

*Acta Cryst.* (1971). B27, 2487

## Structure Cristalline d'un Composé d'Addition du Bromure Mercurique avec le Dioxanne-1,4: $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

PAR MICHEL FREY ET JEAN-CLAUDE MONIER

*Groupe de Cristallographie et de Chimie du Solide, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Faculté des Sciences, 14-Caen, France*

(Reçu le 14 décembre 1970)

The crystal structure of a solvate of mercuric bromide with 1,4-dioxane,  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  was determined from the 357 integrated intensities of the  $hki$  ( $i=0, 1, 4, 5$ ) and  $hjl$  ( $j=0, 1, 2$ ) levels registered with a precession camera. The final  $R$  was 0.079. The Hg-Br bond is 2.43 Å and the dioxane ring has a chair conformation. The coordination of the mercury atoms is octahedral. The structure may be described as a stacking of layers perpendicular to  $c$  and made of  $\text{HgBr}_2$  and  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  molecules bound together by  $\text{Hg} \cdots \text{O}$  bond, length: 2.83 Å. The crystal cohesion otherwise consists of van der Waals contacts between  $\text{HgBr}_2$  and  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  molecules of two neighbouring layers.

### Introduction

Si l'on procède à la décomposition ménagée des cristaux de solvates de sels mercuriques avec des solvants organiques, on constate dans plusieurs cas, que les cristaux de sels mercuriques formés après le départ des solvants respectifs, prennent une orientation bien déterminée par rapport à la matrice des solvates correspondants (Frey, Ledésert & Monier, 1967; Ledésert, 1970).

Pour vérifier si ces phénomènes recouvraient des concordances paramétriques et structurales entre les solvates et les sels purs, nous avons étudié les caractéristiques cristallographiques et les structures des solvates (Frey, 1970b).

### Partie expérimentale

L'existence de solvates du bromure mercurique avec le dioxanne-1,4 a été mise en évidence par Brand & Türck (1936), Rheinboldt, Luycken & Schmittmann (1937) et Crenshaw, Cope, Finkelstein & Rogan (1938). Dans tous les cas, les cristaux étaient produits par refroidissement de solutions saturées à chaud de bromure mercurique dans le dioxanne, les échantillons obtenus se présentaient toujours sous forme d'aiguilles. Les résultats de l'analyse chimique correspondaient à deux formules différentes, soit  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  pour le premier travail (Brand & Türck, 1936) et  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  pour les deux autres (Rheinboldt *et al.*, 1937; Crenshaw *et al.*, 1938).

Les cristaux que nous avons étudiés ont été préparés par évaporation de solutions de bromure mercurique dans le dioxanne-1,4 saturées à la température ambiante. Après une semaine ou deux, on obtient des cristaux transparents tabulaires ou isométriques dont la morphologie présente la symétrie quadratique. Les seules formes observées sont le pinacoïde  $\{001\}$  souvent très développé et la bipyramide  $\{101\}$ . Ces cristaux sont instables en dehors de leur solution ou de la vapeur saturante de celle-ci. Pour les conserver, nous les avons

donc scellés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

La composition chimique et les caractéristiques de la maille (Frey, 1970a) sont indiquées dans le Tableau 1. La seule condition d'extinction est  $h+k+l=2n+1$ . Nous avons retenu comme groupe spatial le plus probable celui qui correspondait à l'hémiedrie centrée du système quadratique soit  $I4/m$ . Nous avons en effet observé que,  $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}l}$  et  $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}l}$ . Le choix de  $I4/m$  a été confirmé lors des affinements de la structure.

Tableau 1. *Caractéristiques de la maille*

Formule chimique:  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$   
 $a=b=7,454$  (3)  $c=12,439$  (7) Å  $V=691$  Å<sup>3</sup>  
 $d_{\text{mes.}}=2,54$  (4)  $d_{\text{cal.}}=2,58$  pour  $Z=2$   
 Groupe spatial:  $I4/m$  (no. 87)  $\mu_{\text{Cu}} K\alpha=283$  cm<sup>-1</sup>  
 $\mu_{\text{Mo}} K\alpha=171$  cm<sup>-1</sup>  
 Extinction  $h+k+l=2n+1$

Les cristaux de solvate s'altèrent sous l'action des rayons X. Trois cristaux ont donc été nécessaires pour réaliser tous les enregistrements (le premier pour la famille  $hki$ , le second pour  $h0l$  et  $h1l$ , le troisième pour  $h2l$ ). Nous avons vérifié par une série de clichés d'une même strate, effectués avec le même cristal, que si l'on avait un affaiblissement progressif des intensités diffractées, on n'observait pas cependant de variations mesurables des intensités relatives.

