

## Etude structurale de $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ . Coordination du tellure VI et du lithium par les atomes d'oxygène

FRANÇOISE DANIEL, JACQUES MORET, ETIENNE PHILIPPOT, ET MAURICE MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

Received December 29, 1976; in revised form March 7, 1977

L'étude structurale de monocristaux de tellurate de lithium  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$  obtenus par synthèse hydrothermale montre qu'il s'agit d'une structure spinelle inverse déformée de maille quadratique groupe d'espace  $P4_22$ ,  $a = b = 6,045(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,290(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Le tellure est en coordination octaédrique. Les octaèdres  $\text{TeO}_6$  distordus forment des chaînes hélicoïdales parallèles à l'axe [001] par partage d'arêtes entre deux octaèdres successifs. Ces chaînes peuvent être formulées  $[\text{TeO}_4]_n^{2n-}$ .

A single crystal of  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$  has been prepared by hydrothermal synthesis and its structure has been determined from three-dimensional X-ray analysis. The crystals are tetragonal, space group  $P4_22$  with  $a = b = 6.045(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.290(2) \text{ \AA}$ , and  $Z = 4$ . The structure is a distorted inverse spinel with helicoidal chains of  $\text{Te(VI)}$  octahedra parallel to the [001] axis which can be formulated as  $[\text{TeO}_4]_n^{2n-}$ .

### Introduction

Dans le cadre de nos travaux sur les composés oxygénés du tellure, une étude systématique du binaire  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  et des produits d'oxydation des phases correspondantes isolées dans le binaire nous a permis de définir les conditions d'obtention de monocristaux du tellurate de lithium  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ .

Or Tarte et Preudhomme (1) prévoit pour ce composé une structure de type spinelle inverse, isotype de celle du niobiate de lithium-zinc  $\text{Li}(\text{ZnNb})\text{O}_4$  étudiée d'abord par Blasse (2) puis utilisée par Vincent *et al.* (3) pour montrer l'isotypie entre cette phase et  $\text{Zn}|\text{TiZn}|\text{O}_4$  et  $\text{Mn}|\text{TiMn}|\text{O}_4$ . Il en conclue à une répartition inverse des cations, conduisant à un spinelle inverse du type  $\text{Li}|\text{LiTe}|\text{O}_4$ .

Toutefois toutes ces études ayant été conduites sur échantillon microcristallin pulvérulent et l'atome de lithium ayant un faible

pouvoir diffusant il était permis de douter de la rigueur des hypothèses ainsi avancées. Il nous a donc paru indispensable de rechercher les conditions de synthèse permettant d'obtenir des monocristaux de bonne qualité. Un travail préliminaire sur monocristal obtenu par synthèse hydrothermale a pu montrer (4) que la structure était bien de type spinelle inverse. Nous avons poursuivi cette étude sur un monocristal de très bonne qualité en prenant les plus grands soins pour la mesure des intensités des taches de diffraction et pour les calculs de corrections.

### Données expérimentales

Les monocristaux de  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$  sont obtenus par synthèse hydrothermale d'un mélange convenable de  $\text{Te}(\text{OH})_6 + 2 \text{LiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ( $P = 2000$  bars, température supérieure à

TABLEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ 

Maille: Quadratique avec	$a = b = 6,045(3) \text{ \AA}$ $c = 8,290(2) \text{ \AA}$ $V = 302,9 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Masse molaire du motif	$M = 205,5$
Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; $20^\circ\text{C}$ )	$\rho_{\text{calc}} = 4,50$ $\rho_{\text{exp}} = 4,48$
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 99,9$ ( $\text{MoK}\alpha = 0,7107$ )
Conditions d'extinction	001 pour $l \neq 4n$
Groupe d'espace	$P4_122$ ( $P4_122$ isostructural)
Positions générales	$8d \ x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \bar{y}, x, \frac{1}{2} + z; y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$ $\bar{x}, y, z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; y, x, \frac{1}{2} - z$

$400^\circ\text{C}$ ). Ils se présentent sous forme d'aiguilles incolores, très fines et de section carrée.

