

La Structure Cristalline de MnCrF_5

PAR G. FÉREY ET R. DE PAPE

*Laboratoire des fluorures et oxy-fluorures ioniques, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 609,
Faculté des Sciences, 72017 Le Mans Cédex, France*

M. POULAIN ET D. GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, UER 'SPM', Equipe de Recherche associée au CNRS n° 139,
Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cédex, France*

ET A. HARDY

Laboratoire de Cristallographie Minérale, Faculté des Sciences de Poitiers, 86022 Poitiers Cédex, France

(Reçu le 9 juillet 1976, accepté le 15 octobre 1976)

MnCrF_5 is monoclinic, space group $C2/c$ with $a = 8.586(5)$, $b = 6.291(3)$, $c = 7.381(4)$ Å, $\beta = 115.46(7)^\circ$, $Z = 4$. Single-crystal diffraction data collected on an automatic four-circle diffractometer have been refined by full-matrix least-squares calculations to a weighted R' value of 0.069 (unweighted $R = 0.060$) for 637 observed reflexions. CrF_6 octahedra form infinite *trans* chains parallel to c by sharing corners. Coordination polyhedra of Mn atoms, inserted between four chains of the (100) and (200) planes, consist of pentagonal bipyramids. MnCrF_5 is closely related to the CaCrF_5 structure. Our structural data have been applied to powder data for UTiO_5 , the structure of which is still unknown. Refinement of U positions only leads to an R of 0.062.

L'étude des systèmes binaires AF_2-BF_3 , dans lesquels A est un cation alcalino-terreux ou de transition et B l'aluminium, le gallium ou un élément III d , a mis en évidence la présence de nombreuses phases ABF_5 (Dumora, 1971) appartenant à divers types structuraux qui ont tous en commun des chaînes infinies d'octaèdres BF_6 correspondant à la formulation $[BF_5]_n^{2n-}$ (Steinfink & Burns, 1964; Rinsky, Thoret & Freundlich, 1970; von der Muhll, Andersson & Galy, 1971; Dumora, von der Muhll & Ravez, 1971; Wu & Brown, 1973; von der Muhll, Daut & Ravez, 1973; von der Muhll & Ravez, 1974). La taille des cations bivalents A^{2+} et le rapport $R_{B^{3+}}/R_{A^{2+}}$ sont retenus comme critères pour établir la classification structurale complète (Dance & Tressaud, 1973; von der Muhll & Ravez, 1974). Dans celle-ci le composé MnCrF_5 (Férey, Leblanc, Jacoboni & de Pape, 1971) et son isotype $\text{MnGaF}_5\alpha$ (Chassaing & Julien, 1972) occupent une place inattendue car leur spectre de rayons X les rapproche du type structural CaCrF_5 caractérisé par une coordinence sept pour le calcium alors que les ions Mn^{2+} occupent généralement des sites octaédriques. Cette particularité nous a incités à entreprendre la détermination structurale de ce composé rendue d'ailleurs nécessaire pour interpréter son caractère antiferromagnétique au-dessous de 6,0 K (Férey, de Pape & Boucher, 1977).

Exploitation de l'enregistrement

Tous les monocristaux étudiés ont été obtenus par chauffage prolongé à 840°C d'un mélange équimoléculaire des fluorures MnF_2 et CrF_3 . Les clichés de Laue et de Buerger révélaient une symétrie orthorhombique. Toutes les tentatives de résolution de la structure à partir d'un premier enregistrement sur diffractomètre automatique Nonius CAD-3* effectué sur l'espace indépendant ont abouti à un échec. Nous avons donc entrepris un nouvel enregistrement d'un cristal parallélépipédique de $0,05 \times 0,06 \times 0,13$ mm en utilisant un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4.* La maille choisie était la maille orthorhombique de départ dont les paramètres sont les suivants: $a = 15,504(7)$, $b = 7,381(4)$, $c = 6,291(3)$ Å. Les intensités ont été enregistrées sur le demi-espace $-16 \leq h \leq +16$, $-10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 10$ sans tenir compte de la moindre extinction systématique. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur à lame de graphite; $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,711$ Å; $3^\circ < \theta < 35^\circ$; balayage $\omega-2\theta$; angle de balayage $s = 120 + 50 \text{ tg } 2\theta$ en centièmes de degrés; ouverture du compteur à scintillations $D = 20 + 2 \text{ tg } \theta$

* Laboratoire de Cristallographie (Professeur Grandjean), Faculté des Sciences, Rennes.

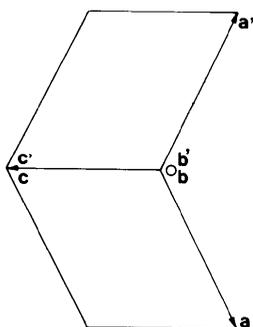


Fig. 1. Relations entre les mailles des deux individus de la macle.

en 1/10 de mm; vitesse de balayage $v = 20,1166/NV^\circ$ min^{-1} avec NV entier. Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé par Le Marouille (1972). Les plans conservés satisfont au critère $\sigma(I)/I \leq 1$ avec $\sigma(I)/I = \{[I_M + 4(F_1 + F_2)]/NV\}^{1/2}$, où F_1 et F_2 représentent le fond continu avant et arrière et I_M l'intensité de la réflexion.

