

Préparation et structure cristalline d'un nouveau matériau non centrosymétrique $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$

Mohamed Faouzi Zid, Ahmed Driss, et Tahar Jouini

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

Received February 19, 1997; in revised form May 12, 1997; accepted May 21, 1997

A new molybdenylarsenate $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ has been isolated. The single-crystal X-ray diffraction study of this phase has shown that it is noncentrosymmetric. It crystallizes in the $Pca2_1$ (No. 29) space group with $a=14.771(3)$, $b=6.566(2)$, $c=10.101(1)$ Å, $Z=8$, $V=979.7(4)$ Å³, $R(F^2)=0.029$, and $wR_2(F^2)=0.073$ for 1209 independent reflections with $F^2 > 4\sigma(F^2)$. The structure consists of MoO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra sharing corners to build up a three-dimensional framework which has large tunnels where the Na^+ cations reside. Relationships with analogous phosphates and arsenates $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$, $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$, KMoO_2PO_4 , $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, and $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ are discussed. © 1997 Academic Press

INTRODUCTION

La recherche de nouveaux matériaux à structure ouverte a motivé ces dernières années de nombreux travaux (1,2).

Un examen bibliographique révèle que la cristallographie des phosphates au molybdène a été largement étudiée (3–10). Dans ces composés l'association des tétraèdres PO_4 et des octaèdres MoO_6 forme des charpentes covalentes mixtes délimitant des tunnels ou bien des intercouches où sont insérés des cations alcalins (11–15) ou alcalinoterreux (16–18). Ces matériaux trouvent leur application en catalyse hétérogène, échanges d'ions, conduction ionique et comme tamis moléculaires.

En revanche les diagrammes $A\text{--Mo--As--O}$ (A = Alcalin, Alcalinoterreux) n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune investigation.

C'est dans ce cadre que nous avons précédemment entrepris l'étude du système K--Mo--As--O dans lequel nous avons caractérisé les phases $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$ (19), $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (20), et $\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7)_2$ (21). Nous entreprenons maintenant l'exploration du système Na--Mo--As--O dans lequel nous venons d'isoler un nouveau molybdénylarsénate $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ dont la préparation et la structure déterminée par diffraction-X sur monocristal font l'objet du présent travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ a été préparé à partir de Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, et de l'acide molybdique $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Le mélange initial, pris dans le rapport $\text{Na/As/Mo} = 1/1/1$, est préchauffé l'air à 650 K en vue de l'élimination de NH_3 , H_2O , et CO_2 puis porté à la fusion à 900 K. Des cristaux jaunâtres de taille suffisante pour les mesures des intensités sont obtenus après un refroidissement très lent ($5^\circ/\text{heure}$) jusqu'à 800 K.

Un cristal de forme parallélépipédique a été utilisé pour les mesures des intensités. Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés à partir des réflexions du diagramme de poudre de $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ (Tableau 1) réalisé au moyen d'un diffractomètre Philips P1710 utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406$ Å). Ces paramètres figurent ainsi que d'autres caractéristiques radiocristallographiques dans le Tableau 2. La réduction des données brutes ainsi que les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, sur un ordinateur $\alpha\text{XT Digital DEC 3000}$, au moyen du programme MolEN (22).

RESOLUTION DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue, dans le groupe non centrosymétrique ($Pca2_1$, No. 29), par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELXS-86 (23). Le calcul et l'interprétation de la fonction de Patterson ont permis de localiser les atomes de molybdène et d'arsenic. Des affinements successifs suivis de synthèses de Fourier-différence, utilisant le programme SHELXL-93 (24), ont révélé sans ambiguïté les atomes d'oxygène et de sodium. Une correction d'absorption empirique, par ψ -scan (25), a été effectuée ($T_{\min} = 68.7\%$, $T_{\max} = 99.7\%$). Les conditions expérimentales et les résultats de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 3. Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotropes équivalents sont consignés dans le Tableau 4.

