

## Redétermination de la structure cristalline de $K_3NbP_2O_9$

MOHAMED FAOUZI ZID\* ET TAHAR JOUINI

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

ET YVES PIFFARD

*I.P.C.M., Laboratoire de Chimie des Solides, 2, rue de la Houssinière,  
44072 Nantes Cedex 03, France*

Received October 2, 1991; accepted December 13, 1991

$K_3NbP_2O_9$ ,  $M_r = 416.2$ , Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 5.214(2)$ ,  $b = 17.695(6)$ ,  $c = 9.751(3)$  Å,  $\beta = 90.48(4)^\circ$ ,  $V = 899.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 3.07$  g/cm<sup>3</sup>,  $MoK\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 30.4$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 800$ ,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.064$  for 675 independent reflections. The structure contains chains of  $PO_4$  tetrahedra and  $NbO_6$  octahedra sharing corners. They are connected by Nb–O(2)–P bridges to form double chains parallel to the  $a$  axis, held together by the  $K^+$  ions. The niobium atom is off-center in an “ $O_6$ ” octahedron so that it lies in an “ $O_5$ ” square pyramid. The correct coordination is shown to be 6. © 1992 Academic Press, Inc.

### Introduction

La recherche de nouveaux conducteurs ioniques a motivé ces dernières années de nombreux travaux relatifs à des composés à charpente covalente mixte formée d'octaèdres et de tétraèdres. Des composés de ce type ont été caractérisés dans les systèmes  $M_2O-M_2O_5-M_2O_5$  ( $M = Sb, Mo, W, Nb, Ta, Ti, \dots$ , et  $M' = P, As, \dots$ ) (1–6). C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'étude du système  $K_2O-Nb_2O_5-As_2O_5$  dans lequel nous avons précédemment caractérisé les phases  $K_2Nb_2As_2O_{11}$  (7),  $KNb_4AsO_{13}$  (8), et  $K_3NbAs_2O_9$  (9). Nous

nous sommes ensuite intéressés aux phosphates de formulation correspondante. Le présent mémoire est consacré à l'étude de la structure de  $K_3NbP_2O_9$ .

### Etude radiocristallographique

Elle a fait l'objet d'une précédente note (10) dans laquelle le diagramme-X de ce composé était indexé dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $Pnma$ . Une étude plus précise effectuée au moyen d'un diffractomètre à détecteur courbe de marque INEL de type CPS120 utilisant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406$  Å; Silicium étalon interne) a permis d'observer un déboulement des raies (132), (151), etc.

\* To whom the correspondence should be addressed.

TABLEAU I  
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE  $K_3NbP_2O_9$