L'absorption des rayons X par les cristaux est importante (Tableau 1). Nous avons limité cet effet en utilisant le rayonnement  $\lambda_{\text{Mo}} K\alpha$  (filtre Zr). Pour obtenir ensuite un contraste suffisant entre les taches faibles et le fond, nous avons recueilli les intensités avec une chambre de précession. Les dimensions des cristaux suivant les trois axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  étaient identiques ( $0,25 \times 0,25 \times 0,25$  mm).

Les intensités intégrées des 116 taches indépendantes des quatre strates  $hki$  avec  $i=0, 1, 4, 5$  d'une part et de

241 taches des trois strates  $hjl$  avec  $j=0, 1, 2$  d'autre part ont été obtenues après avoir microphotométré, pour chaque strate  $hki$  et  $hjl$ , toutes les taches équivalentes ainsi que le fond, corrigé ces taches de leurs facteurs de Lorentz et polarisation, et réduit les réflexions équivalentes de chaque strate à leur moyenne. L'ensemble des intensités de chacune des strates a été recueilli sur plusieurs films réalisés avec des temps d'exposition croissants. Tous ces films ont été ensuite mis à la même échelle par corrélation. Les strates  $hk2$  et  $hk3$  pratiquement 'éteintes' n'ont pas été enregistrées.

Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption. Dans le faible domaine de  $\theta$  où se situe la quasi totalité des taches enregistrées, la variation d'absorption pour les divers faisceaux diffractés est de l'ordre de grandeur des erreurs que l'on commettait en effectuant une correction pour le faciès des cristaux utilisés.

Par corrélation à l'aide des taches communes aux sept strates enregistrées, les 357 intensités ont été mises à une même échelle et réduites à 278 valeurs indépendantes.

Dans le Tableau 3 où figurent les 357 réflexions de départ, on constate que les facteurs de structure observés des taches de petit  $\theta$  sont trop faibles. Faute d'avoir pu corriger le phénomène d'extinction auquel est due cette anomalie, nous n'avons pas tenu compte de ces taches dans les affinements par moindres carrés. Les intensités de 002 et 101 n'ont pu être obtenues avec une précision suffisante, ces taches trop proches de l'origine apparaissent dans un fond qu'il ne nous a pas été possible d'estimer.

### Détermination de la structure

Des projections de la fonction de Patterson effectuées parallèlement à [001] et [010] ont permis de déterminer les positions des atomes de mercure et de brome. Un calcul de  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  avec  $B=1,5$  a donné à ce stade  $R=0,19$ . Il a été effectué en utilisant les 278 réflexions indépendantes. Le facteur de diffusion atomique a été calculé suivant la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les constantes utilisées sont celles tabulées par Moore (1963) pour  $Hg^{2+}$ ,  $Br^-$ , O et  $C_{valence}$ . On a tenu compte de la dispersion anormale des atomes de mercure et de brome (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Les positions des atomes de la molécule de dioxanne ont été déterminées sans ambiguïté sur des sections systématiques de la série différence, parallèles à [001]. Ces sections ont été calculées en enlevant la contribution des atomes de mercure et de brome (Fig. 1).

### Affinements

Pour effectuer les affinements nous avons utilisé successivement: - les 278 intensités indépendantes déjà mises à l'échelle commune par l'expérience,

- les 357 intensités des sept strates qui ont été mises à l'échelle commune par le calcul.

A partir des 278 intensités indépendantes, nous avons affiné les positions des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope en utilisant à la fois la série différence (Lipson & Cochran, 1953) et une méthode de moindres carrés (programme *SFLS5* de Prewitt, 1962). Aucune pondération n'a été introduite dans l'affinement par série différence. Dans l'affinement par moindres carrés où l'expression minimisée est  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , la pondération  $w=0,25$  si  $|F_o| < 10$  et  $|F_o| > 200$ ,  $w=1$  si  $25 < |F_o| < 150$  entre ces intervalles  $w$  est calculée par interpolation linéaire. Dans le dernier cycle de l'affinement par moindres carrés, les variations calculées de tous les paramètres sont toujours inférieures à  $0,10 \sigma$ . A l'issue des deux affinements, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont pratiquement les mêmes,  $R=0,106$ .