TABLE 1
Diagramme de poudre indexé NaMoO₂AsO₄

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>l</i> / <i>lo</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>l</i> / <i>lo</i>
1	1	1	5.164	5.158	8	6	2	2	1.840	1.834	7
1	1	2	3.864	3.867	100	2	3	3	1.783	1.781	11
2	1	2	3.516	3.520	4	6	0	4	1.761	1.763	14
4	0	1	3.462	3.466	8	4	2	4		1.760	
1	2	0	3.195	3.203	45	3	3	3	1.720	1.719	12
3	1	2	3.108	3.106	8	6	2	3	1.692	1.699	5
2	2	0	2.999	2.998	18	0	0	6		1.686	
2	2	1	2.875	2.875	10	5	2	4		1.657	
5	1	0	2.683	2.692	4	0	3	4	1.653	1.654	14
3	2	1	2.631	2.635	11	1	4	1		1.610	
3	1	3	2.560	2.561	10	8	2	0	1.609	1.608	9
4	0	3	2.492	2.489	11	7	1	4		1.572	
3	2	2	2.407	2.402	42	9	1	1	1.575	1.572	7
1	1	4	2.388	2.330	23	8	1	3		1.571	
5	2	0	2.191	2.195	14	7	3	0		1.518	
5	2	1	2.150	2.145	4	9	1	2	1.517	1.517	15
4	0	4	2.083	2.086	6	3	4	2	1.487	1.487	4
6	1	3	1.901	1.902	11	5	2	5		1.487	

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de NaMoO₂AsO₄ est constituée d'octaèdres MoO₆ et de tétraèdres AsO₄ partageant des sommets. Elle peut être décrite à partir de chaînes infinies (MoAsO₈)_n parallèles à **c**, reliées entre elles par des ponts Mo–O–As, pour former une charpente tridimensionnelle possédant de larges canaux, parallèles à la direction **b** où sont logés les cations Na⁺ (Fig. 1).

Dans cette structure chaque octaèdre MoO₆ partage quatre sommets avec deux tétraèdres AsO₄ appartenant à la même chaîne et deux autres tétraèdres appartenant respectivement à deux chaînes adjacentes (Fig. 2). Les atomes d'oxygène non partagés forment le groupement molybdényle MoO₂ (*d*(Mo–O) = 1.708 Å).

TABLE 2
Données cristallographiques relatives à NaMoO₂AsO₄

Formule	NaMoO ₂ AsO ₄
Masse molaire	<i>M</i> = 289.85 g mol ⁻¹
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pca</i> 2 ₁ (No. 29)
Paramètres de la maille	<i>a</i> = 14.771(3) Å <i>b</i> = 6.566(2) Å <i>c</i> = 10.101(1) Å <i>V</i> = 979.7(4) Å ³
Volume de la maille	<i>Z</i> = 8
Groupements formulaires	<i>D</i> c = 3.930 g cm ⁻³
Densité calculée	<i>μ</i> (λ _{Mo}) = 94.16 cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	prisme
Forme du cristal	jaunâtre
Couleur	0.22; 0.14; 0.08 mm
Dimensions du cristal	

TABLE 3
Conditions de la collecte des données et données relatives à l'affinement de la structure de NaMoO₂AsO₄

<i>Collecte de données</i>	
Appareillage	Enraf-Nonius CAD4
Longueur d'onde (Å)	MoKαλ = 0.7107
Mode de balayage	ω–2θ
Largeur de balayage	Δω(°) = 0.60 + 1.06 tan θ
Domaine angulaire (°)	2.7 < θ < 30 (0 ≤ <i>h</i> ≤ 20; –1 ≤ <i>k</i> ≤ 9; 0 ≤ <i>l</i> ≤ 14)
Réflexion de référence	630
mésurée toutes les 7200 s.	
Ecart moyen	0.7%
Nombre de réflexions observées	1741 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))
Nombre de réflexions indépendantes	1502 (<i>R</i> _{int} = 0.024)
<i>Affinement</i>	
Affinement basé sur <i>F</i> ²	
<i>R</i> = Σ[<i>F</i> _o – <i>F</i> _c]/Σ <i>F</i> _o	0.0391
<i>wR</i> ₂ = [Σ(<i>w</i> (<i>F</i> _o ² – <i>F</i> _c ²)/Σ(<i>w</i> (<i>F</i> _o ²)))] ^{1/2}	0.0831 ^a
Nombre de réflexions utilisées	1209 (<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²))
<i>R</i> ; <i>wR</i> ₂	0.0292 ^a ; 0.0732
Pondération	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0419. <i>P</i>) ² + 2.64. <i>P</i>]; <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Nombre de paramètres variables	163
Facteur d'extinction secondaire	0.0105(5)
(Δρ) _{max} ; (Δρ) _{min}	+ 1.48; – 1.35 e Å ⁻³
<i>S</i> ; (Δ/σ)	1.168; 0.004

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

Les tétraèdres AsO₄ partagent tous leurs sommets avec des octaèdres MoO₆. La moyenne des distances <As–O> égale à 1.679 Å est conforme à celles observées dans d'autres arsénates (26–28).