Le monocristal choisi pour notre étude avait les dimensions de  $0,03 \times 0,03 \times 0,14 \text{ mm}^3$ ,  $c$  étant l'axe d'allongement. Une étude préliminaire en chambre de Weissenberg et de précession permet de retrouver les mêmes conditions d'extinction et le même groupe d'espace que celui avancé par Cachau-Hereillat (4). Le Tableau I rassemble les principales données radiocristallographiques relatives à  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ .

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3, en utilisant le rayonnement  $\text{MoK}\alpha$ . Pour une valeur de  $\sin \theta/\lambda < 0,80$ , 355 réflexions indépendantes avec une valeur de  $\sigma(I)/I \leq 0,30$  ont été conservées pour l'affinement de la structure.

Les facteurs de structure observés ont été tout d'abord corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation. En cours d'affinement les corrections d'absorption ont été effectuées, bien que le cristal soit très petit (le facteur de transmission variant de 0,71 à 0,76) et ont

TABLEAU II

PARAMÈTRES FINALS POUR  $\text{Li}_2\text{TeO}_4^a$ 

Atome	Notation de Wyckoff	X	Y	Z	B ( $\text{Å}^2$ )		
Te	4a	0,0	0,2686(2)	0,0	0,39(2)		
O <sub>1</sub>	8d	0,225(2)	0,018(2)	-0,019(1)	1,0(2)		
O <sub>2</sub>	8d	0,232(2)	0,463(2)	0,066(1)	0,9(1)		
Li <sub>1</sub>	4b	0,50	0,26(1)	0,0	6,2(9)		
Li <sub>2</sub>	4c	0,24(1)	0,24(1)	0,375	1,9(4)		
		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te		0,0052(7)	0,0032(8)	0,0056(8)	0,0	0,0020(5)	0,0
O <sub>1</sub>		0,004(4)	0,013(5)	0,017(3)	0,020(9)	-0,005(10)	0,003(15)
O <sub>2</sub>		0,002(5)	0,010(5)	0,011(2)	-0,014(8)	-0,002(10)	-0,005(9)

<sup>a</sup> Le facteur de température anisotrope est de la forme:  $\exp[-2\pi(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})]$ .

ainsi permis de calculer un facteur d'extinction secondaire,  $g$ .

### Affinement de la structure

Sur la base des travaux antérieurs nous avons effectué un premier affinement isotrope de la structure en situant l'atome de tellure en position  $4a$  et les atomes d'oxygène en position générale  $8d$ . Dans ces conditions le coefficient de reliabilité converge vers une valeur de  $R = 0,109$ . Une série différence de Fourier tridimensionnelle ne permet pas de localiser les atomes de lithium avec certitude. On constate toutefois dans la liste de  $F_o$  et  $F_c$  des valeurs de  $(F_o - F_c)$  qui varient assez régulièrement et de manière importante avec  $\sin \theta/\lambda$ . Ceci traduit une extinction secondaire importante.

Dans un premier temps nous effectuons donc les corrections d'absorption aux facteurs de structure observés qui n'entraînent que peu de modifications ( $R = 0,108$ ) mais par contre permettent de calculer un facteur d'extinction secondaire isotrope,  $g$ . Trois cycles d'affinement supplémentaires tenant compte de ce facteur  $g$  et en pondérant les facteurs de structure observés en tenant compte des  $\sigma(I)$  de nos mesures, calculés d'après le schéma proposé par Susa et Steinfink (5) conduisent à une valeur de  $R$  pondéré,  $R_w = 0,032$  ( $R = 0,044$ ). La valeur de  $g$  correspondante est très élevée,  $g = 1,13(5) \times 10^{-4}$  et justifie l'importance de cette correction.

Une différence de Fourier tridimensionnelle effectuée à ce stade permet alors de localiser les atomes de lithium sans ambiguïté en site  $4c$  (tétraédrique) et  $4b$  (octaédrique) et confirme la structure spinelle inverse de  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ . Un dernier affinement isotrope tenant compte de ces atomes converge vers une valeur de  $R_w =$

$0,024$  ( $R = 0,041$ ). Si on continue en tenant compte des paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes les plus lourds (Te et O) la valeur de  $R_w$  se stabilise à  $0,021$  ( $R = 0,039$ ) pour une valeur de  $g = 1,12(3) \times 10^{-4}$ .

