

Structure cristalline de $K_3NbAs_2O_9$

MOHAMED FAOUZI ZID* ET TAHAR JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire,
1060 Tunis, Tunisia*

NOUREDDINE JOUINI

*Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique,
1000 Tunis, Tunisia*

ET MOHAMED OMEZZINE

*Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques de Monastir,
5000 Monastir, Tunisia*

Received January 3, 1989; in revised form April 12, 1989

$K_3NbAs_2O_9$ is a new compound of $M_r = 503.4$: orthorhombic, $Pnma$, $a = 22.389(6)$, $b = 5.436(1)$, $c = 7.870(2)$ Å, $V = 957.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 3.495$ g/cm³, $AgK\bar{\alpha}$, $\lambda = 0.5608$ Å, $\mu = 97.6$ cm⁻¹, $F(000) = 1287$, $R = 0.050$, $wR = 0.046$ for 661 independent reflections. The structure contains chains of AsO_4 tetrahedra and NbO_6 octahedra sharing corners. They are staggered and connected by Nb–O(5)–As bridges to form ((puckered)) layers parallel to the bc plane. The K^+ ions, located in channels communicating by the interlayer spaces, contribute mainly by holding together chains belonging to the same layer. Although the niobium atom is off-center in an “ O_6 ” octahedron and forms a short Nb– $O_{axial}(1)$ distance and a long Nb– $O_{axial}(5)$ distance, the hypothesis of square pyramidal coordination is rejected by showing indirectly the influence of the Nb atom on O(5) from a comparison between the As– $O_{equatorial}$ and the As–O(5) distances in the Nb–O–As bridges. The structure of β -TaH(PO₄)₂ (three-dimensional anion) derives from that of $K_3NbAs_2O_9$ (two-dimensional) through the sharing of the homolog of O(1) between successive layers, thus locking the communication between the channels containing the H^+ ions. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Les systèmes du type $M^I-O-M-M'$ où $M = Sb$ (1–5), Mo (6–8), Nb (9, 10), Ta (11, 12), Ti (13, 14), etc., forme des octaèdres MO_6 et M' , essentiellement égal à P , forme des tétraèdres $M'O_4$ font actuellement l'objet d'investigations (la liste des références indiquées ci-dessus n'est pas exhaustive). Ils donnent en effet naissance à des maté-

riaux pouvant présenter des propriétés intéressantes (catalytiques, d'échange d'ions, de conduction ionique).

Nous nous sommes intéressés au cas où $M' = As$. L'arsenic dans les arsénates condensés possède généralement les coordinences 4 et 6 simultanément (15–18) mais en présence d'un autre élément de coordinence 6 il adopte exclusivement la coordinence 4. Une seule exception à cette règle a été signalée par l'un d'entre nous dans le composé $Na(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2$ (19). Ainsi

* To whom correspondence should be addressed.

nous avons entrepris d'explorer les systèmes Na–O–Sb–As (20, 21) et K–O–Nb–As (22, 23). Ce mémoire présente l'étude structurale d'une nouvelle phase $K_3NbAs_2O_9$ caractérisée dans le système K_2O – Nb_2O_5 – As_2O_5 .

Préparation

Le composé $K_3NbAs_2O_9$ est obtenu sous forme de monocristaux à partir d'un mélange stoechiométrique de K_2CO_3 , Nb_2O_5 et $NH_4H_2AsO_4$, préchauffé à 400°C pendant 6 heures en vue de la décomposition du sel d'ammonium. La réaction est totale après deux calcinations de 24 heures à 600 et 700°C, entrecoupées d'un broyage. Les cristaux se présentent sous forme de bâtonnets de dimensions approximatives $0,17 \times 0,08 \times 0,06$ mm.

Etude radiocristallographique

L'étude sur chambre de Weissenberg révèle une symétrie orthorhombique. Les conditions d'extinction relevées sur les diagrammes de diffraction,

$$\begin{aligned} 0kl: k + l &= 2n + 1 \\ 0k0: k &= 2n + 1 \\ hk0: h &= 2n + 1, \end{aligned}$$

sont compatibles avec les groupes d'espace $Pn2_1a$ et $Pnma$. C'est dans ce dernier groupe que la structure a été résolue.

