

SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'UN COMPOSÉ NON-CENTROSYMÉTRIQUE : $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$

R. BEN SMAÏL *, M.F. ZID **, T. JOUINI *

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

E-mail : tahar.jouini@fst.rnu.tn

** *L. C. P., Institut National de Recherche Scientifique et Technique,
BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie*

(Soumis en juillet 2001, accepté en mai 2002)

RESUME: L'investigation du système $\text{Na}_2\text{O-NiO-As}_2\text{O}_5$ par des méthodes de chimie du solide et de croissance de cristaux nous a permis d'isoler et de caractériser un nouvel arséniate double de nickel et de sodium : $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$. Ce composé cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace $I\bar{4}2d$ (N°122), avec $a=6,7863(2)\text{Å}$, $c=18,682(2)\text{Å}$, $Z=4$ et $\rho_c=5,208 \text{ Mg.m}^{-3}$. La charpente tridimensionnelle du composé $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ est construite à partir de tétraèdres AsO_4 et d'octaèdres NiO_6 partageant des arêtes et des sommets. Cet empilement de polyèdres laisse libre des cavités dans lesquelles logent les ions sodium. Il s'agit donc d'une charpente fermée mais présentant une caractéristique importante : celle d'être non-centrosymétrique. La comparaison de cette structure avec celle des phosphates de formulation analogue $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ ne montre aucune analogie. En revanche le vanadate $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ présente le même assemblage atomique.

Mots clés : Arséniate, nickel, structure cristalline.

ABSTRACT: The sodium tetranickel triarsenate $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ crystallizes in the tetragonal system, space group $I\bar{4}2d$ (N° 122). The parameters of the unit cell are: $a=6.7863(2)\text{Å}$, $c=18.682(2)\text{Å}$, $Z=4$, $\rho_c=5.208 \text{ Mg.m}^{-3}$. The structure consists of a three-dimensional framework made of AsO_4 tetrahedra and NiO_6 octahedra sharing edges and corners. This closed framework delimits cavities wherein Na ions are located. The double $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ orthophosphate although analogous in composition, is fundamentally different in structure from the arsenate studied. The later compound exhibits the $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ structure.

Key-words: Arsenate, nickel, crystal structure.

I- INTRODUCTION.

Les phosphates double d'alcalins et de métaux bivalents de formule $\text{AB}_4(\text{PO}_4)_3$, avec A = alcalin et B = métal bivalent, ont fait l'objet de nombreux travaux [1-7], en raison de leurs propriétés potentielles (conduction ionique, échange d'ions,...). Ces composés adoptent différents types de structures. En revanche, les études sur les arsénates de formulation analogue sont nettement moins nombreuses [8-10]. Nous présentons dans ce travail la préparation chimique et l'étude structurale d'un nouvel arséniate double de sodium et de nickel : $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ appartenant au système $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ dans lequel un seul composé, à notre connaissance, a été identifié NaNiAsO_4 [11]. Ce dernier présente une structure en couches.

II- PARTIE EXPERIMENTALE.

1)Préparation chimique

Le composé $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ a été préparé par voie sèche. Un mélange pris dans les conditions stœchiométriques à partir de NiO , As_2O_5 et Na_2CO_3 , finement broyé et homogénéisé, a été chauffé dans un creuset en porcelaine à 673K pendant 12 heures en vue de la décomposition du carbonate, puis à 1083K pendant une semaine. Des cristaux de forme prismatique et de couleur verdâtre ont été séparés du flux obtenu par lavage à l'eau bouillante.

2)Données cristallographiques

Un cristal de dimensions $0,320 \times 0,244 \times 0,180 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'étude structurale. La détermination des données cristallographiques et l'enregistrement des intensités diffractées ont été effectués sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Enraf-Nonius CAD-4 utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène filtrée par un monochromateur en graphite ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés portant sur 25 réflexions à l'aide du programme CAD4-EXPRESS [12-13]. Les intensités collectées ont été corrigées des facteurs habituels de Lorentz, de polarisation et d'absorption au moyen de la chaîne de programmes MOLEN [14].

3)Détermination de la structure.

