

La structure Pb_3ZrF_{10} : Base pour deux nouvelles series homologues de phases ordonnées derivant de la fluorine par excès d'anions

B. FRIT* ET J. P. LAVAL

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UER des Sciences, Université de Limoges, 123, rue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

Received December 26, 1980

Examination of the fluorite-related Pb_3ZrF_{10} structure revealed that anion excess is localized within infinite columns of independent square antiprisms $[ZrF_6]$. This monodimensional B_2X_8 cluster, formed in other known anion-excess fluorite-related superstructures, can be used as a basic structural unit for an original homologous series, formulated $A_nB_2X_{2n+8}$ ($n \geq 2$) or more generally M_mX_{2m+4} , whose compounds $BaZrF_6$ ($n = 2$, highly distorted), K_2ReF_8 ($n = 4$), Pb_3ZrF_{10} ($n = 6$), and probably Pb_5ZrF_{14} ($n = 10$) are the first known members. Another new homologous series $A_nB_2X_{2n+6}$ or M_mX_{2m+2} , with an infinite column B_2X_6 of independent $[BX_3]$ polyhedra as the basic structural unit, is proposed. K_2NbF_7 is described as the member $n = 4$ of this series, whose compounds Pb_3TiF_9 , $Ba_9Al_2F_{24}$, and Pb_5GaF_{13} could be the members, respectively, $n = 6, 9, 10$. It is shown that monodimensional-clusters models can be used successfully for the description of any anion-excess fluorite-related compounds exhibiting cations with wide difference in size.

Introduction

La localisation des anions dans les phases non stoechiométriques de type fluorine excédentaire en anions a fait l'objet de très nombreux travaux, en raison de l'importance du problème structural posé, mais également de l'intérêt pratique suscité ces dernières années par la mobilité anionique systématiquement manifestée par ces phases (1-8).

Considérant que l'examen attentif des structures ordonnées derivant de la fluorine par excès d'anions était susceptible de fournir des informations précieuses quant à l'organisation de l'ordre à courte distance dans les phases homologues désordonnées, nous en avons entrepris l'analyse systé-

matique. Bien que le nombre de ces structures connues avec précision soit actuellement limité, deux conclusions peuvent être d'ores et déjà tirées avec certitude:

(1°) C'est le processus de transformation de certains cubes $[MX_8]$ en antiprismes quadratiques qui est presque toujours à la base des phénomènes de non-stoechiométrie par excès d'anions dans les structures de type fluorine, ordonnées ou non.

(2°) Les phases ordonnées à antiprismes quadratiques semblent pouvoir être classées en deux grandes familles correspondant à deux manières différentes de grouper les antiprismes $[MX_8]$ en clusters;

—Dans la première famille qui comprend les composés MLn_3F_{10} (9-12), $Na_7Zr_6F_{31}$ (13), la tveitite $Ca_{13}Y_6(O,F)_{44-8}$ (14) et probablement la grande majorité des phases ordonnées des systèmes MF_2-LnF_3 (15-21) le cluster est constitué par l'association en

* Author to whom correspondence is to be addressed.

un groupement fini, autour d'une cavité cuboctaédrique, de six antiprismes reliés par un sommet. L'excédent anionique lié à ce cluster est de quatre ou cinq anions par cluster selon que la cavité cuboctaédrique est vide ou au contraire occupée par un anion supplémentaire.

—La seconde famille qui fait l'objet de ce présent mémoire, est caractérisée par un cluster monodimensionnel constitué par une colonne infinie d'antiprismes indépendants.

Dans une première partie nous rappellerons les caractéristiques de ce cluster mis en évidence récemment lors de la détermination structurale du composé $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ (22), puis nous montrerons comment il peut servir de base à une famille inédite de composés homologues, certains déjà connus, mais dont la structure n'avait pas jusqu'ici été envisagée sous cet angle. Enfin en dernier lieu nous montrerons que d'autres séries de composés homologues peuvent être dérivées de la fluorine sur la base très générale de clusters monodimensionnels non plus constitués d'antiprismes indépendants, mais de polyèdres d'un autre type.