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> <sub>obs</sub> | <i>d</i> <sub>cal</sub> | <i>I</i> <sub>obs</sub> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> <sub>obs</sub> | <i>d</i> <sub>cal</sub> | <i>I</i> <sub>obs</sub> |   |
|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| 0        | 2        | 0        | 8,769                   | 8,847                   | 12                      | 0        | 2        | 4        | 2,350                   | 2,346                   | 2                       |   |
| 0        | 1        | 1        | 8,465                   | 8,540                   | 13                      | 0        | 3        | 4        | 2,250                   | 2,253                   | 5                       |   |
| 0        | 2        | 1        | 6,508                   | 6,552                   | 52                      | 0        | 4        | 0        | 2,243                   | 2,246                   | 5                       |   |
| 0        | 0        | 2        | 4,847                   | 4,875                   | 10                      | 2        | 2        | 2        | 2,213                   | 2,218                   | 8                       |   |
| 0        | 1        | 2        | 4,672                   | 4,700                   | 14                      | 0        | 8        | 0        | 2,209                   | 2,212                   | 2                       |   |
| 1        | 1        | 1        | 4,439                   | 4,435                   | 14                      | 2        | 4        | 1        | 2,185                   | 2,185                   | 3                       |   |
| 0        | 4        | 0        | 4,427                   | 4,424                   | 9                       | 0        | 8        | 1        | 2,154                   | 2,157                   | 2                       |   |
| 0        | 2        | 2        | 4,254                   | 4,270                   | 7                       | 1        | 2        | -4       | 2,146                   | 2,149                   | 8                       |   |
| 1        | 2        | 1        | 4,071                   | 4,068                   | 4                       | 1        | 2        | 4        | 2,136                   | 2,132                   | 5                       |   |
| 1        | 3        | 0        | 3,893                   | 4,906                   | 40                      | 2        | 5        | -1       | 2,051                   | 2,055                   | 12                      |   |
| 1        | 4        | -1       | 3,190                   | 3,193                   | 61                      | 2        | 5        | 1        | 2,046                   | 2,049                   | 2                       |   |
| 1        | 3        | -2       | 3,052                   | 3,058                   | 100                     | 2        | 2        | -3       | 1,990                   | 1,989                   | 4                       |   |
| 1        | 3        | 2        | 3,036                   | 3,039                   | 23                      | 2        | 6        | 0        | 1,951                   | 1,953                   | 11                      |   |
| 0        | 6        | 0        | 2,947                   | 2,949                   | 3                       | 8        | 2        | 5        | 1,904                   | 1,904                   | 11                      |   |
| 1        | 5        | 0        | 2,926                   | 2,928                   | 9                       | 0        | 6        | 4)       |                         | 1,879)                  |                         |   |
| 0        | 5        | 2        | 2,864                   | 2,864                   | 3                       |          |          | (        | 1,879                   |                         | (                       | 4 |
| 1        | 5        | -1       | 2,804                   | 2,808                   | 43                      | 1        | 5        | -4)      |                         | 1,878)                  |                         |   |
| 1        | 5        | 1        | 2,798                   | 2,800                   | 43                      | 1        | 5        | 4        | 1,866                   | 1,869                   | 2                       |   |
| 1        | 4        | -2       | 2,780                   | 2,781                   | 8                       | 1        | 9        | 0        | 1,837                   | 1,839                   | 2                       |   |
| 1        | 4        | 2        | 2,764                   | 2,767                   | 6                       | 0        | 9        | 2        | 1,820                   | 1,823                   | 3                       |   |
| 1        | 2        | -3       | 2,640                   | 2,642                   | 3                       | 1        | 6        | -4       | 1,768                   | 1,771                   | 10                      |   |
| 1        | 2        | 3        | 2,618                   | 2,624                   | 11                      | 1        | 6        | 4        | 1,762                   | 1,764                   | 7                       |   |
| 2        | 0        | 0        | 2,605                   | 2,606                   | 33                      | 0        | 7        | 4        | 1,753                   | 1,755                   | 6                       |   |
| 0        | 7        | 1        | 2,444                   | 2,447                   | 9                       | 1        | 8        | -3       | 1,727                   | 1,728                   | 4                       |   |
| 0        | 1        | 4        | 2,412                   | 2,415                   | 7                       | 2        | 8        | -1       | 1,661                   | 1,663                   | 6                       |   |

(tableau I), révélant l'appartenance de ce composé au système monoclinique. Le groupe d'espace devenant  $P2_1/c$ .

Un diffractogramme-X indexé dans ce système est fourni dans le tableau I—Les caractéristiques radiocristallographiques relatives à  $K_3NbP_2O_9$  sont:  $a = 5,214(2)$ ;  $b = 17,695(6)$ ;  $c = 9,751(3)$  Å;  $\beta = 90,48(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $D_c = 3,07$ .

### Données expérimentales

Un cristal en forme de baguette de longueur égale approximativement à  $130 \mu m$  a été choisi pour les mesures des intensités. Les conditions de la collecte de données sont consignées dans le tableau II. Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Aucune correction

d'absorption n'a été faite compte tenu des faibles dimensions du cristal et de la valeur du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 30,4 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Résolution de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes (11), d'abord dans le groupe  $Pnma$  et brièvement décrite dans une précédente note (10). Un nouvel affinement a été entrepris dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Cette rectification n'a pas eu de conséquences significatives sur les caractéristiques structurales observées dans le groupe  $Pnma$ . Les conditions de l'affinement final ont été regroupées dans le tableau II. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programmes SDP-PLUS (12). Les