Les extinctions systématiques observées ($hkl : h+k+l=2n$; $hhl : 2h+l=4n$; $h-hl : 2h-l=4n$) conduisent sans ambiguïté aux groupes d'espace $I\bar{4}2d$ et $I4_1md$. Quelques tentatives d'affinement dans le groupe $I4_1md$ ont abouti à des valeurs de confiance supérieure à 30%, de plus les polyèdres des atomes lourds ne sont pas apparus. Ce groupe a donc été rejeté. La structure a été résolue finalement dans le groupe $I\bar{4}2d$ par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELXS86 [15]. Elle nous a permis de localiser les atomes de nickel et d'arsenic. Les positions des atomes restants, dans l'unité asymétrique de la structure, ont été déterminées par des synthèses de Fourier différences alternées avec quelques cycles d'affinements. L'affinement final, basé sur F^2 , à l'aide du programme SHELXL97 [16], conduit aux facteurs de confiance non pondéré $R = 0,041$ et pondéré $R_w = 0,115$. Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs thermiques équivalents sont mentionnés dans le tableau I. Les données cristallographiques, les conditions de la collecte et les résultats d'affinement sont rapportés dans le tableau II. Le tableau III regroupe les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison sont consignés au tableau IV.

TABLEAU I : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique

$$\text{équivalents } U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2 \times 10^4) \text{ de } \text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3, U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atomes	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Na	1/2	1/2	0	35(4)
As(1)	0	0	0	5(1)
As(2)	0,3446(2)	3/4	1/8	6(1)
Ni(1)	0	1/2	0,0225(1)	7(1)
Ni(2)	0,2473(3)	1/4	1/8	6(1)
O(1)	0,052(1)	0,210(1)	0,0447(4)	8(2)
O(2)	0,223(1)	0,544(1)	0,1010(4)	9(2)
O(3)	0,492(1)	0,208(1)	0,0569(4)	10(2)

TABLEAU II : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats d'affinement de la structure de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$

Données cristallographiques

Formule	$\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$
Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	$I\bar{4}2d$
Paramètres de maille	$a=6,7863(2)\text{Å}$ $c=18,682(2)\text{Å}$
Nombre de groupements formulaires	4
Masse molaire	$674,59 \text{ g.mol}^{-1}$
Volume	$860,4(1) \text{ Å}^3$
Masse volumique	$5,208 \text{ Mg.m}^{-3}$
Facteur d'absorption linéaire	$20,199 \text{ mm}^{-1}$
Morphologie des cristaux	Parallélépipédique
Couleur	Verdâtre
Dimensions du cristal	$0,320 \times 0,244 \times 0,180 \text{ mm}^3$

Mesure des intensités

Température	293(2)K
Diffractomètre	CAD-4 Enraf-Nonius
Monochromateur	graphite
Longueur d'onde	$0,71069 \text{ Å}$
Type de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage	$0,46 + 0,58 \text{ tg}\theta$
Domaine de la collecte	3 à 30° $h : -3 \text{ à } 9 ; k : -9 \text{ à } 3 ; l : -26 \text{ à } 8$
Nombre de réflexions mesurées	743
Nombre de réflexions indépendantes	380 ($R_{\text{int}}=0,0533$)
Nombre de réflexions observées ($I>2\sigma(I)$)	374
Nombre des paramètres variables	48
Réflexions de contrôle d'intensité toutes les 2 heures	(-2 -2 -8) et (2 -3 5) (variation:1%)

Détermination structurale

Méthode de détermination de la structure	Méthode de l'atome lourd: SHELXS86
Affinement de la structure	SHELXL-97
Maximum de transmission	0,0512
Minimum de transmission	0,0265
Facteur de confiance non pondéré	$R(F^2>2\sigma(F^2))=0,0408$
Facteur de confiance pondéré	$R_w(F^2)=0,1152$
Schéma de pondération calculé	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0505P)^2+39,0000P]$ avec $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Coefficient d'extinction secondaire	0,0053(7)
Densité électronique résiduelle maximale	$2,670 \text{ e.Å}^{-3}$
Densité électronique résiduelle minimale	$-1,740 \text{ e.Å}^{-3}$