L'examen attentif des intensités des réflexions théoriquement équivalentes en orthorhombique amène à les décomposer en deux groupes $I_{HKL} = I_{\bar{H}\bar{K}L} \neq I_{H\bar{K}L} = I_{\bar{H}KL}$ caractéristiques, après permutation d'indices, d'une symétrie monoclinique. Nous avons alors choisi une maille monoclinique a_m, b_m, c_m à quatre motifs déduite de la précédente par:

$$\begin{vmatrix} a_m \\ b_m \\ c_m \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{vmatrix}.$$

Les paramètres sont les suivants: $a = 8,586(5)$, $b = 6,291(3)$, $c = 7,381(4)$ Å, $\beta = 115,46(7)^\circ$.

L'ensemble des taches est alors compatible avec un réseau P . Aucun essai utilisant ce type de réseau n'a pu permettre de faire converger l'affinement. Toutefois, nous remarquons que les nouveaux indices se répartissent en deux catégories; la première, qui concerne 637 réflexions, est caractéristique d'un réseau C . Les autres taches, au nombre de 274, ont des indices $h'k'l'$ dont la somme est paire, l' étant impair; elles appartiennent

donc à un réseau I ; ce dernier peut être ramené au réseau C précédent par la transformation:

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{vmatrix},$$

les intensités des taches correspondantes étant voisines.

Ces observations sont compatibles avec l'existence d'une macle suivant le plan bc . La Fig. 1 présente les relations entre les mailles des deux individus. Afin de déterminer l'importance relative des deux individus de la macle, nous avons comparé les 274 facteurs de structure des taches équivalentes des deux cristaux après transformation des indices $h'k'l'$. Le facteur d'échelle $r = \Sigma F(hkl)/\Sigma F'(h'k'l') = 1,130$ nous permet de calculer la grandeur $\Sigma |F_{hkl} - rF'_{h'k'l'}|/\Sigma F_{hkl}$ dont la valeur faible (0,029) confirme l'hypothèse du mûlage, qui n'a pu être mis en évidence au microscope à cause de la faible dimension des cristaux.

La détermination de la structure utilise les 637 taches du réseau hkl ; celles qui présentent la double condition $h + k = 2n$, $h + k + l = 2n$ résultent de la contribution des deux individus mûlés: leur intensité est corrigée d'un facteur $r^2/1 + r^2 = 0,561$; les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées ($\mu R = 0,48$). Les données cristallographiques sont alors compatibles avec les groupes $C2/c$ et Cc .

Résolution et affinement de la structure

La structure a été étudiée dans le groupe spatial $C2/c$, les degrés de liberté supplémentaires obtenus en considérant le groupe non centrosymétrique Cc n'améliorant pas de manière significative les résultats. Une fonction de Patterson tridimensionnelle sur $\frac{1}{4}$ de maille a été calculée (programme *MAXE*). L'affinement par moindres carrés à matrice complète a été réalisé à l'aide d'un programme *SFLS-5* modifié (Prewitt, 1966): la fonction minimisée est $\Sigma w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$, où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_k la constante d'échelle définie par $Z_k = \Sigma |F_o|/\Sigma |F_c|$ et w la pondération. Le schéma de pondération dit de Ibers décrit par Stout & Jensen (1968) puis par Grant, Killian & Lawrence (1969) a été utilisé avec $p = 0,03$ pour

Tableau 1. Positions cristallographiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope des ions dans la structure de MnCrF_5

Ion	Wyckoff position	x	y	z	B_{eq}	β ($\times 10^4$)					
						β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn^{2+}	4(e)	0	0,5333 (2)	$\frac{1}{4}$	0,844	25 (3)	62 (3)	46 (3)	0	10 (2)	0
Cr^{3+}	4(a)	0	0	0	0,612	23 (2)	48 (3)	21 (2)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
F(1)	4(e)	0	0,9203 (9)	$\frac{1}{4}$	1,419	115 (9)	88 (12)	56 (7)	0	62 (7)	0
F(2)	8(f)	0,0155 (4)	0,7025 (6)	0,9666 (4)	1,537	83 (6)	74 (8)	79 (6)	0 (5)	46 (4)	5 (5)
F(3)	8(f)	0,7603 (4)	0,9670 (9)	0,8765 (4)	1,975	55 (6)	145 (8)	102 (9)	0 (5)	27 (8)	13 (6)