TABLEAU II  
CONDITIONS DE LA COLLECTE DES INTENSITÉS ET DONNÉES RELATIVES À L'AFFINEMENT  
DE LA STRUCTURE DE  $K_3NbP_2O_9$

| Collecte de données                                       |  |
|---|--|
| Appareillage  | Diffractomètre automatique   |
|   | Nonius CAD4  |
| Longueur d'onde (Å)                                       | MoK $\alpha$ $\lambda = 0,7107$  |
| Mode de balayage  | $\omega$   |
| Vitesse de balayage                                       | 0,03°/sec  |
| Largeur de balayage                                       | $\Delta\omega(^{\circ}) = 1,0 + 0,35 \operatorname{tg} \theta$             |
| Domaine angulaire ( $^{\circ}$ )                          | $3 < \theta < 25(0 \leq h \leq 6; 0 \leq k \leq 21; -11 \leq l \leq 11)$   |
| Réflexions de références<br>mesurées toutes les 100 $hkl$ | $-1 -1 1; -2 -5 3; -1 -1 4$  |
| Ecart moyen   | 1,2%   |
| Nombre de réflexions observées                            | 704  |
| Nombre de réflexions indépendantes                        | 675 ( $\sigma(I)/I < 0,33$ )   |
|   | Affinement   |
| $R = \sum[F_o - F_c]/\sum F_o$                            | 0,058  |
| $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2/\sum F_o^2]^{1/2}$            | 0,064 <sup>a</sup>   |
| Pondération   | $w = 1/(1 + [(F_{\text{obs}} - 0,56F_{\text{max}})/0,33F_{\text{max}}]^2)$ |
| Nombre de réflexions utilisées                            | 675  |
| Nombre de données par paramètre                           | 7,3  |
| Facteur d'extinction secondaire                           | $0,84 \times 10^{-7}$  |
| $(\Delta/\rho)_{\text{max}}$                              | $1,1 e \cdot \text{Å}^{-3}$  |

<sup>a</sup> La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs.

TABLEAU III  
COORDONNÉES ATOMIQUES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE  
(Å<sup>2</sup>) DE  $K_3NbP_2O_9$

| Atome | $x/a$     | $y/b$     | $z/c$     | $B_{\text{eq}}$ ou $B_{\text{iso}}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| Nb    | 0,2410(5) | 0,4104(1) | 0,6849(2) | 0,86(3) <sup>a</sup>                |
| P(1)  | 0,748(1)  | 0,2889(3) | 0,7349(5) | 0,8(1) <sup>a</sup>                 |
| P(2)  | 0,736(1)  | 0,5383(3) | 0,6697(6) | 0,8(1) <sup>a</sup>                 |
| K(1)  | 0,250(1)  | 0,2054(3) | 0,5410(6) | 2,1(1) <sup>a</sup>                 |
| K(2)  | 0,747(1)  | 0,0735(3) | 0,5418(5) | 2,0(1) <sup>a</sup>                 |
| K(3)  | 0,757(2)  | 0,3635(3) | 0,4236(5) | 1,2(1) <sup>a</sup>                 |
| O(1)  | 0,218(3)  | 0,421(1)  | 0,864(2)  | 2,3(3)                              |
| O(2)  | 0,722(3)  | 0,2087(8) | 0,691(2)  | 1,2(3)                              |
| O(3)  | 0,776(4)  | 0,5706(9) | 0,812(2)  | 2,2(3)                              |
| O(4)  | 0,744(3)  | 0,3016(9) | 0,888(2)  | 1,5(3)                              |
| O(5)  | 0,252(3)  | 0,4032(8) | 0,446(2)  | 0,9(2)                              |
| O(6)  | -0,008(3) | 0,3238(9) | 0,667(1)  | 1,1(3)                              |
| O(7)  | 0,469(3)  | 0,4985(9) | 0,659(2)  | 1,7(3)                              |
| O(8)  | 0,526(4)  | 0,337(1)  | 0,666(2)  | 2,0(3)                              |
| O(9)  | -0,056(4) | 0,477(1)  | 0,643(2)  | 2,4(3)                              |