L'affinement par moindres carrés des paramètres de la maille en utilisant les 38 premières raies du cliché de poudre conduit à: $a = 22,389(6)$; $b = 5,536(1)$; $c = 7,870(2)$ Å; $V = 957,8(7)$ Å³ et $\rho = 3,495$ g/cm³. Le nombre de groupements formulaires déduit de l'étude structurale est $Z = 4$. Le cliché de poudre dont le dépouillement est donné au tableau I a été effectué au moyen d'une chambre à focalisation Enraf–Nonius de type Guinier–Dewolf utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å). Les intensités reportées dans ce tableau sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées sur l'enregistrement du diagramme de

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE $K_3NbAs_2O_9$

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
2 0 1	6,435	6,439	100	5 0 3	2,263	2,264	15
3 0 1	5,421	5,416	38	6 2 0)		2,197)	
0 1 1	4,473	4,473	15	(2,195	(7
2 1 1	4,152	4,154	30	2 2 2)		2,193)	
5 0 1	3,892	3,893	37	5 1 3	2,088	2,090	<5
3 1 1	3,835	3,837	31	4 2 2	2,075	2,077	<5
2 0 2	3,710	3,713	44	7 0 3	2,028	2,029	31
4 1 1	3,490	3,495	5	5 2 2	2,000	2,001	30
4 0 2	3,217	3,220	45	1 0 4	1,9600	1,9602	10
1 1 2	3,159	3,156	59	10 0 2	1,9470	1,9464	18
6 1 0	3,075	3,077	82	8 0 3	1,9141	1,9143	<5
5 0 2	2,955	2,956	51	3 0 4	1,9035	1,9027	<5
6 1 1	2,866	2,866	28	8 2 1	1,8925	1,8929	<5
4 1 2	2,768	2,770	25	10 1 2)		1,8325)	
0 2 0	2,716	2,718	27	(1,8313	(14
2 2 1	2,507	2,504	5	3 2 3)		1,8301)	
3 2 1)		2,429)		4 1 4	1,7559	1,7568	12
(2,425	(<5	2 3 1	1,7436	1,7443	6
6 1 2)		2,424)		10 2 0	1,7280	1,7284	<5
8 1 1)		2,373)		3 3 1	1,7182	1,7185	10
(2,372	(<5	2 3 2)		1,6285)	
9 0 1)		2,373)		(1,6273	(24
1 1 3	2,349	2,350	<5	7 2 3)		1,6258)	
8 0 2	2,281	2,281	13	11 0 3	1,6082	1,6085	5

poudre réalisé sur un diffractomètre CGR de type THETHA 60 opérant avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 1,7889$ Å).

Résolution de la structure

Les coordonnées des atomes de niobium et d'arsenic ont été obtenues au moyen du programme MULTAN80 (24). A ce stade le facteur de reliabilité R est égal à 0,28. Tous les autres atomes ont été révélés par des synthèses de Fourier-différence successives alternées avec quelques cycles d'affinement. Les résultats de l'affinement final sont consignés dans le tableau II. Une correction de diffusion anormale a été appliquée aux atomes de niobium, d'arsenic et de potassium. Aucune correction d'absorption n'a été faite ($\mu R = 0,49$). Une synthèse de Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif [$\Delta\rho_{max} = (0,84; -0,90$ e · Å⁻³)]. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés dans le tableau III et les principaux angles de liaisons et distances interatomi-

TABLEAU II
CONDITIONS DE LA COLLECTE DES INTENSITÉS ET DONNÉES RELATIVES À L’AFFINEMENT
DE LA STRUCTURE DE $K_3NbAs_2O_9$