TABLEAU III : Facteurs d'agitation thermique anisotrope $U_{ij}(x10^4)$ de la structure de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	33(5)	33(5)	39(8)	0	0	0
As(1)	5(1)	5(1)	4(1)	0	0	0
As(2)	6(1)	6(1)	5(1)	0(1)	0	0
Ni(1)	7(1)	7(1)	7(1)	0	0	1(1)
Ni(2)	7(1)	6(1)	5(1)	-1(1)	0	0
O(1)	12(4)	2(4)	11(4)	-4(3)	-1(3)	-1(3)
O(2)	9(5)	5(4)	13(3)	0(3)	-4(3)	0(3)
O(3)	10(4)	12(5)	6(3)	-3(3)	0(3)	3(3)

Tableau IV : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ **Tétraèdre As(1)O₄**

As(1)-O(1)	1,690(8)	As(1)-O(1)#5	1,690(8)
As(1)-O(1)#4	1,690(8)	As(1)-O(1)#6	1,690(8)
O(1)-As(1)-O(1)#4	104,2(3)	O(1)-As(1)-O(1)#6	120,7(6)
O(1)-As(1)-O(1) #5	104,2(3)	O(1)#4-As(1)-O(1)#6	104,2(3)
O(1)#4-As(1)-O(1)#5	120,7(6)	O(1) #5-As(1)-O(1)#6	104,2(3)

Tétraèdre As(2)O₄

As(2)-O(2)	1,684(8)	As(2)-O(3)#8	1,711(9)
As(2)-O(2)#7	1,684(8)	As(2)-O(3)#1	1,711(9)
O(2)-As(2)-O(2)#7	121,5(6)	O(2)-As(2)-O(3)#1	104,8(4)
O(2)-As(2)-O(3)#8	112,2(4)	O(2)#7-As(2)-O(3)#1	112,2(4)
O(2)#7-As(2)-O(3)#8	104,8(4)	O(3)#8-As(2)-O(3)#1	99,2(6)

Octaèdre Ni(1)O₆

Ni(1)-O(1)#9	2,043(8)	Ni(1)-O(3)#2	2,051(8)
Ni(1)-O(1)	2,043(8)	Ni(1)-O(2)	2,130(8)
Ni(1)-O(3)#5	2,051(8)	Ni(1)-O(2)#9	2,130(8)
O(1)#9-Ni(1)-O(1)	156,5(5)	O(3)#5-Ni(1)-O(2)	173,1(4)
O(1) #9-Ni(1)-O(3)#5	93,0(4)	O(3)#2-Ni(1)-O(2)	90,2(3)
O(1)-Ni(1)-O(3)#5	104,0(4)	O(1)#9-Ni(1)-O(2)#9	82,5(3)
O(1)#9-Ni(1)-O(3)#2	104,0(4)	O(1)-Ni(1)-O(2)#9	81,3(3)
O(1)-Ni(1)-O(3)#2	93,0(4)	O(3)#5-Ni(1)-O(2)#9	90,2(3)
O(3)#5-Ni(1)-O(3)#2	87,3(5)	O(3)#2-Ni(1)-O(2)#9	173,1(4)
O(1)#9-Ni(1)-O(2)	81,3(3)	O(2)-Ni(1)-O(2)#9	93,0(5)
O(1)-Ni(1)-O(2)	82,5(3)		

Octaèdre Ni(2)O₆

Ni(2)-O(1)	2,018(9)	Ni(2)-O(2)#10	2,050(8)
Ni(2)-O(1)#10	2,018(9)	Ni(2)-O(3)#10	2,11(1)
Ni(2)-O(2)	2,050(8)	Ni(2)-O(3)	2,11(1)

Tableau IV (suite) : Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$

O(1)-Ni(2)-O(1)#10	98,1(5)	O(2)-Ni(2)-O(3)#10	93,7(3)
O(1)-Ni(2)-O(2)	85,2(3)	O(2)#10-Ni(2)-O(3)#10	93,4(3)
O(1)#10-Ni(2)-O(2)	88,9(3)	O(1)-Ni(2)-O(3)	92,9(3)
O(1)-Ni(2)-O(2)#10	88,9(3)	O(1)#10-Ni(2)-O(3)	169,0(4)
O(1)#10-Ni(2)-O(2)#10	85,2(3)	O(2)-Ni(2)-O(3)	93,4(3)
O(2)-Ni(2)-O(2)#10	170,9(5)	O(2)#10-Ni(2)-O(3)	93,7(3)
O(1)-Ni(2)-O(3)#10	169,0(4)	O(3)#10-Ni(2)-O(3)	76,2(5)
O(1)#10-Ni(2)-O(3)#10	92,9(3)		