$$^a B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j.$$

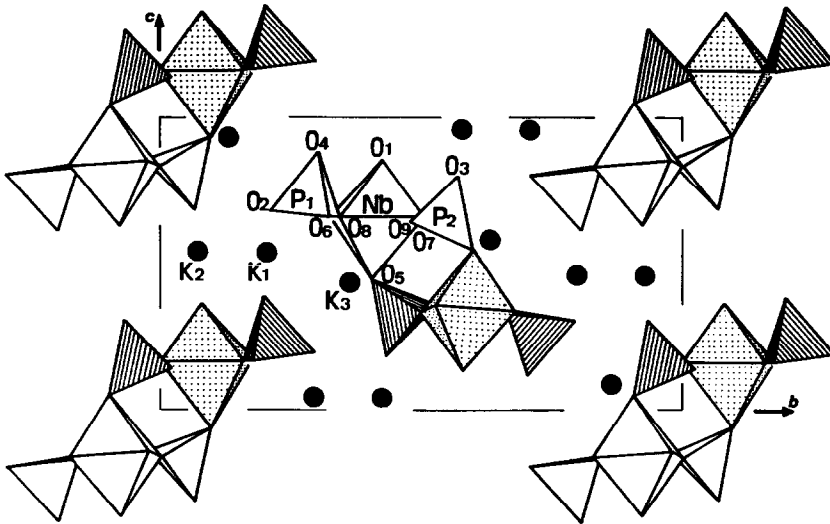
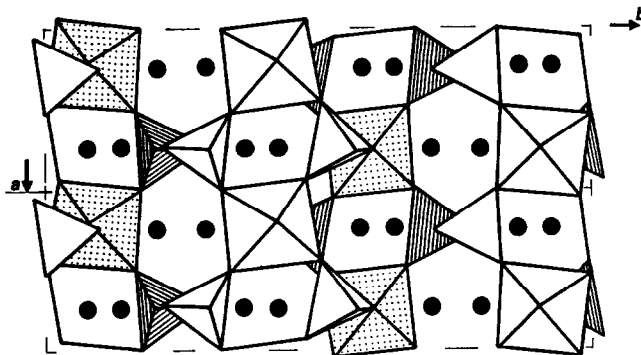
TABLEAU IV  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å), ANGLES (°), ET FORCES DE  
LIAISON DANS  $K_3NbP_2O_9$