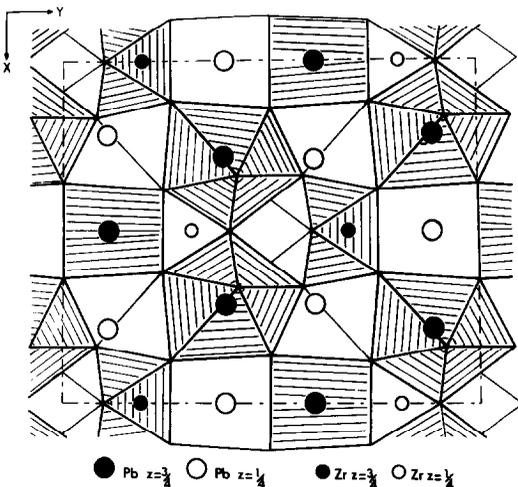


FIG. 1. Représentation schématique de la structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ en projection sur le plan xy .

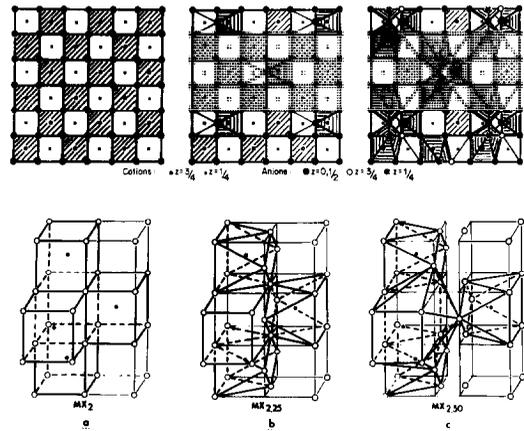


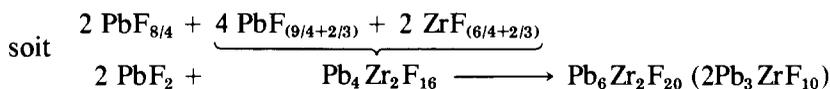
FIG. 2. Visualisation du mécanisme de passage de la structure fluorine à la structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$.

La structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ et le cluster monodimensionnel $\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16}$

La Fig. 1 représente l'enchaînement des divers polyèdres anioniques en projection sur le plan xy dans la structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$. Cette structure présente à l'évidence des liens extrêmement étroits avec la structure fluorine, les différences les plus importantes résidant au niveau du réseau anionique, excédentaire par rapport à la composition idéale de la fluorine ($\text{MF}_{2,50}$ au lieu de MX_2). Les Figs. 2a, b, c montrent nettement comment la transformation de deux cubes fluorine en antiprismes par rotation de 45° autour de l'axe quaternaire d'une face carrée sur six (insertion de deux anions), puis la séparation de ces antiprismes (insertion de deux anions supplémentaires) provoque l'augmentation de stoechiométrie par rapport à la fluorine et de coordinence pour les atomes de plomb voisins, leur cube originel se transformant en cube tricappé déformé [PbF_{11}]. On peut y remarquer également que la grande majorité des anions conservent, plus ou moins déformée, la coordinence 4 tétraédrique caractéristique de la structure fluorine, à l'exception des quatre anions "formellement insérés", c'est-à-dire les deux anions de chaque face

carrée ayant tourné de 45° qui sont situés en cote $z \approx 0, \frac{1}{2}$; ces quatre anions là sont en effet liés à trois cations seulement (1 Zr^{4+} et 2 Pb^{2+}).

Cette structure est ainsi constituée par l'association régulière de cubes $[PbF_8]$, de polyèdres complexes $[PbF_{11}]$ et d'antiprismes $[ZrF_8]$ selon les proportions:



Elle résulte donc de l'intercroissance ordonnée et dans la proportion deux pour un, de colonnes fluorine $(PbF_2)_\infty$ et de clusters monodimensionnels complexes $(Pb_4 Zr_2 F_{16})_\infty$.

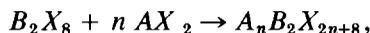
Dans la mesure où le réseau cationique reste de type fluorine (cfc peu déformé) et où l'on veut bien considérer que l'excès anionique, c'est-à-dire les quatre anions "formellement insérés" du cluster $(Pb_4 Zr_2 F_{16})_\infty$, est directement lié aux seuls atomes de zirconium de ce cluster, on peut d'une manière générale, considérer la structure $Pb_3 ZrF_{10}$ comme la répartition ordonnée au sein d'une matrice fluorine de clusters monodimensionnels tous parallèles constitués de colonnes d'antiprismes $[ZrF_8]$ indépendants et de formule $(Zr_2 F_8)_\infty$:



La Fig. 3 représente la structure ainsi schématisée.