Collecte de données	
Appareillage	Diffractomètre automatique Philips PW1100
Longueur d’onde (Å)	AgK α $\lambda = 0,5608$
Mode de balayage	ω - 2θ
Vitesse de balayage	0,03°/sec
Largeur de balayage	$\Delta\omega(^{\circ}) = 1,20 + 0,2 \text{ tg } \theta$
Domaine angulaire ($^{\circ}$)	$3 < \theta < 20$ ($-26 \leq h \leq 26; 0 \leq k \leq 6; 0 \leq l \leq 9$)
Réflexions de références	
mesurées toutes les 60 mn	2 4 0; 0 6 1; 2 1 1
Ecart moyen	0,7%
Nombre de réflexions observées	1287
Définition des ((inobservées))	$I_{\text{top}} - 2(I_{\text{top}})^{1/2} < I_{\text{bck}}^a$
Nombre de réflexions indépendantes	661
Facteur de consistance interne	$R_{\text{int}} = 0,043$
Affinement	
Basé sur F , par pleine matrice des moindres carrés, à l’aide du programme ORXFLS4 (26)	
$R = \Sigma[F_o - F_c]/\Sigma F_o$	0,050
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2/\Sigma F_o^2]^{1/2}$	0,046 ^b
Pondération	$w = 1/\sigma^2$
Nombre de réflexions utilisées	661
Nombre de données par paramètre	11
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,002

^a I_{top} : nombre de coups/sec enregistré au sommet du pic; I_{bck} : moyenne en coups/sec des mesures du fond continu pendant 5 sec à chaque extrémité du domaine balayé.

^b La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs.

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES RÉDUITES ET FACTEURS
D’AGITATION THERMIQUE (Å²) DE $K_3NbAs_2O_9$

Atome	x/a	y/b	z/c	B_{eq} ou B_{iso}
Nb	0,3542(1)	3/4	0,3156(3)	0,72(7) ^a
As(1)	0,4385(1)	1/4	0,1419(3)	0,69(9) ^a
As(2)	0,2907(1)	1/4	0,5464(3)	0,90(9) ^a
K(1)	0,4670(2)	1/4	0,6209(7)	2,2 (2) ^a
K(2)	0,2028(2)	3/4	0,5212(7)	1,9 (2) ^a
K(3)	0,3997(2)	3/4	0,8467(7)	2,8 (3) ^a
O(1)	0,4061(7)	3/4	0,479 (2)	1,9 (3)
O(2)	0,4885(6)	1/4	0,296 (2)	1,4 (3)
O(3)	0,3397(6)	1/4	0,699 (2)	2,4 (3)
O(4)	0,4587(6)	1/4	-0,055 (2)	1,9 (3)
O(5)	0,2829(6)	3/4	0,103 (2)	1,6 (3)
O(6)	0,3896(3)	0,495(2)	0,167 (1)	1,0 (2)
O(7)	0,2981(4)	0,497(2)	0,414 (1)	1,6 (2)

$$^a B_{\text{eq}} = 4/3 \Sigma_i \Sigma_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j.$$

ques dans le tableau IV. Tous les calculs ont été effectués à l’aide d’un ordinateur digital “VAX/VMS 11/780”.

Description et discussion de la structure

Cette structure est caractérisée par l’existence d’un anion en couches ((crénées)) bidimensionnelles infinies $NbAs_2O_9^{3-}$ constituées d’octaèdres NbO_6 et de tétraèdres AsO_4 partageant des sommets. Elle possède des canaux communiquant avec l’espace inter-couches où sont logés les ions K^+ .

Le motif est formé par l’assemblage d’un octaèdre NbO_6 et de deux tétraèdres AsO_4 (fig. 1 et fig. 2): les atomes O(6) et O(7) formant une arête de l’octaèdre sont mis en