TABLE 4
Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å²) de NaMoO₂AsO₄

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
Mo(1)	0.1508(1)	– 0.0094(1)	0	0.0088(3)
Mo(2)	0.0995(1)	0.4886(1)	0.6478(1)	0.0083(3)
As(1)	0.1431(1)	– 0.0120(2)	0.6587(1)	0.0065(4)
As(2)	0.1065(1)	0.4936(1)	– 0.0195(1)	0.0087(5)
Na(1)	0.1815(2)	0.7292(5)	0.3360(9)	0.0282(8)
Na(2)	0.0653(3)	0.2382(5)	0.3105(10)	0.0289(8)
O(1)	0.1258(7)	– 0.0153(10)	0.1634(11)	0.020(2)
O(2)	0.0461(5)	– 0.0234(9)	– 0.0627(12)	0.015(2)
O(3)	0.1722(4)	0.2849(10)	– 0.0151(9)	0.012(2)
O(4)	0.1795(5)	0.6902(10)	– 0.0133(9)	0.013(2)
O(5)	0.2007(6)	– 0.0120(8)	0.5234(16)	0.010(2)
O(6)	0.2072(7)	– 0.0196(9)	0.8019(14)	0.014(2)
O(7)	0.2069(6)	0.5099(9)	0.7175(12)	0.019(2)
O(8)	0.1208(6)	0.4844(9)	0.4798(11)	0.016(2)
O(9)	0.0749(5)	0.1957(10)	0.6646(11)	0.018(2)
O(10)	0.0693(4)	0.7884(9)	0.6568(11)	0.014(2)
O(11)	0.0428(6)	0.5003(7)	0.1245(15)	0.012(2)
O(12)	0.0446(6)	0.4996(6)	0.8503(13)	0.010(2)

Note. *U*_{eq} = 1/3Σ_{*i*}Σ_{*j*} *U*_{*ij*} **a**_{*i*}^{*} · **a**_{*j*}^{*} · **a**_{*i*} · **a**_{*j*}