Série homologue $A_n B_2 X_{2n+8}$ ou plus généralement $M_m X_{2m+4}$

Les analyses précédentes conduisent logiquement à envisager l'existence d'une série inédite de composés homologues, bâtis sur le même principe structural que $Pb_3 ZrF_{10}$, c'est-à-dire la répartition ordonnée de colonnes fluorine et du cluster monodimensionnel $B_2 X_8$ selon la formule:



où n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à deux.

La condition $n \geq 2$, non suffisante, est cependant strictement nécessaire pour que l'excès anionique par rapport à la fluorine idéale ne soit pas supérieur à deux anions par atomes B ; elle permet en effet une répartition structurale des colonnes d'antiprismes évitant la juxtaposition de ces polyèdres le long de leurs faces latérales triangulaires, juxtaposition qui entraînerait un excès supplémentaire d'anions.

Cette série $A_n B_2 X_{2n+8}$ ($n \geq 2$) peut également se formuler $M_m X_{2m+4}$ ($m = n + 2$) ≥ 4 , formulation beaucoup plus générale et présentant l'avantage de mettre en évidence le nombre d'anions excédentaires caractéristiques du cluster $B_2 X_8$. Nous avons représenté à la Fig. 4 quelques structures idéalisées parmi les plus simples envisageables des premiers termes de la série dont le développement pour les valeurs entières de n est reporté au Tableau I. Outre les phases $M_3 ZrF_{10}$ ($M = Pb, Ba, Sr$) (22) deux composés structurellement bien définis peuvent d'ores et déjà être intégrés

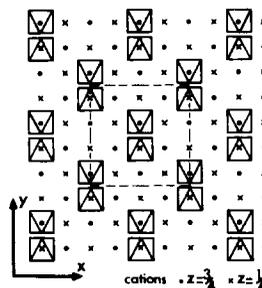


FIG. 3. Représentation idéalisée de la structure $Pb_3 ZrF_{10}$ en projection sur x_0y .

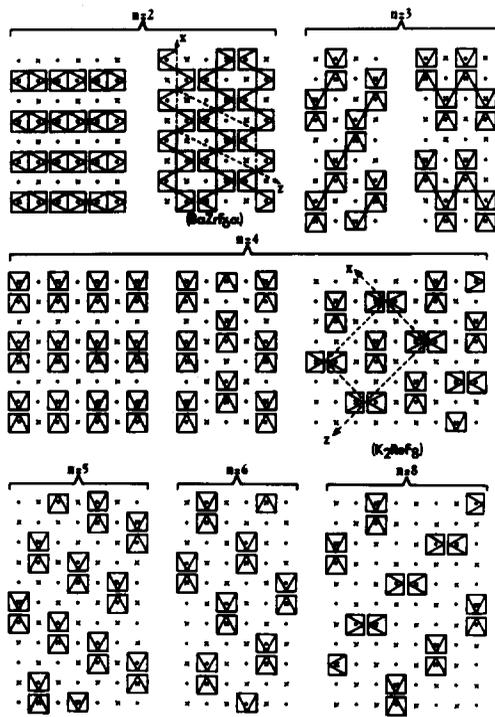


FIG. 4. Modèles idéalisés possibles pour quelques termes parmi les plus simples des séries homologues $A_n B_2 X_{2n+8}$ et $A_n B_2 X_{2n+6}$.

sans ambiguïté dans cette nouvelle série: $BaZrF_6 \alpha$ ($n = 2$) (23) et K_2ReF_8 ($n = 4$).

L'examen des projections représentées aux Figs. 5 et 6 montre en effet clairement leur analogie avec les cas idéalisés correspondants de la Fig. 4. Il est intéressant de

noter que l'écart par rapport à la perfection des modèles idéalisés est d'autant plus grand que n est petit, c'est-à-dire que les colonnes d'antiprismes B_2F_8 sont plus proches et par conséquent les contraintes stériques dues à la densification anionique, importantes; la distortion considérable dans $BaZrF_6 \alpha$ des chaînes d'antiprismes est de ce point de vue très significative.