Distances Ni...As

Ni(1)-As(2)#3	3,403(2)	Ni(2)-As(2)#1	2,770(3)
Ni(1)-As(2)#12	3,403(2)	Ni(2)-As(1)	3,339(1)
Ni(1)-As(1)	3,4190(3)	Ni(2)-As(1)#10	3,339(1)
Ni(1)-As(1)#11	3,4190(3)	Ni(2)-As(2)	3,4568(5)
Ni(1)-As(2)	3,466(2)	Ni(2)-As(2)#14	3,4568(5)
Ni(1)-As(2)#9	3,466(2)		

Distances Ni...Ni

Ni(2)-Ni(1)	3,060(2)	Ni(2)-Ni(1)#4	3,662(2)
Ni(2)-Ni(1)#13	3,060(2)	Ni(2)-Ni(1)#13	3,662(2)

Polyèdre NaO_8

Na-O(3)#1	2,247(9)	Na-O(2)#3	2,678(9)
Na-O(3)#2	2,247(9)	Na-O(2)#1	2,678(9)
Na-O(3)	2,247(9)	Na-O(2)	2,678(9)
Na-O(3)#3	2,247(9)	Na-O(2)#2	2,678(9)

Codes de symétrie :

#1 $-x+1, -y+1, z$	#2 $y, -x+1, -z$	#3 $-y+1, x, -z$	#4 $y, -x, -z$
#5 $-y, x, -z$	#6 $-x, -y, z$	#7 $x, -y+3/2, -z+1/4$	#8 $-x+1, y+1/2, -z+1/4$
#9 $-x, -y+1, z$	#10 $x, -y+1/2, -z+1/4$	#11 $x, y+1, z$	#12 $y-1, -x+1, -z$
#13 $y+1/2, -x+1/2, z+1/4$	#14 $x, y-1, z$		

III- Description et discussion de la structure.

1) Description de la structure

L'unité asymétrique de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ est formée par un groupement Ni_2O_{10} constitué de deux octaèdres $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ et $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ partageant une arête, deux tétraèdres AsO_4 non reliés entre eux et un atome de sodium (figure 1).

Chaque atome d'oxygène dans cette unité est triplement lié respectivement à deux octaèdres NiO_6 et à un tétraèdre AsO_4 . Nous avons précédemment reporté ce type d'environnement dans les deux arsénates double de nickel et de potassium: $\text{KNi}_3(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)$ [17] et $\text{K}_4\text{Ni}_7(\text{AsO}_4)_6$ [18].

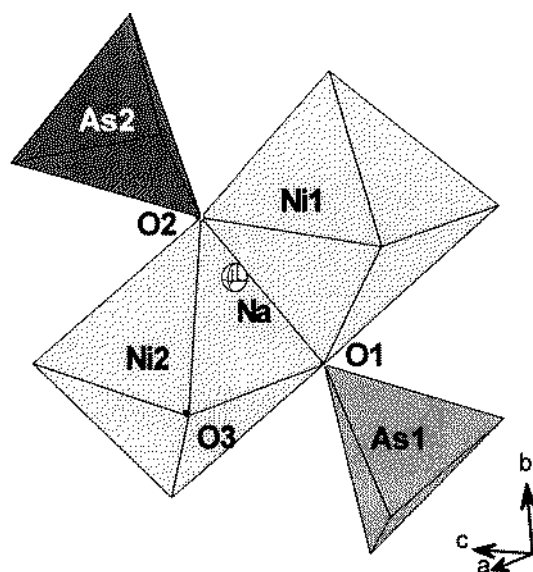


Figure 1 : Vue en perspective de l'unité asymétrique du composé $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$.