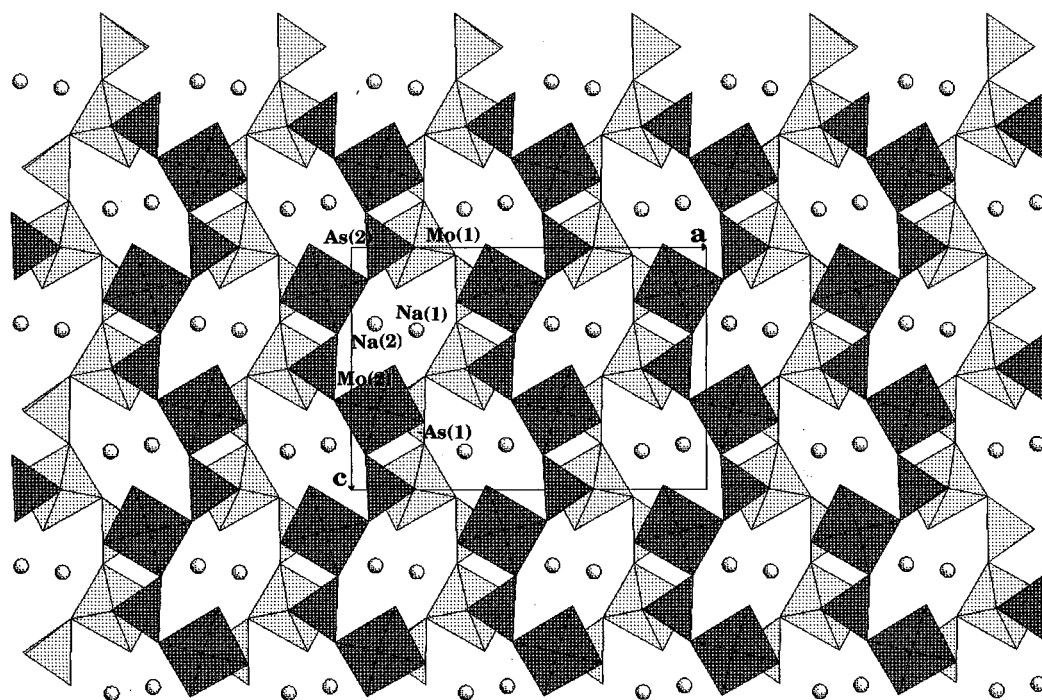


FIG. 1. Projection de la structure de $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ sur le plan ac .

Les ions Na^+ sont hexacoordinés avec des distances $\text{Na}-\text{O}$ variant de 2.34 à 2.57 Å.

Le calcul des forces de liaison d'après la formule développée par Brown (29–30) montre que les charges effectives relatives à Mo et As sont respectivement égales à +6 et +5.

Les principales distances interatomiques, les angles et les forces de liaison sont rassemblés dans le Tableau 5.

DISCUSSION

Nous nous sommes assurés de l'absence d'un centre d'inversion dans la structure de $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ en examinant différentes projections. Un pseudo-centre de symétrie en un point de coordonnées 0.375; 1/4; 0.328 a été ainsi mis en évidence. Les coordonnées atomiques exprimées dans le

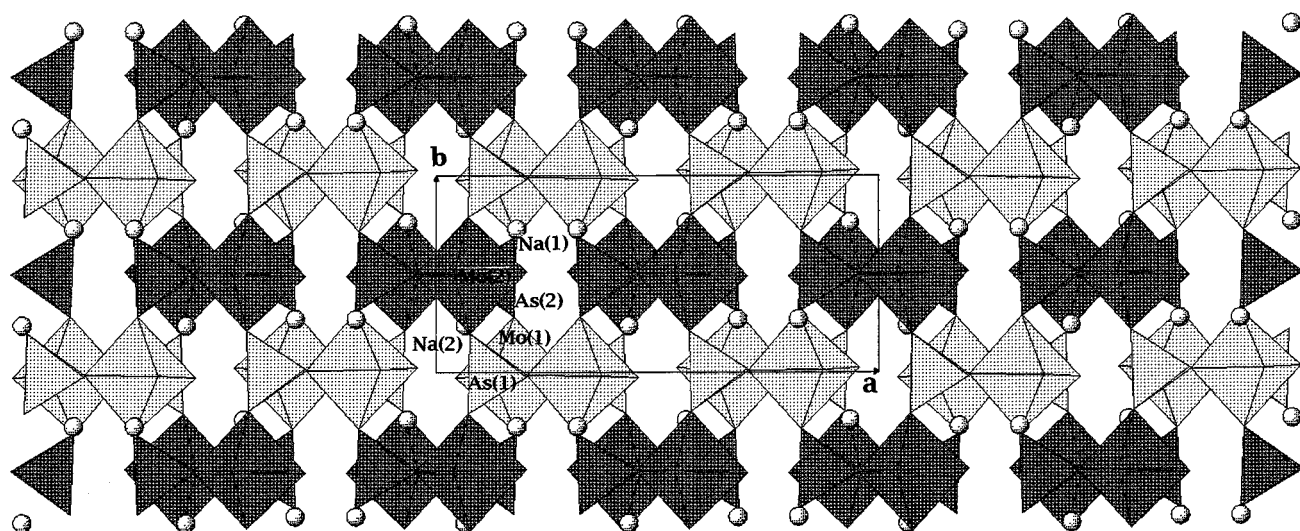


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ sur le plan ab .