L'extinction est principalement de type I, c'est à dire dominée par la désorientation moyenne des cristallites (6).

Le Tableau II rassemble les coordonnées des atomes ainsi que leurs paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope. Les tables de facteurs de diffusion utilisées sont celles calculées par Doyle et Turner (7). En outre il a été tenu compte de corrections de diffusion anormale pour l'atome de tellure.

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ensemble de programmes adaptés au laboratoire et un particulier d'une version très récente permettant un calcul précis de l'extinction secondaire (LINEX).

### Description de la structure

La détermination structurale confirme bien pour le tellurate de lithium une surstructure de type spinelle (d'après la définition donnée par Joubert (8)) isotype du niobiate de lithium-zinc  $\text{Zn}(\text{LiNb})\text{O}_4$ , comme les travaux antérieurs de Tarte et Preudhomme (1) et Cachau-Hereillat (4) l'avaient laissé supposer. Dans ce dernier cas seuls les atomes d'oxygène et de tellure avaient été localisés avec certitude, en partant de l'isotypie avec  $\text{Zn}(\text{LiNb})\text{O}_4$ .

Les atomes d'oxygène forment un empilement cubique faces centrées déformé, les distances oxygène-oxygène sont indiquées dans le Tableau III. Cet arrangement spinelle inverse est caractérisé par un ordre 1/1 sur les sites octaédriques (sites  $B$ ), ceux-ci étant occupés par les atomes de tellure, et par la

TABLEAU III  
DISTANCE OXYGÈNE-OXYGÈNE (Å) DANS L'EMPILEMENT CFC  
DE CES ATOMES

O(1)-O(1)	2,50(2)-2,74(2)-2x	2,83(1)-3,16(2)-3,34(2)
O(1)-O(2)	2,70(2)-2,76(2)-2,80(2)	-3,23(2)-3,25(2)-3,36(2)
O(2)-O(2)	2,81(2)-2,94(2)-2x	3,10(1)-3,34(2)-3,26(2)

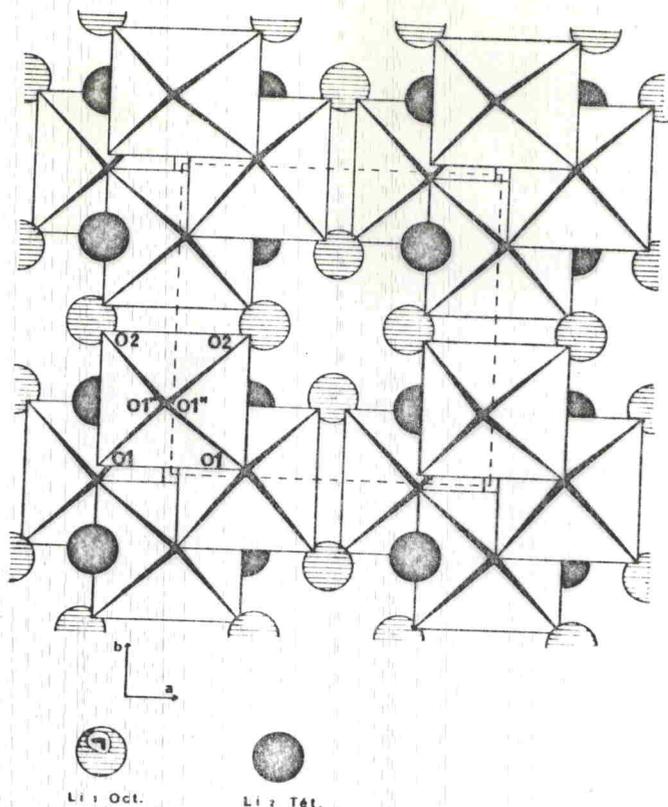


FIG. 1. Projection parallèle à l'axe  $c$ , où sont représentés les atomes de lithium et les octaédres  $\text{TeO}_6$  liés entre eux par deux arêtes pour former des hélices de pas  $c$ . Les atomes de lithium en sites octaédriques forment des chaînes hélicoïdales identiques, décalées des précédentes de  $c/2$ . Les chaînes d'octaédres sont liées entre elles par les tétraédres  $\text{LiO}_4$ .

moitié des atomes de lithium, l'autre moitié de ces atomes occupant  $\frac{1}{8}$  des sites tétraédriques. Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan (001).