Les groupements Ni_2O_{10} de l'unité asymétrique, connectés entre eux par mise en commun d'arêtes, forment des chaînes hélicoïdales infinies $[\text{Ni}_2\text{O}_8]_\infty$ (figure 2). Ces dernières se développent de manière similaire selon les directions $[010]$ ou $[100]$.

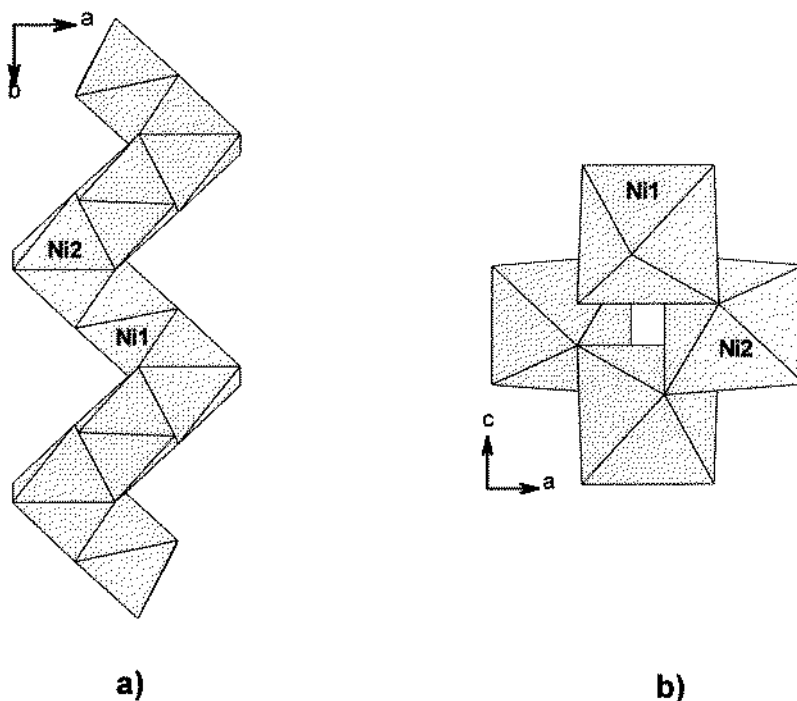


Figure 2: Projection d'une chaîne hélicoïdale $[\text{Ni}_2\text{O}_8]_\infty$ dans $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$
 a- dans le plan ab
 b- dans le plan ac

Deux chaînes de même direction ne sont pas directement liées. Elles sont interconnectées par l'intermédiaire de tétraèdres $\text{As}(2)\text{O}_4$ (figure 3).

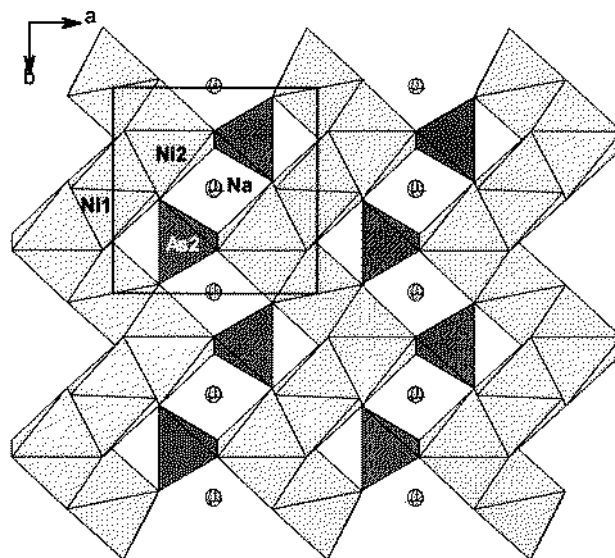


Figure 3 : Représentation partielle de la structure de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$, selon $[001]$, montrant la connexion entre les chaînes hélicoïdales de même direction

En effet, dans cette charpente chaque tétraèdre $\text{As}(2)\text{O}_4$ partage deux sommets oxygène avec deux groupements Ni_2O_{10} d'une même chaîne et une arête avec un octaèdre $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ de la chaîne parallèle la plus proche.