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) DANS $K_3NbAs_2O_9$

				Octaèdre NbO_6			
Nb-O(1)	1,74(1)			O(1)-Nb-O(6)	99,8(4) × 2		
-O(6)	1,98(1) × 2			-O(7)	97,6(5) × 2		
-O(7)	2,02(1) × 2			-O(5)	178,4(6)		
-O(5)	2,32(1)			O(6)-Nb-O(6')	88,9(5)		
				-O(7)	89,9(4) × 2		
$d(O-O)$	O(6)	O(7)	O(5)	-O(7')	162,4(3) × 2		
O(1)	2,85(2)	2,83(2)	—	-O(5)	81,3(4) × 2		
O(6)	2,77(2)	2,82(1)	2,81(1)	O(7)-Nb-O(7')	86,0(6)		
O(7)	2,82(1)	2,75(2)	2,83(1)	-O(5)	81,2(4) × 2		
				Tétraèdre $As(1)O_4$		Tétraèdre $As(2)O_4$	
As(1)-O(4)	1,61(1)			As(2)-O(3)	1,63(2)		
-O(2)	1,65(1)			-O(5 ⁱⁱ)	1,70(1)		
-O(6)	1,74(1) × 2			-O(7)	1,71(1) × 2		
O(4)-As(1)-O(2)	120,9(7)			O(3)-As(2)-O(5 ⁱⁱ)	117,3(3)		
-O(6)	106,7(4) × 2			-O(7)	112,8(4) × 2		
O(2)-As(1)-O(6 ⁱⁱⁱ)	110,1(4) × 2			O(5 ⁱⁱ)-As(2)-O(7)	104,6(4) × 2		
O(6)-As(1)-O(6 ⁱⁱⁱ)	100,1(4)			O(7)-As(2)-O(7 ⁱⁱⁱ)	103,6(6)		
		Polyèdre $K(1)O_8$		Polyèdre $K(2)O_9$		Polyèdre $K(3)O_9$	
K(1)-O(4 ^{iv})	2,56(2)	K(2)-O(7)	2,68(1) × 2	K(3)-O(2 ^{vi})	2,74(1)		
-O(2)	2,60(1)	-O(3 ^v)	2,71(2)	-O(6 ^v)	2,89(1) × 2		
-O(3)	2,92(2)	-O(6 ^v)	2,72(1) × 2	-O(1)	2,89(2)		
-O(1 ^{vii})	2,95(2)	-O(5 ^v)	2,81(1) × 2	-O(4 ^{iv})	3,12(1) × 2		
-O(2)	2,97(1) × 2	-O(7 ^v)	3,37(1) × 2	-O(3)	3,25(1) × 2		
-O(1)	3,24(1) × 2			-O(5 ^{iv})	3,30(2)		

Note. Code de symétrie: (i) $x, 3/2 - y, z$; (ii) $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$; (iii) $x, 1/2 - y, z$; (iv) $x, y, 1 + z$; (v) $1/2 - x, 1 - y, z - 1/2$; (vi) $-x, 3/2 + y, -z$; (vii) $1 - x, y - 1/2, 1 - z$.

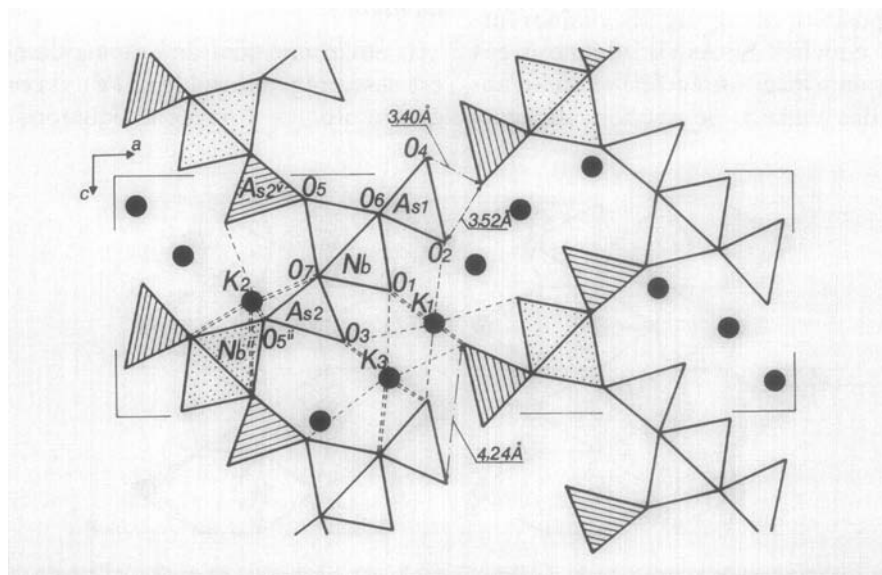


FIG. 1. Vue de profil, selon O_y , de deux couches «crénées» dans la structure de $K_3NbAs_2O_9$.

commun avec respectivement As(1) et As(2). Ces motifs forment des chaînes infinies selon la direction b (fig. 2). Deux motifs successifs sont reliés par les ponts Nb–O(6ⁱ)–As(1) et Nb–O(7ⁱ)–As(2). Chaque chaîne est connectée à ses deux voisines, disposées en zig zag, au moyen de liaisons Nb–O(5)–As(2) (fig. 1), pour donner naissance à une couche parallèle au plan bc .