| Octaèdre $NbO_6$             |           |                    |   |                    |
|------------------------------|-----------|--------------------|---|--------------------|
| Nb–O(1)                      | 1,765(15) | 1,452              | O(1)–Nb–O(7)                                | 95,1(7)            |
| –O(7)                        | 1,978(16) | 0,829              | –O(8)                                       | 102,7(7)           |
| –O(8)                        | 1,978(17) | 0,829              | –O(9)                                       | 94,7(7)            |
| –O(9)                        | 1,989(18) | 0,808              | –O(6)                                       | 96,8(7)            |
| –O(6)                        | 2,016(15) | 0,750              | –O(5)                                       | 176,1(7)           |
| –O(5)                        | 2,339(13) | 0,360              | O(7)–Nb–O(8)                                | 92,9(7)            |
| $\langle Nb-O \rangle$       | 2,010     | $\Sigma_s = 5,028$ | –O(9)                                       | 88,4(7)            |
|                              |           |                    | –O(6)                                       | 167,3(5)           |
|                              |           |                    | –O(5)                                       | 84,1(5)            |
|                              |           |                    | O(8)–Nb–O(9)                                | 162,3(6)           |
|                              |           |                    | –O(6)                                       | 88,7(6)            |
|                              |           |                    | –O(5)                                       | 81,1(6)            |
|                              |           |                    | O(9)–Nb–O(6)                                | 86,3(7)            |
|                              |           |                    | –O(5)                                       | 81,5(6)            |
|                              |           |                    | O(6)–Nb–O(5)                                | 83,7(5)            |
|                              |           |                    |   |                    |
| d(O–O)                       | O(5)      | O(1)               |   |                    |
| O(8)                         | 2,82(2)   | 2,93(2)            |   |                    |
| O(6)                         | 2,92(2)   | 2,83(2)            |   |                    |
| O(7)                         | 2,90(2)   | 2,76(2)            |   |                    |
| O(9)                         | 2,83(2)   | 2,76(2)            |   |                    |
|                              |           |                    |   |                    |
| Tétraèdre $P(1)O_4$          |           |                    | Tétraèdre $P(2)O_4$                         |                    |
| P(1)–O(2)                    | 1,486(14) | 1,372              | P(2)–O(3)                                   | 1,512(18)          |
| –O(4)                        | 1,513(15) | 1,315              | –O(5 <sup>ii</sup> )                        | 1,529(14)          |
| –O(6 <sup>i</sup> )          | 1,569(16) | 1,161              | –O(9 <sup>i</sup> )                         | 1,554(18)          |
| –O(8)                        | 1,587(17) | 1,115              | –O(7)                                       | 1,562(17)          |
| $\langle P(1)-O \rangle$     | 1,540     | $\Sigma_s = 4,963$ | $\langle P(2)-O \rangle$                    | 1,540              |
|                              |           |                    |   | $\Sigma_s = 4,970$ |
| O(2)–P(1)–O(4)               | 114,9(9)  |                    | O(3)–P(2)–O(5 <sup>ii</sup> )               | 114,4(8)           |
| –O(6 <sup>i</sup> )          | 109,0(9)  |                    | –O(9 <sup>i</sup> )                         | 109,0(9)           |
| –O(8)                        | 109,3(9)  |                    | –O(7)                                       | 110,3(9)           |
| O(4)–P(1)–O(6 <sup>i</sup> ) | 112,2(9)  |                    | O(5 <sup>ii</sup> )–P(2)–O(9 <sup>i</sup> ) | 108,2(9)           |
| –O(8)                        | 109,0(9)  |                    | –O(7)                                       | 107,4(8)           |
| O(6 <sup>i</sup> )–P(1)–O(8) | 101,5(8)  |                    | O(9 <sup>i</sup> )–P(2)–O(7)                | 107,4(9)           |
|                              |           |                    |   |                    |
| Polyèdre $K(1)O_8$           |           |                    | Polyèdre $K(2)O_9$                          |                    |
| K(1)–O(6)                    | 2,78(2)   | 0,136              | K(2)–O(4 <sup>iv</sup> )                    | 2,67(2)            |
| –O(3 <sup>iii</sup> )        | 2,79(2)   | 0,134              | –O(2)                                       | 2,81(1)            |
| –O(1 <sup>iv</sup> )         | 2,83(2)   | 0,126              | –O(1 <sup>iii</sup> )                       | 2,86(2)            |
| –O(2)                        | 2,86(2)   | 0,120              | –O(3 <sup>vii</sup> )                       | 2,86(2)            |
| –O(4 <sup>iv</sup> )         | 2,99(2)   | 0,099              | –O(1 <sup>viii</sup> )                      | 3,02(2)            |
| –O(8)                        | 3,00(2)   | 0,098              | –O(3 <sup>iii</sup> )                       | 3,08(2)            |
| –O(4 <sup>v</sup> )          | 3,02(2)   | 0,095              | –O(1 <sup>iv</sup> )                        | 3,25(2)            |
| –O(2 <sup>vi</sup> )         | 3,13(1)   | 0,081              | –O(3 <sup>iv</sup> )                        | 3,40(2)            |
| $\langle K-O \rangle$        | 2,93      | $\Sigma_s = 0,888$ | –O(7 <sup>iii</sup> )                       | 3,40(2)            |
|                              |           |                    | $\langle K-O \rangle$                       | 3,04               |
|                              |           |                    |   | $\Sigma_s = 0,896$ |
|                              |           |                    |   |                    |
| Polyèdre $K(3)O_9$           |           |                    |   |                    |
| K(3)–O(2 <sup>iv</sup> )     | 2,61(2)   | 0,178              |   |                    |
| –O(5 <sup>i</sup> )          | 2,68(2)   | 0,159              |   |                    |
| –O(8)                        | 2,70(2)   | 0,154              |   |                    |
| –O(5)                        | 2,74(2)   | 0,144              |   |                    |
| –O(6 <sup>i</sup> )          | 2,75(1)   | 0,142              |   |                    |

TABLEAU IV—Suite

|                      |         |                    |
|----------------------|---------|--------------------|
| -O(7 <sup>ii</sup> ) | 2,83(2) | 0,126              |
| -O(4 <sup>iv</sup> ) | 2,94(2) | 0,107              |
| -O(9 <sup>i</sup> )  | 3,09(2) | 0,086              |
| -O(9 <sup>ii</sup> ) | 3,29(2) | 0,066              |
| (K-O)                | 2,85    | $\Sigma s = 1,160$ |

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

FIG. 1. Projection de la structure de  $K_3NbP_2O_9$  sur le plan  $bc$ .FIG. 2. Projection de la structure de  $K_3NbP_2O_9$  sur le plan  $ab$ .

coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont consignés dans le tableau III. Le tableau IV regroupe les principales distances interatomiques, forces, et angles de liaison.