Toutes les chaînes de directions de propagation perpendiculaires entre elles sont connectées par mise en commun de sommets oxygène formant ainsi un empilement 3D. Cet assemblage est encore renforcé par le partage de sommets avec les tétraèdres AsO_4 (figure 4). En effet chaque tétraèdre $\text{As}(1)\text{O}_4$ partage ses quatre sommets avec deux paires de groupements Ni_2O_{10} appartenant respectivement à deux chaînes perpendiculaires.

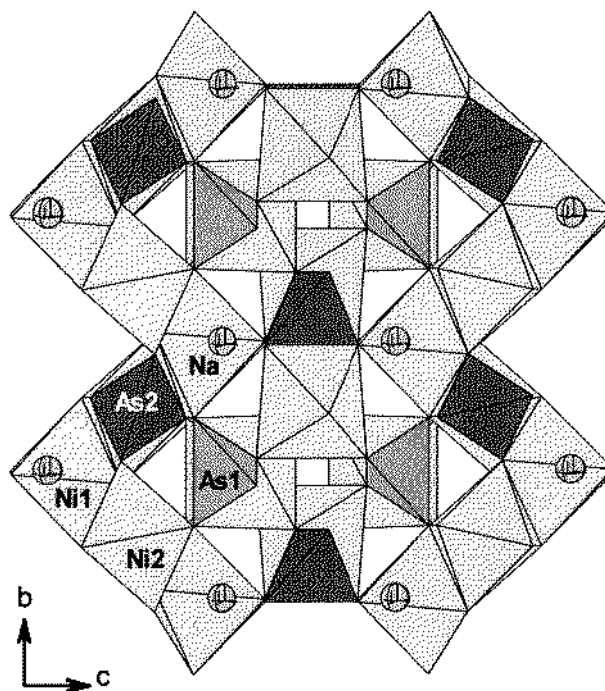


Figure 4 : Projection de la structure de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ dans le plan (100)

L'empilement de tous ces polyèdres forme une charpente tridimensionnelle qui laisse libre des cavités dans lesquelles sont piégés les ions Na^+ (figures 3 et 4).

2) Discussion et comparaison de la structure

L'examen des caractéristiques structurales du composé $\text{NaNi}_4(\text{AsO})_3$ montre que les distances interatomiques sont en bon accord avec celles rencontrées dans la bibliographie [2, 11, 17, 18]. De plus le calcul des forces de valences des différentes liaisons au moyen de la formule empirique de Brown [19] aboutit aux valeurs des valences des ions suivants: As(1) (+4,92) ; As(2) (+4,83) ; Ni(1) (+1,94) ; Ni(2) (+2,02) et Na (+1,57).

On peut signaler que les angles O-As-O (tableau IV) s'écartent légèrement des valeurs théoriques, cela est vraisemblablement dû au mode de connexion des tétraèdres $\text{As}(1)\text{O}_4$ et $\text{As}(2)\text{O}_4$ dans la structure. En effet chaque tétraèdre $\text{As}(1)\text{O}_4$ ne partage que des sommets oxygène avec les octaèdres NiO_6 par contre les tétraèdres $\text{As}(2)\text{O}_4$ mettent en commun des arêtes et des sommets oxygène avec les groupements octaédriques NiO_6 .

Une recherche bibliographique montre que le phosphate $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ de formulation analogue à notre arséniate $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ a été étudié. En effet ce phosphate existe sous deux formes allotropiques centrosymétriques α et β groupes d'espace respectifs (α : Amam) [2] et (β : Pmnn) [20].

La comparaison de la structure de $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ avec les deux variétés α et β du phosphate ne montre aucune ressemblance structurale aussi bien dans le type structural que dans l'environnement des atomes de nickel et de sodium. En effet, les charpentes anioniques de ces deux phosphates sont ouvertes. Elles délimitent des tunnels dans lesquelles résident les cations alcalins hexacoordinés. Ces deux charpentes sont aussi caractérisées par l'existence de nickel dans des sites pentaédriques. De plus les atomes de nickel situés dans les sites octaédriques constituent par mise en commun d'arêtes des dimères Ni_2O_{10} dans la forme α et des groupements Ni_3O_{13} dans la forme β .

En revanche dans l'ensemble des vanadates doubles, le composé $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$ [21] s'avère être isostructural du composé étudié.