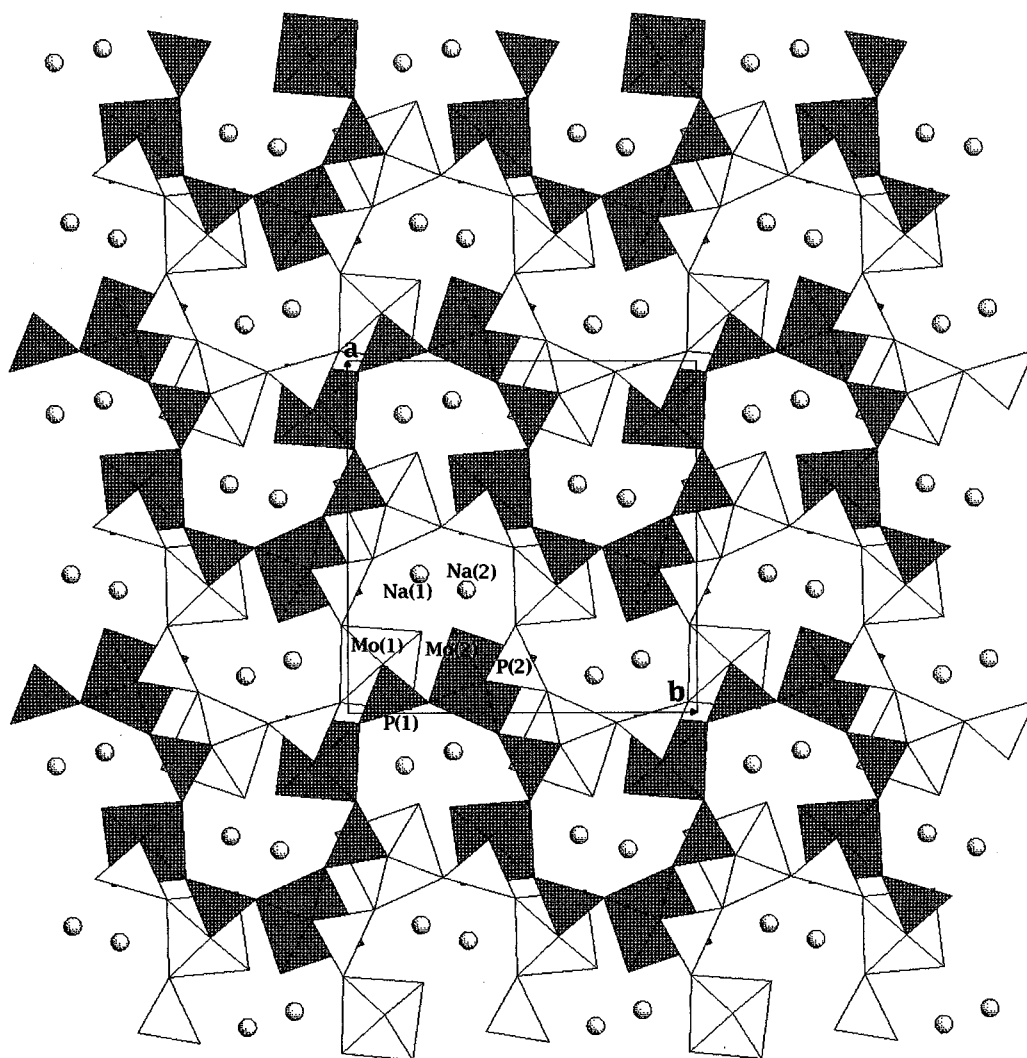


FIG. 3. Représentation de la structure de $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ d'après (4) mettant en évidence des chaînes $(\text{MoPO}_8)_n$ très incurvées.

repère P_{cam} , en prenant l'origine en ce point, révèlent que tous les atomes se manifestent en paires centrosymétriques sauf ceux du sodium. Les affinements, dans le groupe centrosymétrique restent bloqués à des facteurs de confiance de l'ordre de 27%, avec des distances interatomiques anormalement courtes ($d_{M-M} < 2 \text{ \AA}$, $M = \text{Mo}, \text{As}$), confirmant l'absence de centre d'inversion.

La comparaison de cette structure avec celles de composés renfermant le même type de chaînes infinies $(\text{MoPO}_8)_n$ ou bien $(\text{MoAsO}_8)_n$, révèle qu'elle présente une étroite analogie avec les molybdenyls de formulations analogues $\text{NaMoO}_2\text{PO}_4$ (4), $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$ (19), KMoO_2PO_4 (9), $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, et $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ (8). Elles ne diffèrent que par la conformation des chaînes considérées. Ces dernières sont plus incurvées dans les deux molybdenylphosphates au plomb et au sodium (Fig. 3) que dans

les autres charpentes. Signalons que tous ces composés appartiennent à une classe centrosymétrique.