Aucun des termes supérieurs ($n > 6$) de la série n'a, à notre connaissance, été mis en évidence. Toutefois, le composé Pb_5ZrF_{14} isolé récemment (25) par recuit prolongé à basse température et mise en ordre de la solution solide fluorine $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ pour la composition $x = 0,167$, semble pouvoir correspondre au terme $n = 10$ de la série. Sa structure fine n'a pas encore été déterminée mais son spectre X de poudre s'indexe parfaitement bien sur la base d'une maille monoclinique de paramètres

$$a = 5,842 \text{ \AA}; \quad b = 17,657 \text{ \AA}; \\ c = 17,716 \text{ \AA}; \quad \beta = 90,86^\circ,$$

maille parfaitement justifiable par le modèle structural représenté à la Fig. 7.

Les difficultés expérimentales rencontrées pour ordonner cette phase, et qui traduisent certainement la diminution rapide des interactions entre clusters avec

TABLEAU I
SÉRIE $A_n B_2 X_{2n+8}$ ($n \geq 2$) OU $M_m X_{2m+4}$

m	n	Formule	Formulation structurale	Exemples connus ou possibles (?)	Références
4	2	MX_3	$A_2 B_2 X_{12}$	$BaZrF_6 \alpha$	23
5	3	$MX_{2,80}$	$A_3 B_2 X_{14}$	K_2ReF_8	24
6	4	$MX_{2,67}$	$A_4 B_2 X_{16}$		
7	5	$MX_{2,57}$	$A_5 B_2 X_{18}$	M_3ZrF_{10} ($M = Sr, Ba, Pb$)	22
8	6	$MX_{2,50}$	$A_6 B_2 X_{20}$		
9	7	$MX_{2,44}$	$A_7 B_2 X_{22}$		
10	8	$MX_{2,40}$	$A_8 B_2 X_{24}$		
11	9	$MX_{2,36}$	$A_9 B_2 X_{26}$	Pb_5ZrF_{14} (?)	25
12	10	$MX_{2,33}$	$A_{10} B_2 X_{28}$		

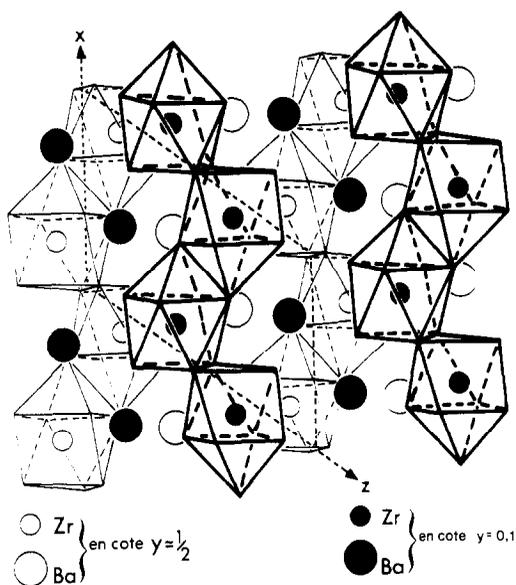


FIG. 5. Enchaînement des polyèdres $[ZrF_8]$ dans la structure $BaZrF_6 \alpha$ (groupe d'espace $P2_1/c$).

leur dilution croissante dans la matrice fluorine, rendent peu vraisemblable l'existence de structures ordonnées correspondant aux termes supérieurs ($n > 10$) de la série.

Série homologue $A_n B_2 X_{2n+6}$ ou plus généralement $M_m X_{2m+2}$

Tous les travaux relatifs aux systèmes PbF_2-MF_3 , avec $M = Cr, Fe, Ti, V, Ga$, et

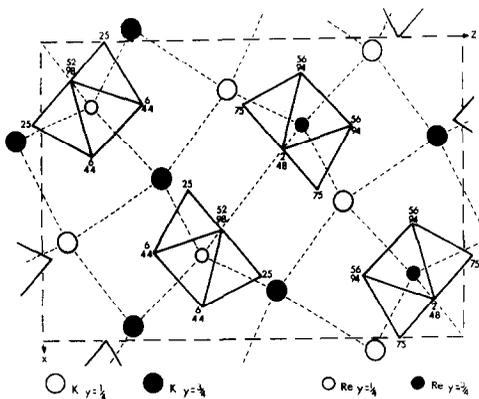


FIG. 6. Représentation de la structure de K_2ReF_8 en projection sur le plan $x0z$ (groupe d'espace $Pnma$).