Sur le sous-réseau octaédrique chaque atome de tellure ou de lithium est entouré de six octaédres, deux de même espèce et quatre d'espèce différente. Les octaédres d'une même espèce sont liés entre eux par mise en commun d'une arête pour former des chaînes hélicoïdales parallèles à l'axe [001] uniquement. On sait que dans le cas de structures spinelles non déformées, cubiques, ces enchaînements hélicoïdaux se développent également suivant les directions [010] et [100]. Les octaédres d'espèces différentes forment les motifs  $-\text{Li}-\text{Te}-\text{Li}-\text{Te}-$  suivant les rangées

[100] et [010] et les motifs  $-\text{Li}-\text{Li}-\text{Te}-\text{Te}-$  suivant les rangées [111],  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}11]$  et  $[1\bar{1}1]$ , en choisissant pour maille élémentaire quadratique la maille diagonale de paramètre  $a \approx a_s(2)^{-1/2}$  et  $c \approx a_s$  (Fig. 1), où  $a_s$  est le paramètre de la maille pseudocubique indiquée par Joubert (8).

La structure paraît donc parfaitement isotype de celle du niobiate de lithium-zinc décrite par Blasse (2), mais la distorsion par rapport à la spinelle idéale est beaucoup plus accentuée dans notre cas. Cela provient certainement de la grande différence de charge entre les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Te}^{6+}$  (égale à 5), alors qu'elle n'est que de 4 entre  $\text{Li}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$ , dans  $\text{Zn}(\text{LiNb})\text{O}_4$  et également de la plus grande différence entre les rayons ioniques du lithium

TABLEAU IV

(ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE TELLURE [DISTANCES (Å) ET ANGLES (DEGRÉS)])

	(2x) Te-O(1)	2,044(11)		
	(2x) Te-O(1'')	1,937(7)		
	(2x) Te-O(2)	1,833(11)		
O(1)-Te-O(2)	88,2(4)		O(1''')-Te-O(1'')	164,5(6)
O(1')-Te-O(2')	88,2(4)		O(1''')-Te-O(2')	95,8(4)
O(2)-Te-O(2')	100,1(7)		O(1''')-Te-O(2)	95,8(4)
O(1)-Te-O(2')	169,9(4)		O(1''')-Te-O(2)	94,2(4)
O(1')-Te-O(2)	169,9(4)		O(1'')-Te-O(2')	94,2(4)
O(1')-Te-O(1)	84,3(6)		O(1'')-Te-O(1')	90,7(4)
O(1''')-Te-O(1)	77,7(4)		O(1'')-Te-O(1)	90,7(4)
O(1''')-Te-O(1')	77,7(4)			

et du tellure IV (0,68 et 0,56 Å, respectivement), alors que ceux du lithium et du niobium sont très voisins (0,68 et 0,69 Å, respectivement). La distorsion de la maille pseudocubique est mesurée par le rapport  $c/a$  ( $2$ )<sup>-1</sup> qui est égal à 0,977 dans le cas du niobiate de lithium, alors qu'il est égal à 0,970 pour le tellurate de lithium. La maille est donc plus

écrasée dans ce cas par rapport au spinelle idéal.

Nous avons présenté les caractéristiques des environnements octaédriques du tellure et du lithium et l'environnement tétraédrique du lithium dans les Tableaux IV, V et VI.