Ainsi chaque octaèdre NbO₆ met en commun cinq sommets avec respectivement quatre tétraèdres AsO₄ de la même chaîne et un tétraèdre appartenant à une chaîne voisine, le sixième non partagé pointe vers l'espace inter-couches. Les tétraèdres As(2)O₄ assurent la jonction entre chaînes. Ils mettent chacun en commun un sommet avec un octaèdre de la chaîne voisine et deux sommets avec deux octaèdres de la même chaîne; le quatrième sommet, libre, est dirigé vers l'intérieur du canal. Enfin le tétraèdre As(1)O₄ ne partage que deux de ses sommets avec deux octaèdres de la même chaîne les deux autres non doublement liés pointent vers l'espace inter-couches.

Canaux communicants et ions K⁺

La disposition en zig zag des chaînes formant les couches NbAs₂O₃³⁻ donne à ces dernières un aspect «crénélé» et laisse apparaître des canaux de section allongée,

disposés transversalement par rapport aux plans des couches (fig. 1) et communiquant entre eux par l'espace inter-couches. Les cations K⁺(1) et K⁺(3) sont situés à la limite de l'intersection de ces canaux avec l'espace inter-couches (fig. 2). K⁺(2) est logé dans la partie du canal pénétrant la couche. En considérant une sphère de coordination de rayon égal à 3,5 Å, on met en évidence huit atomes d'oxygène autour de K⁺(1), formant un antiprisme d'Archimède déformé, et neuf autour de chacun des cations K⁺(2) et K⁺(3), situés aux sommets de polyèdres quelconques.

La fonction des ions K⁺ dans la structure n'est pas essentiellement d'assurer la cohésion des couches entre elles mais plutôt de contribuer à maintenir les chaînes à l'intérieur d'une même couche. En effet sur les vingt six liaisons K–O mentionnées au tableau IV, vingt deux sont formées avec des atomes d'oxygène d'une même couche et seulement quatre avec des atomes appartenant à la couche suivante (fig. 1). Les couches sont donc très faiblement liées entre elles.

Octaèdre NbO₆ et coordinence du niobium

L'environnement de l'atome de niobium est assez régulier (tableau IV), il comporte quatre atomes d'oxygène équatoriaux for-

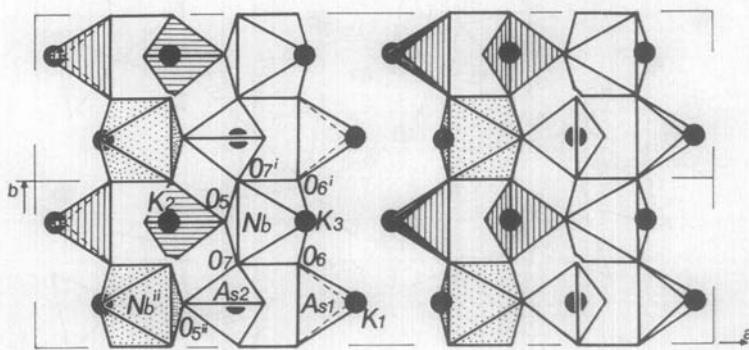


FIG. 2. Projection de la structure de $K_3NbAs_2O_9$ sur le plan ab mettant en évidence l'espace inter-couches.