A partir des 357 intensités des sept strates, nous avons effectué un affinement par la méthode des moindres carrés en utilisant le même schéma de pondération que précédemment. Les constantes de mise à l'échelle des sept strates étaient recalculées séparément après chaque cycle. L'indice  $R$  s'est abaissé après sept cycles d'affinement à  $R=0,091$  pour une agitation thermique isotrope des atomes. Comme dans les deux premiers affinements les variations calculées de tous les paramètres sont, à la fin du dernier cycle, toutes inférieures à  $0,10 \sigma$ . Nous avons alors poursuivi le calcul en affinant les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de mercure et de brome. L'indice  $R$  final =  $0,079$ .  $R' = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2 \}^{1/2}$  de Hamilton =  $0,108$ . Ce sont les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique obtenus par ce dernier calcul qui figurent dans le Tableau 2. Les facteurs de struc-

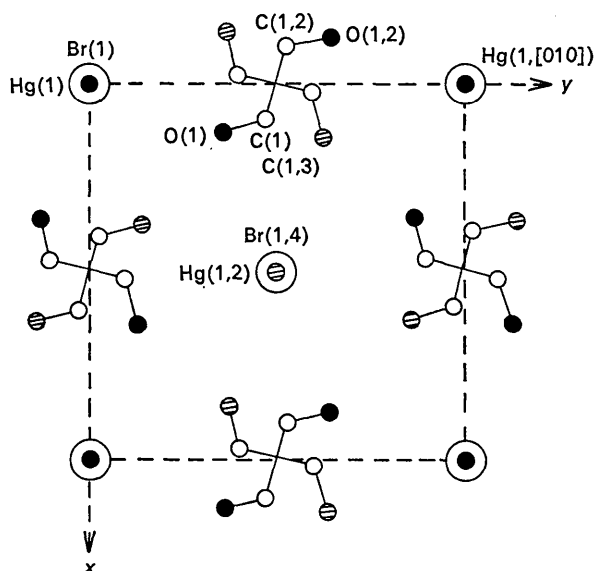


Fig. 1. Projection de la structure parallèle à [001]. En noir atomes à la cote 0; en hachuré atomes à la cote  $\frac{1}{4}$ .

ture calculés et observés correspondants sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 2. Paramètres atomiques

Coordonnées des atomes et  $\sigma (\times 10^4)$  et  $B$  de l'oxygène et du carbone

	x	y	z	B
Hg(1)	0	0	0	2,04*
Br(1)	0	0	1956 (4)	3,42*
O(1)	1265 (51)	3583 (49)	0	6,0 (8)
C(1)	997 (42)	4719 (39)	935 (29)	4,5 (6)

\* B équivalents

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) du mercure et du brome.

$$f = f_0 \exp -(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Hg(1)	104 (3)	104 (3)	27 (1)	0	0	0
Br(1)	180 (8)	180 (8)	44 (4)	0	0	0

Tableau 3. Facteurs de structures calculés et observés

M	L	FC	FO	M	L	FC	FO	M	L	FC	FO	M	L	FC	FO	
2	0	2810	2172	1	1	1295	1174	4	0	4	912	980	-3	1	1165	1171
4	0	1480	1512	-1	1	1174	1140	4	0	4	762	720	-6	1	420	436
6	0	1170	1104	-4	1	896	788	4	0	4	457	437	-6	1	287	288
8	0	858	843	-5	-1	618	630	0	7	409	418	7	1	428	467	
1	1	1761	1554	7	1	512	410	1	0	7	400	473	-7	1	563	485
-1	1	2115	2272	4	1	638	670	4	0	7	507	412	0	7	488	527
-3	1	2142	2272	4	2	1044	1041	0	0	4	434	407	2	1	707	744
-5	1	1847	1866	-2	2	434	480	0	4	434	407	-2	1	490	493	
-7	1	861	840	-4	2	437	411	1	0	8	262	262	-4	2	285	273
-9	1	762	718	3	1	436	450	7	0	4	404	471	4	1	231	287
-2	2	1702	1782	7	1	444	480	4	0	4	434	461	-4	1	251	231
-4	2	1480	1480	-7	1	436	418	7	0	8	262	407	8	1	242	226
-6	2	1050	1078	-4	4	417	400	4	0	10	1492	1470	-4	1	240	174
-8	2	642	600	-4	4	406	444	4	0	10	860	676	-4	2	311	308
-10	2	444	404	-7	4	340	384	8	10	10	435	444	-6	1	267	266
-12	2	256	218	-7	4	348	420	1	0	10	912	1111	0	1	862	882
-14	2	1284	1284	-4	4	404	427	1	0	11	744	473	2	1	713	730
-16	2	1150	1218	-4	1	493	701	4	0	11	446	406	-2	1	888	901
-18	2	821	820	-4	1	487	718	7	0	11	366	366	1	0	880	858
-20	2	704	661	-5	0	492	471	0	12	406	432	-4	1	681	662	
-22	2	1187	1362	3	0	470	464	2	0	12	386	416	4	0	511	506
-24	2	708	721	4	0	1131	1100	4	0	12	268	213	-4	0	487	486
-26	2	476	496	-6	1	1149	1260	2	14	420	447	1	10	1044	1136	
-28	2	486	472	-6	1	962	974	4	14	366	330	-1	10	1042	1078	
-30	2	486	440	-6	1	814	858	1	0	2116	2187	-1	10	1041	1022	
-32	2	486	440	-6	1	572	584	-1	1	2124	2114	1	10	807	826	
-34	2	486	440	-6	1	461	484	-1	1	1447	1440	-6	1	778	778	
-36	2	486	440	-6	1	323	323	-1	0	1447	1440	-6	1	812	1001	
-38	2	486	440	-6	1	185	185	7	0	861	861	2	11	816	888	
-40	2	486	440	-6	1	123	123	-1	1	742	733	-2	11	954	1035	
-42	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-44	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-46	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-48	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-50	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-52	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-54	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-56	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-58	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-60	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-62	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-64	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-66	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-68	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-70	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-72	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-74	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-76	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-78	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-80	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-82	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-84	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-86	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-88	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-90	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-92	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-94	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-96	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	
-98	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	531	510	
-100	2	486	440	-6	1	181	169	-1	1	1121	1143	-1	11	762	731	