De plus, une filiation a pu être mise en évidence entre les structures bidimensionnelles des phosphates monohydratés $\text{KMo}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{PO}_4$ et $\text{NH}_4\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{PO}_4$ (31) et celles tridimensionnelles de la série de composés cités ci-dessus, incluant le composé du titre.

En effet, toutes ces structures renferment le même type de chaînes $(\text{MoAsO}_8)_n$ ou bien $(\text{MoPO}_8)_n$. Elles s'organisent en couches, au moyen de ponts Mo-O-X ($X = \text{P}, \text{As}$), dans les structures de dimensionnalité 2 où l'on observe, dans l'environnement de l'octaèdre $\text{MoO}_5(\text{OH}_2)$, une molécule d'eau pointant vers l'espace inter-couches. On peut alors considérer que les structures tridimensionnelles des composés AMoO_2XO_4 ($A = \text{Na}, \text{K}$) dérivent de celles de $\text{AMo}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{XO}_4$ de dimensionnalité 2 par élimination de cette

TABLE 5
Distances interatomiques (Å), angles (°), et forces de liaison
relatifs à NaMoO₂AsO₄

Octaèdre Mo(1)O ₆			Octaèdre Mo(2)O ₆		
Mo(1)–O(2)	1.674(8)	1.882	Mo(2)–O(8)	1.726(12)	1.631
–O(1)	1.692(12)	1.788	–O(7)	1.742(10)	1.562
–O(3)	1.964(7)	0.857	–O(9)	1.964(7)	0.857
–O(4) ^a	2.022(7)	0.733	–O(10)	2.020(6)	0.737
–O(6) ^b	2.169(13)	0.494	–O(11) ^d	2.116(10)	0.568
–O(5) ^c	2.207(9)	0.444	–O(12)	2.201(12)	0.451
⟨Mo(1)–O⟩	1.955	Σs = 6.198	⟨Mo(2)–O⟩	1.962	Σs = 5.806
O(2)–Mo(1)–O(1)	99.6(6)		O(8)–Mo(2)–O(7)	103.4(5)	
–O(3)	100.0(3)		–O(9)	95.9(4)	
–O(4) ^a	96.6(3)		–O(10)	95.7(4)	
–O(6) ^b	90.3(5)		–O(11) ^d	94.2(5)	
–O(5) ^c	163.5(6)		O(12)	168.9(5)	
O(1)–Mo(1)–O(3)	97.7(3)		O(7)–Mo(2)–O(9)	102.2(3)	
–O(4) ^a	95.1(3)		–O(10)	96.0(3)	
–O(6) ^b	169.6(5)		–O(11) ^d	161.3(5)	
–O(5) ^c	96.5(5)		–O(12)	87.5(5)	
O(3)–Mo(1)–O(4) ^a	157.0(3)		O(9)–Mo(2)–O(10)	155.4(4)	
–O(6) ^b	84.1(3)		–O(11) ^d	82.0(3)	
–O(5) ^c	81.7(2)		–O(12)	83.3(3)	
O(4) ^a –Mo(1)–O(6) ^b	80.1(3)		O(10)–Mo(2)–O(11) ^d	75.7(2)	
–O(5) ^c	77.9(2)		–O(12)	81.1(3)	
O(6) ^b –Mo(1)–O(5) ^c	73.6(5)		O(11) ^d –Mo(2)–O(12)	74.8(6)	
Tétraèdre As(1)O ₄			Tétraèdre As(2)O ₄		
As(1)–O(5)	1.610(15)	1.528	As(2)–O(12) ^b	1.602(13)	1.562
–O(9)	1.696(6)	1.212	–O(3)	1.680(6)	1.265
–O(10) ^a	1.704(6)	1.186	–O(4)	1.683(6)	1.255
–O(6)	1.729(13)	1.108	–O(11)	1.733(13)	1.099
⟨As(1)–O⟩	1.685	Σs = 5.034	⟨As(2)–O⟩	1.674	Σs = 5.181
O(5)–As(1)–O(9)	110.1(5)		O(12) ^b –As(2)–O(3)	111.8(4)	
–O(10) ^a	110.1(5)		–O(4)	112.2(4)	
–O(6)	114.9(5)		–O(11)	112.2(5)	
O(9)–As(1)–O(10) ^a	103.9(4)		O(3)–As(2)–O(4)	104.7(4)	
–O(6)	108.6(5)		–O(11)	108.2(4)	
O(10) ^a –As(1)–O(6)	109.7(4)		O(4)–As(2)–O(11)	107.3(4)	
Polyèdre Na(1)O ₆			Polyèdre Na(2)O ₆		
Na(1)–O(8)	2.345(11)	0.231	Na(2)–O(12) ^f	2.400(8)	0.199
–O(6) ^f	2.354(9)	0.226	–O(1)	2.403(12)	0.198
–O(7) ^e	2.495(10)	0.154	–O(8)	2.492(12)	0.155
–O(1) ^e	2.556(11)	0.131	–O(2) ^h	2.518(10)	0.145
–O(5) ^e	2.559(14)	0.130	–O(10) ^g	2.529(12)	0.141
–O(1) ⁱ	2.569(10)	0.126	–O(11)	2.570(14)	0.126
⟨Na1–O⟩	2.479	Σs = 0.998	⟨Na2–O⟩	2.485	Σs = 0.964