mant un carré peu déformé: O(6) et O(7), de côtes y sensiblement égales, et leurs images dans le miroir perpendiculaire à O_y . Les atomes d'oxygène axiaux O(1) et O(5) sont approximativement alignés avec celui de niobium (angle O(1)-Nb-O(5) = 178,4(6)°). La droite O(1)-Nb-O(5) passe par le centre de gravité du carré équatorial et fait avec la normale à ce dernier un angle de 0,5(4)°. L'atome de niobium est décentré de 0,304(6) Å vers O(1), non lié par ailleurs dans la charpente covalente, avec lequel il forme une liaison courte ($d(Nb-O(1)) = 1,73(2)$ Å). En se décentrant Nb s'éloigne de O(5) ($d(Nb-O(5)) = 2,32(1)$ Å) et pénètre dans une pyramide à base carrée. Ce comportement n'est pas propre au niobium il est observé également par exemple pour Ti (25), Ta (25) et Mo^V (6). Il conduit certains auteurs à proposer alors la coordination 5 pour ces éléments.

Toutefois, dans le cas présent, il ne nous paraît pas justifié d'envisager la coordination pyramidale. Une preuve indirecte de l'influence du niobium sur O(5) est fournie par les longueurs des liaisons As-O dans les ponts Nb-O-As. En effet la longueur d'une branche du pont renseigne sur la force de la liaison dans laquelle l'oxygène est engagé dans l'autre branche. Or la comparaison de la longueur de la liaison As(2)-O(5)Nb (1,70 Å) avec celles faisant intervenir les atomes d'oxygène équatoriaux O(6) et O(7) de l'octaèdre NbO₆ montre qu'elle est du même ordre de grandeur que celle de As(2)-O(7)Nb (1,71 Å) et se trouve même être légèrement inférieure à celle de As(1)-O(6)Nb (1,74 Å) (cette distance est discutée au paragraphe suivant). De ce point de vue l'oxygène O(5) doit être inclus dans le polyèdre de coordination du niobium au même titre que les oxygènes équatoriaux. Soulignons que l'atome d'oxygène O(5) a une importance particulière dans cette structure car il est responsable de la dimensionalité 2 du composé en assurant, par l'intermédiaire des ponts Nb-

O(5)-As, la cohésion des chaînes au sein d'une couche. Si la liaison Nb-O(5) était inexistante ou faible, comparable par exemple à une liaison alcalin-oxygène, les chaînes ne seraient plus associées dans une charpente covalente. Dans ce cas l'anion serait unidimensionnel.

Tétraèdres AsO₄

Les moyennes des distances As(1)-O et As(2)-O respectivement de 1,68(2) Å et de 1,69(2) Å sont conformes à celles que nous avons observées dans d'autres structures d'arséniates (15, 21, 22, 27). Nous relevons dans le tétraèdre As(1)O₄ que les longueurs des liaisons As(1)-O(2) (1,65(1) Å) et As(1)-O(4) (1,61(1) Å) correspondant à des atomes d'oxygène de même type (non mis en commun) diffèrent sensiblement. Il semble que l'affaiblissement relatif de la liaison As(1)-O(2) soit dû à des interactions K⁺-O plus importantes pour O(2) que pour O(4). En effet O(2) est situé à courte distance de deux cations: $d(K^+(1)-O(2)) = 2,60$ Å et $d(K^+(3)-O(2)) = 2,74$ Å, tandis que O(4) ne possède qu'un voisin proche K⁺(1) à 2,56 Å. L'existence de deux atomes d'oxygène à courte distance de l'arsenic dans As(1)O₄ se répercute sur la longueur (1,74 Å) des deux autres liaisons du même environnement As(1)-O(6)Nb et As(1)-O(6ⁱⁱ)Nb. Cette valeur est sensiblement plus élevée que celles correspondant aux liaisons As(2)-O(7)Nb (1,71 Å) et As(2)-O(5ⁱⁱ)Nb (1,70 Å) se manifestant dans le tétraèdre As(2)O₄. En effet

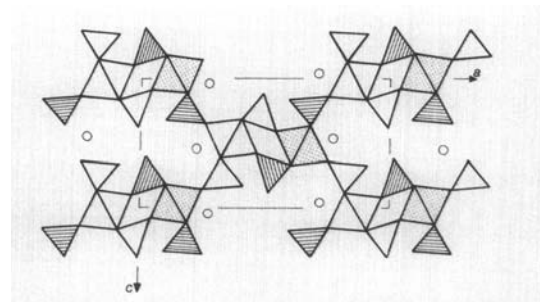


FIG. 3. Projection de la structure de $\beta\text{-TaH}(\text{PO}_4)_2$ sur le plan ac d'après la référence (11).

ce dernier ne comporte qu'un seul atome d'oxygène, non lié par ailleurs, formant une liaison forte: $d(\text{As}(2)-\text{O}(3)) = 1,63(2) \text{ \AA}$.