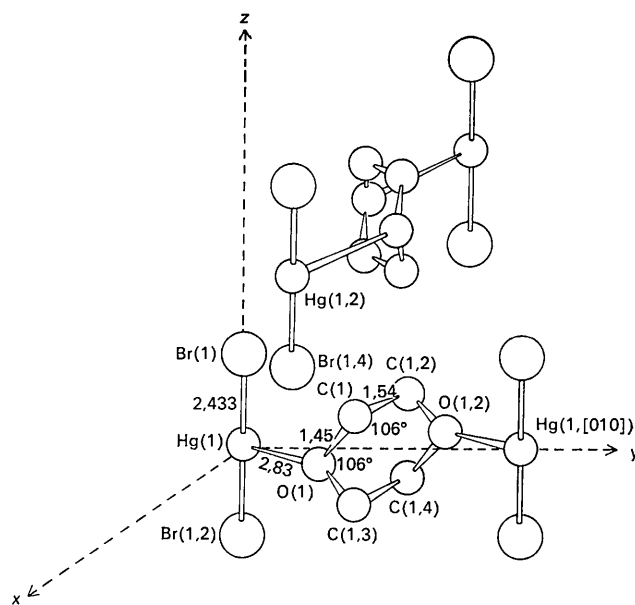


Fig. 2. Arrangement moléculaire.

Les résultats obtenus à l'issue des deux premiers affinements (réalisés avec les 278 taches indépendantes) ne diffèrent que très peu de ceux du Tableau 2; les variations sont toutes inférieures aux écarts types indiqués dans le Tableau 2.

Les valeurs des écarts types sur les positions des atomes légers sont celles auxquelles on peut s'attendre en raison de la faible contribution des atomes légers à l'ensemble des facteurs de structure (Cruickshank, 1960). Si l'on déduit la contribution des atomes d'oxygène et de carbone l'indice  $R$  (avec agitation isotrope des atomes) s'élève seulement de 0,091 à 0,138.

Description de la structure et discussion

Liaisons intramolécules

Pour la liaison Hg-Br de la molécule de bromure mercurique on a obtenu 2,433 (5) Å, valeur légèrement inférieure à celle qu'avaient indiqué pour HgBr<sub>2</sub> Verwell & Bijvoet (1931) et Braekken (1932) soit 2,50 (10) Å, et pour HgBr<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Frey, Leligny & Ledéret (1971) soit 2,473 (12) Å.

La conformation en chaise du cycle dioxane a pu

Tableau 4. Distances interatomiques et angles

Les écarts types sont indiqués en 10<sup>-3</sup> Å et en degrés.

