches orientées parallèlement au plan cristallographique  $102$ . Les cations

TABLEAU III  
PARAMÈTRES FINAUX POUR  $K_2SO_4(SbF_3)_2^a$

Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta(\text{Å}^2)$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb(1)	0,32310(8)	0,2414(1)	0,22201(3)	1,57(2)	0,0097	0,0189	0,0188	0,0028	0,0125	0,0011
Sb(2)	0,18599(8)	0,2801(1)	0,99948(4)	1,69(2)	0,0097	0,0222	0,0209	-0,0018	0,0159	-0,0069
S	0,8697 (3)	0,2621(5)	0,3779 (1)	1,46(5)	0,0087	0,0147	0,0202	0,0012	0,0118	0,0031
K(1)	0,8610 (3)	0,2517(5)	0,1730 (1)	2,06(5)	0,0126	0,0211	0,0279	0,0015	0,0162	0,0008
K(2)	0,5196 (3)	0,2517(5)	0,4251 (1)	2,18(5)	0,0103	0,0337	0,0276	0,0059	0,0207	0,0069
F(1)	0,3625 (9)	0,028 (1)	0,3035 (4)	2,5 (2)	0,0204	0,0253	0,0257	-0,0116	0,0035	0,0139
F(2)	0,3896 (8)	0,215 (1)	0,0548 (4)	3,1 (2)	0,0138	0,0393	0,0360	0,0048	-0,0025	0,0009
F(3)	0,2393 (9)	0,444 (1)	0,4353 (4)	2,2 (2)	0,0192	0,0187	0,0324	-0,0004	0,0448	0,0154
F(4)	0,4298 (9)	0,472 (1)	0,2912 (4)	2,7 (2)	0,0182	0,0281	0,0338	-0,0338	-0,0102	-0,0053
F(5)	0,1481 (8)	0,345 (1)	0,2510 (4)	2,5 (2)	0,0140	0,0278	0,0369	0,0024	0,0395	-0,0199
F(6)	0,7069 (8)	0,480 (1)	0,0425 (4)	2,2 (2)	0,0117	0,0230	0,0365	-0,0125	0,0154	0,0021
O(1)	0,740 (1)	0,112 (2)	0,3564 (6)	3,4 (3)	0,0117	0,0363	0,0681	-0,0110	0,0255	-0,0358
O(2)	0,124 (1)	0,934 (2)	0,1778 (5)	3,8 (3)	0,0224	0,0539	0,0570	-0,0416	0,0606	-0,0785
O(3)	0,138 (1)	0,880 (2)	0,0562 (5)	3,5 (3)	0,0248	0,0450	0,0360	-0,0445	0,0298	0,0297
O(4)	0,9942 (9)	0,616 (1)	0,1083 (4)	2,0 (2)	0,0086	0,0232	0,0320	-0,0138	0,0128	-0,0062
E(1)	0,34	0,21	0,18							
E(2)	0,11	0,30	1,02							

<sup>a</sup> Le facteur de température anisotrope est de la forme  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*b^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$ .

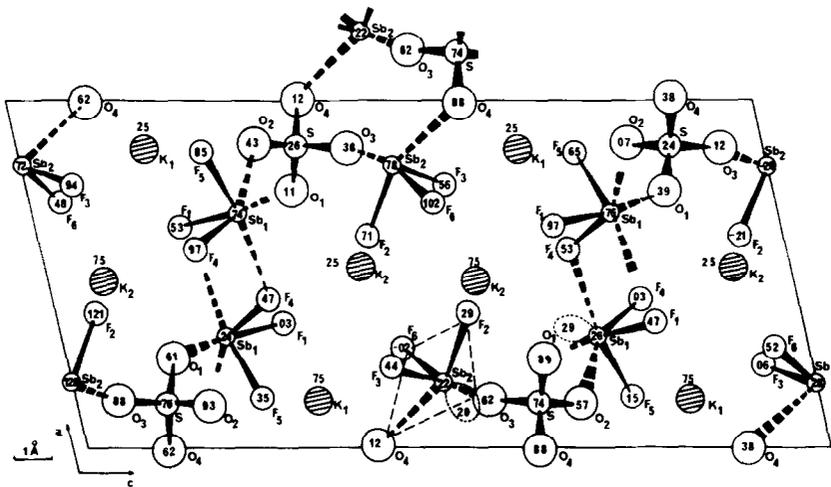


FIG. 1. Projection de la structure de  $K_2SO_4(SbF_3)_2$  sur le plan 0 1 0. (Les cotes des atomes sont à multiplier par  $10^{-2}$ ).

potassium sont répartis entre les couches ainsi formées et assurent la cohésion de l'édifice cristallin. (Les côtes  $y$  des deux familles d'atomes de potassium sont identiques.)