La comparaison de cette structure avec celles constituées d'un assemblage octaèdres-tétraèdres permet d'établir une relation avec celle de $\beta\text{-TaH}(\text{PO}_4)_2$ (11) représentée à la fig. 3. En effet on peut considérer que cette dernière (de dimensionalité 3) dérive de celle de $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (de dimensionalité 2) par la mise en commun d'un sommet oxygène de l'octaèdre NbO_6 (l'homologue de O(1) non partagé dans $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$) avec l'homologue de O(2) appartenant à un tétraèdre de la couche voisine.

Références

1. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **58**, 253-256 (1985).
2. Y. PIFFARD, S. OYETOLA, S. COURANT, ET A. LACHGAR, *J. Solid State Chem.* **60**, 209-213 (1985).
3. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Mater. Res. Bull.* **20**, 715-721 (1985).
4. A. LACHGAR, S. DENIARD-COURANT, ET Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.* **63**, 409-431 (1986).
5. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1231-1238 (1986).
6. A. LECLAIRE, J. C. MONIER, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **48**, 147-153 (1983).
7. A. LECLAIRE, J. C. MONIER, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **59**, 301-305 (1985).
8. K. H. LIU, D. C. JOHNSTON, D. P. GOSHORN, ET R. C. HAUSHALTER, *J. Solid State Chem.* **71**, 131-138 (1987).
9. V. P. NIKOLAEV, G. G. SADIKOV, A. V. LAVROV, ET M. A. PORAI-KOSHITS, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **264**(4), 859 (1982).
10. S. A. LINDE, YU. E. GORBUNOVA, A. V. LAVROV, ET I. V. TANANAIEV, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **250**(1), 96 (1980).
11. N. S. KURNAKOV ET A. V. LAVROV, *Izv. Akad. Nauk, SSSR* **18**(6), 996-1004 (1982).
12. E. M. LEVIN ET R. S. ROTH, *J. Solid State Chem.* **2**, 250 (1970).
13. C. E. BAMBERGER ET G. M. BEGUM, *React. Solids* **4**(3), 275-279 (1987).
14. U. V. VARADARAJU, K. A. THOMAS, B. SIVASANKAR, ET G. V. SUBBA RAO, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **11**, 814-815 (1987).
15. A. DRISS, T. JOUINI, ET M. OMEZZINE, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 788-791 (1988).
16. H. D. NGUYEN ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3727-3729 (1978).
17. A. DRISS, T. JOUINI, A. DURIF, ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1507-1510 (1988).
18. A. DRISS ET T. JOUINI, *J. Solid State Chem.* **78**, 130-135 (1989).
19. A. DRISS ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 356 (1989).
20. A. HADDAD, M. GHEDIRA, ET T. JOUINI, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **303**(8) (1986).
21. A. HADDAD, T. JOUINI, ET M. GHEDIRA, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1155-1157 (1988).
22. M. F. ZID, T. JOUINI, N. JOUINI, ET M. OMEZZINE, *J. Solid State Chem.* **74**, 337-342 (1988).
23. A. HADDAD, T. JOUINI, N. JOUINI, ET Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.* **77**, 293-298 (1988).
24. P. MAIN, FISKE, HULL, LESSINGER, GERMAIN, DECLERCQ, ET WOOLFSON, "MULTAN," Department of Physics, University of York (1980).
25. H. REBBAH, G. DESGARDIN, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **31**, 321-328 (1980).
26. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, "ORXFLS4, Crystallographic Structure-Factor Least-Squares Program," Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1979).
27. A. DRISS ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 791-794 (1988).