On peut constater que les octaèdres  $\text{TeO}_6$  sont fortement distordus et que leur arrange-

TABLEAU V

ENVIRONNEMENT OCTAÉDRIQUE DE L'ATOME DE LITHIUM [DISTANCES (Å) ET ANGLES (DEGRÉS)]

	(2x) Li(1)-O(1)	2,24(5)		
	(2x) Li(1)-O(2)	2,02(5)		
	(2x) Li(1)-O(2'')	2,15(1)		
O(1')-Li(1)-O(2')	78,7(5)		O(2'')-Li(1)-O(1')	78(1)
O(1)-Li(1)-O(2)	78,7(5)		O(2'')-Li(1)-O(1)	78(1)
O(1')-Li(1)-O(1)	96(3)		O(2'')-Li(1)-O(1)	95(2)
O(2)-Li(1)-O(2)	107(4)		O(2'')-Li(1)-O(1')	95(2)
O(1')-Li(1)-O(2)	172(2)		O(2'')-Li(1)-O(2')	90(1)
O(1)-Li(1)-O(2')	172(2)		O(2''')-Li(1)-O(2)	90(1)
O(2'')-Li(1)-O(2''')	170(4)		O(2'')-Li(1)-O(2)	96(1)
			O(2''')-Li(1)-O(2')	96(1)

TABLEAU VI

ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE DE L'ATOME DE LITHIUM [DISTANCES (Å) ET ANGLES (DEGRÉS)]

	(2x) Li(2)-O(1)	1,95(4)		
	(2x) Li(2)-O(2)	2,06(4)		
O(1')-Li(2)-O(1)	108(3)		O(1)-Li(2)-O(2')	108,2(4)
O(1')-Li(2)-O(2')	113,7(4)		O(1)-Li(2)-O(2)	113,7(4)
O(1')-Li(2)-O(2)	108,2(4)		O(2')-Li(2)-O(2)	105(3)

TABLEAU VII

PRINCIPALES DISTANCES Te(VI)-O (en Å)

Composé	Référence	Te-O <sub>libre</sub>	Te-O-Te
$K_4[Te_2O_6(OH)_4] \cdot 7,3H_2O$	10	1,86-1,89	1,99-2,03
$Na_2K_4[Te_2O_8(OH)_2] \cdot 14H_2O$	11	1,90-1,91	2,04
$KTeO_3(OH)$	9	1,843	1,945-1,997
$Li_2TeO_4$	—	1,833	1,937-2,044
$Na_2TeO_4$	Publication en cours	1,836-1,867	1,978-2,048

ment dans une chaîne avec partage d'arrête entre deux octaèdres successifs (motif  $(TeO_4)_n^{2n-}$  comparable au motif  $[TeO_3(OH)]_n^{2n-}$  dans  $KTeO_3(OH)$  (9)) fait apparaître deux types de distances Te-O, les distances Te-O courtes de 1,833 Å correspondent aux liaisons Te-O (2) terminales ou libres, les distances Te-O plus longues comprises entre 1,937 et 2,044 Å appartiennent aux liaisons Te-O-Te des ponts oxygènes entre octaèdres.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles rencontrées dans d'autres composés oxygénés du tellure VI où les arrangements entre octaèdres font apparaître des liaisons par pont oxygène. Voir Tableau VII.

Ces variations de distances s'expliquent par une participation  $\pi$  plus importante dans les liaisons courtes de liaisons Te-O terminales que dans les liaisons plus longues des liaisons Te-O des ponts oxygènes. Ce phénomène est comparable à celui observé dans les séries de groupements tétraédriques condensés des polyphosphates par Cruickshank (12).

Dans le cas du lithium la déformation des octaèdres et des tétraèdres est comparable à celle que l'on rencontre dans d'autres phases connues où le lithium se situe en coordination

octaédrique ou tétraédrique (Tableaux VIII et IX).

Toutefois il est intéressant de noter dans cette structure les valeurs du facteur de température de chacun des atomes de lithium: pour  $Li_{oct}$   $B = 6,2 \text{ \AA}^2$ , et pour  $Li_{tét}$   $B = 1,9 \text{ \AA}^2$ . Du point de vue physique, la valeur très élevée de  $B$  ( $Li_{oct}$ ) paraît sujette à caution, bien qu'il soit normal de trouver une valeur de  $B$  plus élevée dans le cas du lithium en coordination octaédrique, coordination plus lâche que dans le cas du lithium en coordination tétraédrique ( $Li-O_{oct} = 2,00-2,41 \text{ \AA}$  et  $Li-O_{tét} = 1,86-2,05 \text{ \AA}$  (13)).