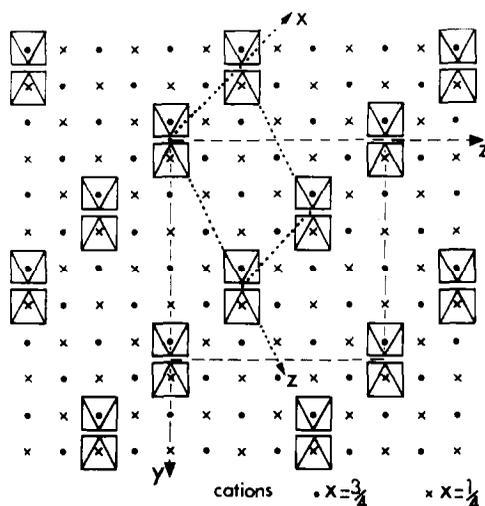


FIG. 7. Représentation idéalisée du modèle structural applicable aux composés Pb_5ZrF_{14} (série $M_m X_{2m+4}$, maille ---) et Pb_5GaF_{13} (série $M_m X_{2m+2}$, maille . . .).

Al, font état quasi systématiquement de l'existence de phases de type fluorine excédentaire en anions, soit non stoechiométriques et désordonnées, soit stoechiométriques et ordonnées (26-33). Il était tentant d'appliquer à ces phases ordonnées dont les structures ne sont malheureusement pas connues, mais dont le spectre X de poudre est chaque fois caractéristique de l'existence d'un sous-réseau F cationique, le modèle structural précédent. La présence de cations de petite taille comme Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} en coordinence 8, nous semblant extrêmement peu probable, bien que, comme en atteste la coordinence 8 exceptionnelle du rhénium VI dans K_2ReF_8 , ce type de structure semble favoriser les coordinences élevées, nous avons pensé que si le modèle ne pouvait pas être strictement extrapolé à ces phases, le principe plus large de cluster monodimensionnel réparti dans une matrice fluorine, pourrait par contre leur être appliqué.

L'analyse de la structure du composé K_2NbF_7 (34, 35) dont la projection est représentée à la Fig. 8 devait confirmer le bien-fondé de nos hypothèses. Cette struc-

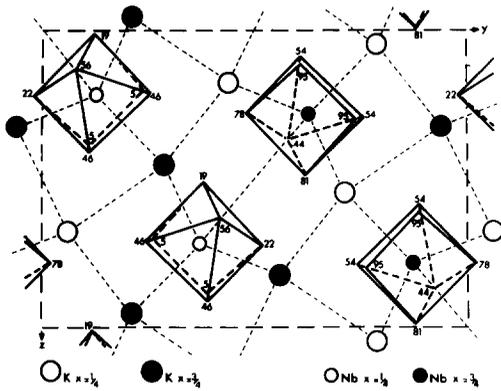


FIG. 8. Représentation de la structure de K_2NbF_7 en projection sur le plan yOz (groupe d'espace $P2_1/c$).

ture présente en effet, comme le montre l'examen comparé des Figs. 6 et 8, une très grande similitude avec celle de K_2ReF_8 , la seule différence résidant au niveau des anions structurellement excédentaires par rapport à la fluorine, dont une moitié est absente dans K_2NbF_7 . L'enlèvement d'un des quatre anions (ceux en cote $x \approx 0$) occupant les sommets d'une des deux faces carrées de chaque antiprisme (la face du cube original ayant tourné de 45°) transforme ledit antiprisme en polyèdre $[MX_7]$ qui peut être décrit comme un prisme trigonal monocappé légèrement déformé, ou à la rigueur, comme une bipyramide pentagonale fortement distordue. Le cluster monodimensionnel est donc dans K_2NbF_7

constitué par une colonne infinie de polyèdres $[NbF_7]$ indépendants, de formule $(Nb_2F_6)_\infty$, l'excès anionique par rapport à la fluorine n'étant plus que de 1 anion par atome de niobium substitué au potassium.