Note. Code de symétrie: (a) $x, y - 1, z$; (b) $x, y, z - 1$; (c) $-x + 1/2, y, z - 1/2$; (d) $-x, -y + 1, z + 1/2$; (e) $x, y + 1, z$; (f) $-x + 1/2, y + 1, z - 1/2$; (g) $-x, -y + 1, z - 1/2$; (h) $-x, -y, z + 1/2$; (i) $-x + 1/2, y, z + 1/2$.

molécule d'eau et établissement d'un pont Mo–O–X entre deux couches successives.

En conclusion, cette étude révèle un nouveau matériau NaMoO₂AsO₄, qui se caractérise par une charpente ouverte et l'absence de centre de symétrie. Ces deux facteurs

sont favorables à différentes propriétés physiques intéressantes: ferroélectricité, conductivité, génération d'harmoniques en optique non linéaire. Une étude de certaines de ces propriétés est en cours.

RÉFÉRENCES

1. R. C. Haushalter and L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
2. G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.* **13**, 77 (1993).
3. P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **14**, 657 (1960).
4. P. Kierkegaard, *Ark. Kemi* **18**, 553 (1962).
5. P. Kierkegaard and M. Westerlund, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2217 (1964).
6. A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **111**, 315 (1994).
7. G. Costentin, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **89**, 83 (1990).
8. R. Masse, M. T. Averbuch-pouchot, and A. Durif, *J. Solid State Chem.* **58**, 157 (1985).
9. R. Peascoe and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **95**, 83 (1991).
10. K. H. Lii, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, and R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **71**, 131 (1987).
11. R. C. Haushalter and F. W. Lai, *J. Solid State Chem.* **76**, 218 (1988).
12. R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **89**, 215 (1990).
13. C. Gueho, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **104**, 202 (1993).
14. M. M. Borel, A. Leclaire, A. Guesdon, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **112**, 15 (1994).
15. T. Hoareau, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **116**, 87 (1995).
16. S. Ledaïn, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **125**, 147 (1996).
17. M. M. Borel, J. Chardon, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **112**, 317 (1994).
18. A. Guesdon, A. Leclaire, M. M. Borel, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **122**, 343 (1996).
19. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 3 (1996).
20. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 1334 (1996).
21. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 2947 (1996).
22. C. K. Fair, "MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis." Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas, 1990.
23. G. M. Sheldrick, "SHELXS86." Program for the solution of crystal structures. Université de Göttingen, Allemagne, 1985.
24. G. M. Sheldrick, "SHELXS93." Program for crystal structure refinement. Université de Göttingen, Allemagne, 1993.
25. A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
26. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, and M. Omezzine, *J. Solid State Chem.* **74**, 337 (1988).
27. A. Haddad, T. Jouini, Y. Piffard, and N. Jouini, *J. Solid State Chem.* **77**, 293 (1988).
28. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, and M. Omezzine, *J. Solid State Chem.* **82**, 14 (1989).
29. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **41**, 244 (1985).
30. I. D. Brown and R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 266 (1973).
31. R. Millini and A. Carati, *J. Solid State Chem.* **118**, 153 (1995).