La coordination de l'atome d'antimoine Sb(1) est de sept compte tenu de la paire

libre E. L'ensemble a la géométrie de l'octaèdre monocapé de type 3.3.1 tel qu'il est souvent rencontré dans les fluoroantimonates III (8), la paire libre occupant la position 1 entre les trois liaisons longues (deux liaisons Sb-O et une liaison Sb-F). L'atome d'antimoine Sb(2) a une coordination six, paire libre comprise, avec un arrangement octaédrique déformé avec trois liaisons Sb-F courtes et deux liaisons Sb-O(4) et Sb-O(3) longues (Fig. 1).

La coordination de quatre atomes d'antimoine sur chaque groupements sulfate ne modifie pas profondément la géométrie de l'ion  $SO_4^{2-}$  qui est comparable à ce qui est observé dans les sulfates alcalins (9) et nous avons rassemblé dans le Tableau V les distances S-O et les angles O-S-O.

Cependant, il y a perte de la symétrie tétraédrique mais conservation de la double liaison  $p\pi-d\pi$  le long de toutes les liaisons S-O contrairement à ce qui est observé dans les sulfates acides (10) ou dans certains complexes monodendates ou bidendates d'éléments de transition (11, 12).

Nous avons montré (3) que la complexation d'un antimoine III sur un oxygène doublement lié d'un groupement oxalate ne

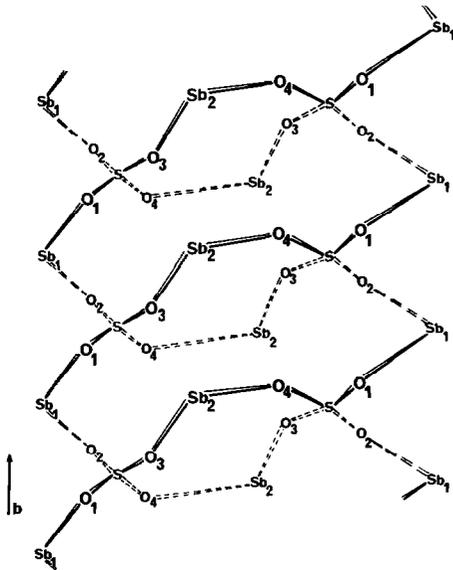


FIG. 2. Schématisation de l'enchaînement des entités  $SO_4$  et  $SbF_3$ .

TABLEAU IV  
ENVIRONNEMENT DE Sb(1) ET Sb(2) DANS  
 $K_2SO_4(SbF_3)_2^a$

Sb(1)-F(5)	1,917(8)	Sb(2)-F(3)	1,914(7)
Sb(1)-F(1)	1,951(7)	Sb(2)-F(6)	1,956(7)
Sb(1)-F(4)	1,963(8)	Sb(2)-F(2)	1,974(7)
Sb(1)-O(2)	2,53 (1)	Sb(2)-O(4)	2,426(8)
Sb(1)-O(1)	2,57 (1)	Sb(2)-O(3)	2,59 (1)
Sb(1)-F'(4)	2,799(8)		
F(5)-Sb(1)-F(1)	88,0(3)	F(3)-Sb(2)-F(6)	87,5(3)
F(5)-Sb(1)-F(4)	85,5(3)	F(3)-Sb(2)-F(2)	82,9(3)
F(1)-Sb(1)-F(4)	83,3(3)	F(6)-Sb(2)-F(2)	81,1(3)
F(5)-Sb(1)-O(2)	73,3(3)	F(3)-Sb(2)-O(4)	80,0(3)
F(5)-Sb(1)-O(1)	80,3(3)	F(3)-Sb(2)-O(3)	78,2(3)
F(1)-Sb(1)-O(2)	80,8(3)	F(6)-Sb(2)-O(4)	77,8(3)
F(1)-Sb(1)-O(1)	162,6(3)	F(6)-Sb(2)-O(3)	158,1(3)
F(4)-Sb(1)-O(2)	153,8(3)	F(2)-Sb(2)-O(4)	153,3(3)
F(4)-Sb(1)-O(1)	83,0(3)	F(2)-Sb(2)-O(3)	80,8(3)
O(1)-Sb(1)-O(2)	107,8(3)	O(3)-Sb(2)-O(4)	115,2(3)
F'(4)-Sb(1)-F(5)	161,8(3)		
F'(4)-Sb(1)-F(1)	74,6(3)		
F'(4)-Sb(1)-F(4)	97,4(2)		
F'(4)-Sb(1)-O(2)	98,2(3)		
F'(4)-Sb(1)-O(1)	117,8(3)		