Ces clusters Nb_2F_6 sont disposés exactement de la même manière et occupent le même volume que les clusters à base d'antiprismes dans K_2ReF_8 ; les volumes des deux mailles sont en effet extrêmement voisins: $658,91 \text{ \AA}^3$ pour K_2ReF_8 , $631,84 \text{ \AA}^3$ pour K_2NbF_7 .

K_2NbF_7 constituerait ainsi le terme $n = 4$ d'une nouvelle série homologue $A_nB_2X_{6+2n}$ (n entier ou fractionnaire ≥ 2) ou plus généralement M_mX_{2m+2} ($m = n + 2$), dont les structures idéalisées de la Fig. 4 restent parfaitement représentatives.

Les termes entiers les plus simples de cette série sont reportés au Tableau II. Peu d'exemples concrets connus peuvent leur être associés, mais il est fort raisonnable de penser que les phases ordonnées de basse température susceptibles de se former dans les domaines non stoechiométriques riches en plomb des systèmes PbF_2-MF_3 et dont certaines sont signalées dans ce même tableau, présentent une structure de ce type. Une étude structurale complète de ces diverses phases serait évidemment nécessaire pour confirmer, ou infirmer, ces hypothèses. Toutefois, les premiers résultats

TABEAU II

SÉRIE $A_nB_2X_{2n+6}$ ($n \geq 2$) OU M_mX_{2m+2}

m	n	Formule générale	Formule structurale	Exemples connus ou possibles (?)	Références
4	2	$MX_{2,50}$	$A_2B_2X_{10}$		
5	3	$MX_{2,40}$	$A_3B_2X_{12}$		
6	4	$MX_{2,33}$	$A_4B_2X_{14}$	K_2NbF_7	34, 35
7	5	$MX_{2,286}$	$A_5B_2X_{16}$		
8	6	$MX_{2,250}$	$A_6B_2X_{18}$	Pb_3TiF_9 (?)	29
9	7	$MX_{2,222}$	$A_7B_2X_{20}$		
10	8	$MX_{2,20}$	$A_8B_2X_{22}$	Pb_4VF_{11} (?)	26, 27
11	9	$MX_{2,182}$	$A_9B_2X_{24}$	$Ba_9Al_2F_{24}$ (?)	40
12	10	$MX_{2,167}$	$A_{10}B_2X_{26}$	Pb_5GaF_{13} (?)	28

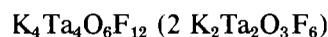
acquis sur un monocristal de composition probable Pb_5GaF_{13} , sont caractéristiques d'une maille monoclinique de paramètres $a \approx a_F 2^{1/2}$, $b \approx a_F$, $c = a_F 5^{1/2}$, $\beta \approx 99^\circ$, parfaitement compatible avec le modèle théorique de la Fig. 7.

Generalisation du principe de structures a clusters monodimensionnels

L'étude bibliographique imposée par la recherche de structures ordonnées susceptibles d'être intégrées dans les séries précédentes nous a montré que nombre de structures apparemment très éloignées de la structure fluorine pouvaient en fait être utilement décrites sur la base d'une répartition ordonnée de colonnes infinies de polyèdres variés, au sein d'un réseau cationique F de type fluorine. Nous ne donnerons ici qu'un exemple particulièrement significatif, celui du composé $K_2Ta_2O_3F_6$ (36). La projection de sa structure sur le plan xOz est représentée à la Fig. 9. Sa comparaison avec celles de K_2ReF_8 et K_2NbF_7 représentées respectivement aux Figs. 6 et 7, montre les liens évidents qui l'unissent à ces deux structures. On voit en effet que la substitution de chaque atome de tantale au centre des antiprismes d'une

colonne virtuelle $Ta_2O_4F_4$ (B_2X_8) d'antiprismes indépendants caractéristique de la structure K_2ReF_8 , par le groupement [Ta-O-Ta] quasi linéaire, suffit à transformer cette colonne en une double chaîne $Ta_4O_6F_4$ (B_4X_{10}) en zig-zag d'octaèdres alternativement en cote $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ et liés par un sommet.