Liaisons intramolécules

HgBr <sub>2</sub>	Hg(1)-Br(1)	2,433 (5) Å		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	O(1)-C(1)	1,452 (41)	C(1,3)-O(1)-C(1)	106° (2,4)°
	C(1)-C(1,2)	1,544 (42)	O-C(1)-C(1,2)	106° (2,4)

Angles dièdres

	O(1)-C(1)-O(1,2)-C(1,2)-O(1,2)	= -66,3°
	C(1)-C(1,2)-O(1,2)-C(1,4)	= +66°

Liaisons intermolécules

	Hg(1)-O(1)	= 2,832 (37) Å
--	------------	----------------

être mise en évidence (Tableau 4). Le plan de symétrie de la molécule est confondu avec le miroir  $m$ . Les valeurs des liaisons et des angles sont comparables à celles données par de nombreux auteurs en particulier, Davis & Hassel (1963) pour le dioxanne-1,4 à l'état de vapeur, et Durant, Gobillon, Piret & van Meerssche (1966) dans l'étude du composé cristallisé  $\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

#### Liaisons intermoléculaires

La distance  $\text{Hg}(1)-\text{O}(1)=2,832$  (37) Å, légèrement inférieure à la liaison de van der Waals (2,86 Å), a une valeur très voisine de celles que l'on trouve dans des composés analogues:  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Brusset & Madaule-Aubry, 1966),  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Ledésert, Frey, Nakajima & Monier, 1969),  $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (Frey, 1970b).

L'entourage des atomes de mercure est octaédrique, Les sommets de l'octaèdre sont occupés par les deux atomes de brome de la même molécule et par quatre atomes d'oxygène des molécules de dioxanne voisins.

Les trois valences de l'oxygène ne sont pas coplanaires,  $\text{Hg}(1)-\text{O}(1)-\text{C}(1)=120$  (1,5) $^\circ$  et  $\text{C}(1,3)-\text{O}(1)-\text{C}(1)=106$  (2,4) $^\circ$ .

L'édifice cristallin peut se décrire comme un empilement de couches perpendiculaires à [001] et formées de molécules  $\text{HgBr}_2$  et  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  liées par  $\text{Hg} \cdots \text{O}$ . Ceci rend bien compte du développement du pinacoïde. La cohésion entre les couches est assurée par des liaisons de van der Waals;  $\text{Br}(1,2) \cdots \text{CH}_2(1)=3,98$  Å (Fig. 2).

Dans cette structure il n'existe pas une organisation des molécules minérales comme c'est souvent le cas dans les solvates comportant une plus faible proportion de solvant:  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Brusset *et al.*, 1966),  $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (Frey, 1970b) ou  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (Frey, Leligny & Ledésert, 1971); les molécules  $\text{HgBr}_2$  sont isolées les une des autres par les molécules  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . La croissance orientée des cristaux de  $\text{HgBr}_2$ , que l'on a observée sur le pinacoïde des cristaux de solvate, ne peut donc s'effectuer qu'au prix de réarrangements importants. L'existence du composé  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  comme nous l'avons vu plus haut, a été mise en évidence. On peut donc imaginer que la transformation du solvate  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  en  $\text{HgBr}_2$  se fait en deux

étapes dont la phase intermédiaire serait le composé  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de ce composé.

Nous remercions Monsieur le professeur Weiss et le laboratoire de Cristallographie de l'Institut de Chimie de Strasbourg pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation des calculs. Nous remercions également Madame J. Chardon de sa collaboration technique.

#### Références

- BRAEKKEN, H. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 152.  
 BRAND, K. & TÜRCK, I. (1936). *Pharm. Zentralhalle Dtsch.* **77**, 591.  
 BRUSSET, H. & MADAULE-AUBRY, F. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3121.  
 CRENSHAW, J. L., COPE, A. C., FINKELSTEIN, N. & ROGAN, R. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2308.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 774.  
 DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.  
 DURANT, F., GOBILLON, Y., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Bull. Soc. Chim. Belges*, **75**, 52.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.  
 FREY, M. (1970a). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **270**, 413.  
 FREY, M. (1970b). Thèse Caen no. C.N.R.S. A.O. 4028.  
 FREY, M., LELIGNY, H. & LEDÉSSERT, M. (1971). A paraître au *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. LEDÉSSERT, M. (1970). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **270**, 534.  
 III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LEDÉSSERT, M., FREY, M. & MONIER, J. C. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 36.  
 LEDÉSSERT, M., FREY, M., NAKAJIMA, S. & MONIER, J. C. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 342.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Crystalline State*, Vol. III. London: Bell & Sons.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.  
 PREWITT, C. T. (1962). Fortran crystallographic least squares program. Report Nb. ORNL TM. 305, Oak Ridge, Tennessee.  
 RHEINOLDT, H., LUYKEN, A. & SCHMITTMANN, H. (1937). *J. Prakt. Chem.* **149**, 32.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.  
 VERWEEL, H. J. & BLIVOET, J. M. (1931). *Z. Kristallogr.* **77**, 122.