L'examen de cette série de composés de formulation analogue (tableau V), montre que dans le cas où seul l'ion M^{5+} ($\text{M}=\text{As}$ ou P) a été remplacé, il n'y a pas eu d'isotypie. Ce n'est que dans le cas où il y a eu remplacement à la fois des deux ions As^{5+} ($r=1,767 \text{ \AA}$) et Ni^{2+} ($r=1,654 \text{ \AA}$) par respectivement V^{5+} ($r=1,803 \text{ \AA}$) et Mg^{2+} ($r=1,693 \text{ \AA}$), avec conservation du rapport des rayons ioniques $r(\text{Ni}^{2+})/r(\text{As}^{5+})=r(\text{Mg}^{2+})/r(\text{V}^{5+})=0,937(2)$ [19, 22] qu'il y a eu isotypie entre $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ et $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$.

Tableau V : Données radiocristallographiques relatives aux composés de formulation $\text{NaNi}_4(\text{M}'\text{O}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Ni}$ ou Mg et $\text{M}'=\text{As}$, P ou V .

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Groupe d'espace
$\alpha\text{-NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$	9,892(1)	14,842(2)	6,3576(2)	Amam
$\beta\text{-NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$	6,148(6)	16,210(1)	9,479(4)	Pmnn
$\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$	6,890(1)		19,292(3)	$I\bar{4}2d$
$\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$	6,7863(2)		18,682(2)	$I\bar{4}2d$

IV- CONCLUSION.

Le composé $\text{NaNi}_4(\text{AsO}_4)_3$ possède une charpente fermée mais qui présente une caractéristique importante : celle d'être non-centrosymétrique. Ceci laisse présager l'existence de propriétés intéressantes d'optique non linéaire et notamment de doublage de fréquence. L'étude de

telles propriétés physiques et la synthèse d'autres formes allotropiques, à charpentes ouvertes, de cet arséniate sont envisagées.

REFERENCES

- [1] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Cryst.*, **1979**, B35, 151-152.
- [2] J.B. Anderson, Moring J., E. Kostiner, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 60, 358-365.
- [3] H. Effenberger, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **1987**, 180, 43-50.
- [4] E.N. Matvienko, O.V. Yakubovich, M. A. Simonov, N.V. Belov, *Doklady Akademii Nauk*, **1981**, 259, 591-595.
- [5] O.V. Yakubovich, O.A. Evdokimova, O.K. Mel'nikov, M.A. Simonov, *Kristallografiya*, **1986**, 31, 258-263.
- [6] M. Ben Amara, M. Vlasse, R. Olazcuaga, G. le Flem, P. Hagenmuller, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 936-939.
- [7] M. Ben Amara, R. Olazcuaga, G. le Flem, M. Vlasse, *Acta Cryst.*, **1979**, B35, 1567-1569.
- [8] F. Pertlik, *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 381-383.
- [9] H. Effenberger, *Monatshefte fuer chemie und verwandte Teile anderer wissenschaften*, **1988**, 119, 1103-1112.
- [10] R. MacKay, T. A. Wardojo, S. J. Hwu., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 125, 255-260.
- [11] K-J. Range, H. Meister., *Z. Naturforsch.*, **1984**, 39b, 118-120.
- [12] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*, **1992**, 25, 92-96.
- [13] J. Macicek and A. Yordanov. *J. Appl. Cryst.*, **1992**, 25, 324-325.
- [14] C. K. Fair, « MolEN, An Interactive Intelligent system for Crystal Structure Analysis », Enraf-Nonius, Delft, Netherland, **1990**.
- [15] G. M. Sheldrick, « SHELXS-86 » Program for the solution of crystal structures Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany, **1990**.
- [16] G. M. Sheldrick, « SHELXL97 » Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany, **1997**.
- [17] R. Ben Smail, T. Jouini, *Acta Cryst.*, **2000**, C56, 513-514.
- [18] R. Ben Smail, A. Driss, T. Jouini, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 284-286.
- [19] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, B41, 244-247.
- [20] A. Daidouh, J.L. Martinez, C. Pico, M.L. Veiga, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144, 169-174.
- [21] E.V. Murashova, Yu. A. Velikodnyi, V.K. Trunov, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1988**, 29, N° 4, 182-184.
- [22] N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, **1991**, B47, 192-197.