Ce nouveau cluster monodimensionnel, beaucoup plus volumineux provoque évidemment une déformation bidimensionnelle relativement importante du sous-réseau d'atomes de potassium. L'ensemble $K_2(Ta_2O)$, très souple reste cependant caractéristique d'un sous-réseau cationique de type fluorine. Le composé $K_2Ta_2O_3F_6$ pourrait donc dans ces conditions être formulé structuralement:



et être considéré comme le terme $n = 4$ d'une nouvelle série à cluster monodimensionnel M_mX_{2m+2} , correspondant à l'intercroissance ordonnée du cluster B_4X_{10} et de colonnes fluorines AX_2 selon $B_4X_{10} + n AX_2 \rightarrow A_nB_4X_{2n+10}$ ($n \geq 2$, $m = n + 4$).

Conclusions

Nous avons essayé de montrer dans ce mémoire que de nombreux composés présentant une structure ordonnée dérivant de la fluorine par excès d'anions, appartiennent en fait à la même famille structurale caractérisée essentiellement par la présence de clusters monodimensionnels.

Dans ces composés, l'excès anionique par rapport à la composition idéale fluorine MX_2 se localise dans des colonnes infinies de polyèdres, indépendants ou non-antiprismes quadratiques [BX_8] pour la série $A_nB_2X_{2n+8}$ (M_mX_{2m+4}), prismes trigonaux monocappés [BX_7] pour la série $A_nB_2X_{2n+6}$ (M_mX_{2m+2}), octaèdres pour la série $A_nB_4X_{2n+10}$ (M_mX_{2m+2})—régulièrement répartis au sein d'une matrice fluorine.

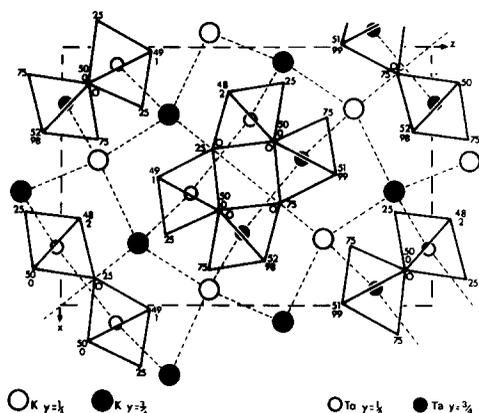


FIG. 9. Représentation de la structure de $K_2Ta_2O_3F_6$ en projection sur le plan xOz (groupe d'espace $Pnma$).

L'insertion dans un réseau fluorine de ces colonnes infinies, provoque une densification locale du sous-réseau anionique extrêmement contraignante sur le plan stérique, beaucoup plus par exemple que celle provoquée par la constitution d'un groupe fini de six antiprismes; elle correspond en effet à l'insertion d'un (série M_mX_{2m+2}), voire deux (série M_mX_{2m+4}) anions par cation constitutif du cluster infini, contre seulement quatre anions (au mieux cinq si la cavité cuboctaédrique est occupée) pour six cations dans ce type de cluster fini. Elle ne peut donc avoir lieu à notre sens que s'il existe une différence de taille suffisamment grande entre les cations volumineux (tels Pb^{2+} ou K^+) constitutifs du sous-réseau cationique fluorine et les cations plus petits inclus dans le cluster monodimensionnel.

Autrement dit, les phases ordonnées à cluster monodimensionnel doivent être attendues uniquement dans des systèmes fluorés associant un gros cation à un petit comme par exemple les systèmes:

$MF - M'F_5$ ou $MF - M'F_6$ ($M = K, Rb, Cs, Tl, \dots, M' = Nb, Ta, \dots, Re, Mo, W, \dots$);
 $MF_2 - M'F_3, MF_2 - M'F_4, MF_2 - M'F_5 \dots$
 ($M = Sr, Ba, Pb, \dots, M' = Al, Cr, Fe, Ga, Ti, V, \dots, Zr, Hf, \dots, Nb, Ta, \dots$)

alors que des systèmes tels $NaF - ZrF_4, CaF_2 - LnF_3, KF - LnF_3$ doivent engendrer plutôt des phases ordonnées à clusters finis.