Il est intéressant de comparer l'assemblage cubique compact très déformé des atomes d'oxygène de cette phase condensée du tellure VI (degré de condensation 2), motif d'arrangement des octaèdres  $TeO_6$  en chaînes par partage d'arêtes entre octaèdres successifs [formule globale  $(TeO_4)_n^{2n-}$ ], avec celui rencontré dans l'acide tétraoxotellurique  $H_2TeO_4$ , même degré de condensation, motif d'arrangement des octaèdres  $TeO_6$  en couche par partage de sommets entre octaèdres, les

TABLEAU VIII

ATOMES DE LITHIUM EN SITES OCTAÉDRIQUES

Composé	Référence	Distances Li-O (Å)
$Li_2O_2$	13	1,96-2,14
$LiSbO_3$	14	2,01-2,07
$LiMnPO_4$	15	2,11-2,22
$Li_2WO_4$ cubique	16	1,98-2,12

TABLEAU IX

ATOMES DE LITHIUM EN SITES TÉTRAÉDRIQUES

Composé	Référence	Distances Li-O (Å)
$LiOH$	17	1,96
$LiOH, H_2O$	18	1,96-1,98
$Li_2CO_3$	19	1,96-2,00
$Li_3PO_4$	20	1,90-2,00
$Li_2WO_4$	21	1,80-2,10
$Li_2TeO_4$	22	1,89-2,02

couches étant liées entre elles par liaisons hydrogène (24). En effet dans ce dernier composé le taux d'occupation des mailles, rapport du volume de la maille en  $\text{\AA}^3$  au nombre d'atomes d'oxygène contenus dans cette dernière, est égal à 16,6 alors qu'il vaut 18,9 pour  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$ , valeur comparable à celle rencontrée dans  $\text{Li}_6\text{TeO}_6$  (25). On voit que l'introduction de cations  $\text{Li}^+$  provoque une moindre compacité de l'édifice que dans le cas des atomes d'hydrogène et entraîne une distorsion plus prononcée de l'assemblage.

#### References

1. P. TARTE ET J. PREUDHOMME, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **272**, 212 (1971).
2. G. BLASSE, *Philips Res. Rep. Suppl.* n° 3 (1964).
3. H. VINCENT, J. C. JOUBERT, ET A. DURIF, *Bull. Soc. Chim. F.* **1**, 246 (1966).
4. D. CACHAU-HEREILLAT, Thèse de Spécialité, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, 1972.
5. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
6. P. J. BECKER ET P. COPPENS, *Acta Crystallogr. A* **30**, 129 (1974).
7. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
8. J. C. JOUBERT, Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble, France, 1965.
9. O. LINDQVIST, Thèse, Chalmers Institute of Technology, University of Gothenburg, Göteborg, Suède, 1973.
10. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2138 (1966).
11. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3062 (1970).
12. D. W. J. CRUIKSHANK, *J. Chem. Soc.*, 5486 (1961).
13. F. FEHER, I. WILUCKI, ET G. DOST, *Chem. Ber.* **86**, 1429 (1953).
14. M. EDSTRAND ET N. INGRI, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1021 (1954).
15. S. GELLER ET J. L. DURAND, *Acta Crystallogr.* **13**, 325 (1960).
16. S. V. BORISOV, R. F. KLEVTSOVA, ET N. V. BELOV, *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, n° 6, 852 (1969).
17. H. DACHS, *Z. Kristallogr.* **112**, 60 (1959).
18. H. RABAUD ET R. GAY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **80**, 166 (1957).
19. J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* **10**, 664 (1957).
20. J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* **13**, 863 (1960).
21. W. H. ZACHARIASEN ET H. A. PLETINGER, *Acta Crystallogr.* **14**, 229 (1961).
22. F. FOLGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 103 (1975).
23. "International Tables for X-Ray Crystallography," Tome III.
24. J. MORET, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr. B* **30**, 1813 (1974).
25. J. HAUCK ET A. HIRSCHBERG, *Z. Naturforsch. B* **24** (12), 1656 (1969).