<sup>a</sup> Distances (Å) et angles (°). Ecart types entre parenthèses.

s'accompagne pas de la perte du caractère  $\pi$  le long de cette liaison mais que cette délocalisation pouvait disparaître par des effets de répulsion électrostatique de type  $\pi \leftrightarrow E$ . Ce phénomène observé dans  $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$  n'apparaît pas ici. Les coordonnées de la paire électronique libre de  $Sb^{III}$  ont été calculées à l'aide de la méthode Galy-Anderson et col. (13). Nous avons schématisé sur la Fig. 1 ces densités E; l'examen de cette figure montre que les paires libres se situent dans des positions où les interactions  $\pi \leftrightarrow E$  et  $E$  de  $Sb(1) \leftrightarrow E$  de  $Sb(2)$  sont minimisées, ce qui est en accord avec la conservation de la liaison  $\pi$  délocalisée le long des liaisons S-O. Les distances Sb(1)-E(1) de 0,95 Å et Sb(2)-E(2) de 0,89 Å sont plus courtes que la valeur moyenne 1,06 Å déterminée par Galy-Anderson et coll. (13); la valeur pour  $SbF_3$  est de 1,03 Å.

### Spectroscopie de vibration

Les modes de vibrations Sb-F sont

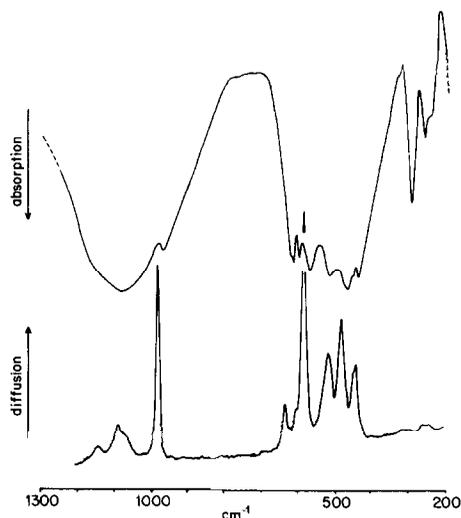


FIG. 3. Spectres infrarouge et Raman de  $K_2SO_4(SbF_3)_2$ .

généralement observés (8) dans le domaine de fréquences inférieures à  $600\text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, les bandes infrarouge et les raies Raman apparaissant à des fréquences supérieures correspondent à des modes de vibrations du groupement  $SO_4$ . L'ion libre  $SO_4^{2-}$  de symétrie  $T_d$  est caractérisé en spectroscopie par quatre vibrations fondamentales toutes actives en Raman, seules les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , d'espèces F, sont aussi actives en infrarouge.

Sur le spectre Raman (Fig. 3) la raie fine et intense à  $980\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de valence totalement symétrique du groupement sulfate. Il lui corre-

TABLEAU V  
ENVIRONNEMENT DU SOUFRE DANS  $K_2SO_4(SbF_3)_2^a$

S-O(1)	1,44 (1)	O(1)-S-O(2)	110,2(6)
S-O(3)	1,45 (1)	O(1)-S-O(3)	108,4(6)
S-O(2)	1,46 (1)	O(1)-S-O(4)	109,9(5)
S-O(4)	1,473(9)	O(2)-S-O(3)	111,4(6)
		O(2)-S-O(4)	109,0(6)
		O(3)-S-O(4)	107,9(6)

<sup>a</sup> Ecart types entre parenthèses. Distances (Å) et angles (°).

spond sur le spectre infrarouge une bande de faible intensité dont la présence traduit la perte de la symétrie  $T_d$  de ce groupement par coordination des quatre atomes d'oxygène. Par ailleurs, la levée de dégénérescence sur les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d'espèces F et  $\nu_2$  d'espèces E implique obligatoirement une symétrie Cs pour le groupement sulfate. Ce type de symétrie illustre sa coordination à quatre atomes d'antimoine et la formation d'un complexe tétradentate déformé en accord avec les résultats structuraux précédents.