Pour conclure il est intéressant de souligner le rôle structural fondamental, bien souvent négligé lors de la description traditionnelle des macrostructures ioniques, joué par le sous-réseau cationique, qui dans ces structures, comme dans les phases fluorine excédentaire infiniment adaptables à structure vernier (37-39), assure par sa souplesse et sa stabilité la cohérence de l'édifice cristallin.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Professeur D. J. M. Bevan pour ses remarques judicieuses concernant ce travail.

References

1. C. LUCAT, A. RHANDOUR, J. M. REAU, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **29**, 373 (1979).
2. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1971).
3. D. STEELE, P. E. CHILDS, ET B. E. F. FENDER, *J. Phys. C* **5**, 2677 (1972).
4. J. SCHOONMAN ET K. E. D. WAPENAAR, *J. Electrochem. Soc.* **126**(8), 1385 (1979).
5. K. E. D. WAPENAAR ET J. SCHOONMAN, *J. Electrochem. Soc.* **126**(4), 667 (1979).
6. J. M. REAU ET J. PORTIER, in "Solid Electrolytes" (P. Hagenmuller et W. Van Gool, Eds.), p. 313. Academic Press, New York (1978).
7. B. T. M. WILLIS, *J. Phys.* **25**, 431 (1964).
8. C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* **9**, 1845 (1976).
9. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, in "Proceedings, Tenth Rare Earth Research Conference," p. 527 (1973).
10. N. V. PODBEREZSKAYA, I. A. BAIDINA, S. V. BORISOV, ET N. V. BELOV, *J. Struct. Chem.* **17**(1), 122 (1976).
11. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3227 (1976).
12. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, ET M. T. ROUX, *J. Solid State Chem.* **24**, 331 (1978).
13. J. H. BURNS, R. D. ELLISON, ET H. A. LEVY, *Acta Crystallogr.* **13**(24), 230 (1968).
14. D. J. M. BEVAN, O. GREIS, ET J. STRÄHLE, *Acta Crystallogr. Sect. A* **36**, 889 (1980).
15. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 175 (1977).
16. B. P. SOBOLEV ET P. P. FEDOROV, *J. Less-Common Metals* **60**, 33 (1978).
17. B. P. SOBOLEV, K. B. SEIRANIAN, L. S. GARASHINA, ET P. P. FEDOROV, *J. Solid State Chem.* **28**, 51 (1979).
18. N. L. TRACHENKO, L. S. GARASHINA, O. E. IZOTOVA, V. B. ALEKSANDROV, ET B. P. SOBOLEV, *J. Solid State Chem.* **8**, 213 (1973).
19. O. GREIS, *J. Solid State Chem.* **24**, 277 (1978).
20. W. GETTMANN ET O. GREIS, *J. Solid State Chem.* **26**, 255 (1978).
21. O. GREIS, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 481 (1978).
22. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **15**, 45 (1980).
23. J. P. LAVAL, R. PAPIERNIK, ET B. FRIT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1070 (1978).
24. P. A. KOZMIN, *Zh. Strukt. Khim.* **5**(1), 70 (1964).

25. C. DEPIERREFIXE, Thèse de 3ème cycle, Limoges (1980).
26. J. C. CRETENET, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 399 (1973).
27. J. RAVEZ ET D. DUMORA, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **269**, 235 (1969).
28. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1753 (1970).
29. J. RAVEZ ET M. VASSILIADIS, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **270**, 219 (1970).
30. J. RAVEZ ET M. DUALE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **270**, 56 (1970).
31. A. DE KOZAK, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268**, 2184 (1969).
32. J. RAVEZ, M. DARRIET, R. VON DER MÜHLL, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 234 (1971).
33. R. G. SHORE ET B. M. WANKLYN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 79 (1969).
34. J. C. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1252 (1939).
35. G. M. BROWN ET L. A. WALKER, *Acta Crystallogr.* **20**, 220 (1966).
36. M. VLASSE, J. P. CHAMINADE, ET M. POUCHARD, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **99**, 3 (1976).
37. J. S. ANDERSON, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **10**, 1107 (1973).
38. B. G. HYDE, A. N. BAGSHAW, S. ANDERSSON, ET M. O. KEEFFE, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **4**, 43 (1974).
39. R. PAPIERNIK, D. MERCURIO, ET B. FRIT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1769 (1980).
40. J. RAVEZ, Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux (1968).