### Description de la structure

Le motif comprend un octaèdre  $\text{NbO}_6$  encadré par deux tétraèdres  $\text{PO}_4$  avec chacun desquels il partage un sommet oxygène (Fig. 1). Les deux atomes d'oxygène mis en commun forment une arête du pseudo-carré équatorial (Fig. 2). Ces motifs s'organisent en chaînes infinies selon  $a$ , deux motifs successifs étant reliés par deux ponts  $\text{Nb}-\text{O}-\text{P}$ .

Les cations  $\text{K}^+$  situés entre les chaînes assurent leur cohésion (Fig. 1). La projection de la structure selon la direction  $a$  montre de plus qu'ils se placent en face de fenêtres (Fig. 2). Les cations  $\text{K}^+(2)$  et  $\text{K}^+(3)$  sont environnés de neuf atomes d'oxygènes et  $\text{K}^+(1)$  de huit, situés à des distances comprises entre 2,61 et 3,40 Å. Les polyèdres  $\text{K}^+(2)\text{O}_9$  et  $\text{K}^+(3)\text{O}_9$  sont quelconques tandis que  $\text{K}^+(1)\text{O}_8$  est un antiprisme d'Archimède peu déformé.

**Tétraèdre  $\text{PO}_4$ .** La distance moyenne  $\text{P}-\text{O}$  dans les deux tétraèdres, égale à, 1,54 Å, est en accord avec celles trouvées dans d'autres phosphates. On distingue des liaisons longues (1,57 Å) pour les atomes d'oxygènes engagés dans une autre liaison forte avec un atome de niobium et des liaisons courtes (1,51 Å) correspondants aux atomes d'oxygènes non liés par ailleurs.

**Coordinnence de l'atome de niobium.** L'étude de l'environnement de l'atome de Niobium met en évidence cinq atomes d'oxygène à des distances allant de 1,77(2) à 2,02(2) Å et un sixième O(5) à 2,34(1) Å. Les premiers forment une pyramide à base pseudo-carré à l'intérieure de laquelle est

situé, à 0,19(1) Å du plan équatorial, l'atome de niobium.

Nous avons alors cherché à estimer l'influence de Nb sur le sixième atome O(5). En effet la liaison  $\text{Nb}-\text{O}(5)$  a une importance particulière dans la description de la structure, car elle intervient dans le pont  $\text{Nb}-\text{O}(5)-\text{P}$  responsable de la formation des doubles chaînes. L'analyse des forces de liaison dans l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ , au moyen de la formule de Brown (13, 14), montre que O(5) reçoit 7,5% de la force totale au sein de l'octaèdre, contre 16,7% pour un octaèdre régulier. On peut donc considérer que l'atome O(5) fait partie de l'environnement du niobium et qu'il convient d'attribuer à ce dernier la coordinnence 6.

### Références

1. A. LACHGAR, S. DENIARD-COURANT, AND Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.* **63**, 409 (1986).
2. A. LECLAIRE, J. C. MONIER, AND B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **59**, 301 (1985).
3. K. H. LIU, D. C. JOHNSTON, D. P. GOSHORN, AND R. C. HAUSHALTER, *J. Solid State Chem.* **71**, 131 (1987).
4. E. WANG AND M. GREENBLATT, *J. Solid State Chem.* **76**, 38 (1987).
5. C. E. BAMBERGER AND G. M. BEGUM, *React. Solids* **4**(3), 275 (1987).
6. A. HADDAD, T. JOUINI ET M. GHEDIRA, *Acta Crystallogr.* **C44**, 1155 (1988).
7. M. F. ZID, T. JOUINI, N. JOUINI, AND M. OMEZ-ZINE, *J. Solid State Chem.* **74**, 337 (1988).
8. A. HADDAD, T. JOUINI, N. JOUINI, AND Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.* **77**, 293 (1988).
9. M. F. ZID, T. JOUINI, N. JOUINI, AND M. OMEZ-ZINE, *J. Solid State Chem.* **82**, 14 (1989).
10. M. F. ZID, T. JOUINI, AND N. JOUINI, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* **306**, 343 (1989).
11. P. MAIN, FISKE, HULL, LESSINGER, GERMAIN, DECLERCQ, AND WOOLFSON, "Multan," Department of Physics, University of York (1980).
12. B. FRENZ, Enraf-Nonius, Structure Determination Package "SDP-PLUS," Delft Univ. Press, Delft (1982).
13. I. D. BROWN AND R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* **A29**, 266 (1973).
14. I. D. BROWN AND D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr.* **B41**, 244 (1985).