Les bandes et raies non attribuées correspondent à des modes de vibrations Sb-F. Leur nombre restreint et l'analogie avec les spectres de composés tels que  $\text{KSbClF}_3$  et  $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$  (14) par exemple, suggèrent que malgré l'existence de deux familles

d'atomes d'antimoine cristallographiquement différentes, les motifs formés avec les atomes de fluor les plus proches sont très semblables et correspondent à des entités  $\text{SbF}_3$  très peu déformées. Les écarts de fréquence observés entre les bandes infrarouge et raies Raman doivent être reliés à la présence d'un centre de symétrie dans la maille cristalline qui implique l'observation des modes de vibration en phase et en opposition de phase.

L'ensemble des fréquences et les attributions correspondantes ont été rassemblées dans le Tableau VI.

### Conclusion

La détermination structurale fait apparaître une polymérisation en couche du

TABLEAU VI  
ATTRIBUTIONS COMPARATIVES DES SPECTRES DE VIBRATIONS DE  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SbF}_3)_2$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (15)		$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SbF}_3)_2$		$\text{BaSO}_4$ (15)		$\text{SO}_4(\text{T}_d)$
IR	R	IR	R	IR	R	
1104	1106	1150	1142 f	1167		
—	983	1085 TF large	1091 m	1142		$\nu_3(\text{F}_2)$
613	622	1050	1075 m	1094		
—	454	975 m	984 TF	989		$\nu_1(\text{A}_1)$
		625 ep	636 F	648		
		620 F	620 ep	630		$\nu_4(\text{F}_2)$
		605 F	606 m	617		
		452 ep	450 ep	462		
		440 F	442 F	453		$\nu_2(\text{E})$

$\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ (14)		$\text{CsSbClF}_3$ (14)		$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SbF}_3)_2$		$\text{SbF}_3(\text{C}_{3v})$
IR	R	IR	R	IR	R	
558 F	554 TF	570 TF	565 TF	590 ep	586 TF	
515 ep	502 F	490 TF	502 F	570 TF	573 ep	$\nu_1(\text{A}_1)$
500 F				520 F	528 m	
					518 ep	$\nu_3(\text{E})$
288 m		290 F	297 f	470 F	490 m	
				290 TF	310 f	$\nu_2(\text{A}_1)$
		245 m	248 f	280 ep	295 fp	
250 f		225 m		255 m	265 f	$\nu_4(\text{E})$
				240 f	245 f	

motif anionique. Ces couches sont constituées d'entités  $SbF_3$  liées entre elles soit par l'intermédiaire de groupements  $SO_4$  peu déformés, soit par des liaisons longues Sb—F. Cet arrangement permet de minimiser les interactions paire libre—paire libre et les interactions paire libre—liaison  $\pi$  délocalisée. Ceci est illustré par la très faible déformation des différents motifs  $SbF_3$  et  $SO_4$ , confirmée par la spectroscopie de vibration.

### Références

1. M. BOURGAULT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miné.* **15**, 233 (1978).
2. M. BOURGAULT, R. FOURCADE, B. DUCOURANT, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miné.* **16**, 151 (1979).
3. P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Ann. Chim. Fr.* **3**, 117 (1978).
4. R. FOURCADE, P. ESCANDE, B. DUCOURANT, ET G. MASCHERPA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (sous presse).
5. R. L. DAVIDOVICH, L. A. ZEMNUKHOVA, ET N. I. SIGULA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **18**, 73 (1973).
6. Les programmes DATAP 2 écrit par P. COPPENS, L. LIZEROWITZ ET P. RABINOWITCH; DRF par A. ZALKIN; LINUS par P. COPPENS ET W. C. HAMILTON ET DISTAN par A. ZALKIN ont été adaptés par E. PHILIPPOT.
7. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
8. R. FOURCADE, Thèse U.S.T.L. Montpellier (1975).
9. A. C. LARSON, *Acta Crystallogr.* **18**, 717 (1965).
10. D. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr.* **17**, 682 (1964).
11. J. E. FINHOLT, R. W. ANDERSON, J. A. FYFE, ET K. G. CAULTON, *Inorg. Chem.* **4**, 43 (1965).
12. W. A. MCWINNIE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 21 (1964).
13. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
14. B. DUCOURANT, Thèse U.S.T.L. Montpellier (1979).
15. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA, ET M. KOBAYASHI, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4904 (1957).