$1/w = \sigma^2(F_0) = K\sigma(I)^2/4LpI + p^2I$. Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959):

$$f_i = A_i \exp\{-a_i(\sin \theta)/\lambda\} + B_i \exp\{-b_i(\sin \theta)/\lambda\} + C_i$$

dont les constantes A , a , B , b , C ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormales $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraites de *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). En dépit d'un grand nombre de superpositions de pics, l'exploitation de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de manganèse dans les sites 4(e) et les atomes de chrome dans les sites 4(a). Un premier affinement portant uniquement sur ces atomes nous a conduit à $R = [\Sigma(|F_o| - Z_k|F_c|)]/\Sigma|F_o| = 0,29$. Les coordonnées des atomes de fluor ont pu être ensuite déterminées en utilisant des fonctions de Fourier-différence. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à un facteur R égal à 0,071 ($R_w = 0,085$) en utilisant aux deux derniers cycles un coefficient d'extinction secondaire de $5,93 \times 10^{-6}$. La poursuite de l'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, sans seuil de rejet aboutit à un facteur de reliabilité $R = 0,060$ ($R_w = 0,069$).* Le Tableau 1 regroupe les coordonnées réduites et les

coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} de chaque position indépendante définis par:

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

En utilisant ces positions, les intensités des taches indépendantes possibles mais non observées ont été calculées. Elles sont toutes inférieures à l'intensité minimale observée.

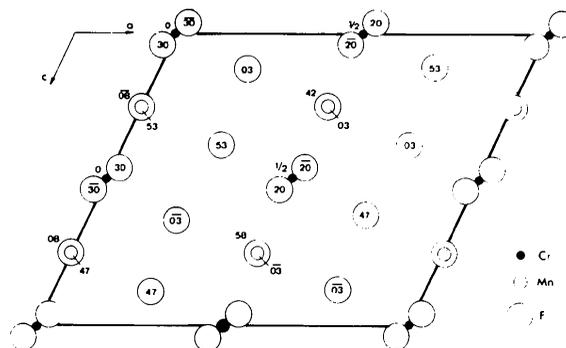


Fig. 2. Projection de la structure de $MnCrF_5$ sur le plan (010).

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) dans $MnCrF_5$ avec leurs écarts-type

Les chiffres romains correspondent aux positions équivalentes suivantes:

	4(a)	4(e)		8(f)
I	0, 0, 0	0, y, $\frac{1}{4}$	x, y, z	I' $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$
II	0, 0, $\frac{1}{2}$	0, $\bar{y}, \frac{3}{4}$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	II' x, $\bar{y}, \frac{1}{2} + z$
III	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	III' $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
IV	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$	IV' $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Description de l'octaèdre CrF_6

$Cr^I - F_1^I$	1,913 (1)	$F_1^I - F_2^I$	2,552 (4)	$F_1^I - Cr^I - F_2^I$	84,04 (13)
$Cr^I - F_2^I$	1,913 (1)	$F_1^I - F_3^I$	2,833 (6)	$F_1^I - Cr^I - F_3^I$	89,14 (14)
$Cr^I - F_2^{II}$	1,900 (4)	$F_1^I - F_3^{II}$	2,655 (2)	$F_2^I - Cr^I - F_3^I$	87,20 (17)
$Cr^I - F_3^I$	1,900 (4)	$F_1^I - F_3^{II}$	2,695 (4)		
$Cr^I - F_3^{II}$	1,870 (3)	$F_2^I - F_3^I$	2,600 (6)		
$Cr^I - F_3^{II}$	1,870 (3)	$F_2^I - F_3^{II}$	2,730 (6)		

Description de la bipyramide pentagonale MnF_5

$Mn^{III} - F_1^{III}$	2,434 (5)	$F_1^{III} - F_2^{III}$	2,552 (4)	$F_3^{II} - F_1^{III}$	3,163 (6)	$F_1^{III} - Mn - F_2^{III}$	63,71 (10)
$Mn^{III} - F_2^{III}$	2,402 (3)	$F_2^{III} - F_2^{IV}$	2,630 (5)	$F_3^{II} - F_2^{IV}$	3,232 (6)	$F_2^{III} - Mn - F_2^{IV}$	70,44 (14)
$Mn^{III} - F_2^{III'}$	2,402 (3)	$F_2^{IV} - F_2^{IV'}$	3,095 (4)	$F_3^{II} - F_2^{IV}$	2,874 (6)	$F_2^{IV} - Mn - F_2^{IV'}$	92,41 (14)
$Mn^{III} - F_2^{IV}$	2,144 (3)	$F_2^{IV'} - F_2^{III'}$	2,630 (5)	$F_3^{II} - F_2^{IV'}$	3,012 (4)	$F_3^{II'} - Mn - F_1^{III}$	90,02 (12)
$Mn^{III} - F_2^{IV'}$	2,144 (3)	$F_2^{III'} - F_1^{III}$	2,552 (4)	$F_3^{II} - F_2^{III'}$	3,041 (4)	$F_3^{II'} - Mn - F_2^{III}$	87,31 (16)
$Mn^{III} - F_3^{II}$	2,018 (3)					$F_3^{II'} - Mn - F_2^{IV}$	92,63 (16)
$Mn^{III} - F_3^{II'}$	2,018 (3)						

Distances intercationiques

$Cr^I - Cr^{II}$	3,693 (0)	$Mn^I - Mn^{II}$	3,714 (0)	$Cr^I - Mn^I$	3,468 (0)
$Cr^I - Cr^{III}$	5,322 (0)	$Mn^I - Mn^{III}$	5,320 (0)	$Cr^I - Mn^{III}$	3,883 (0)

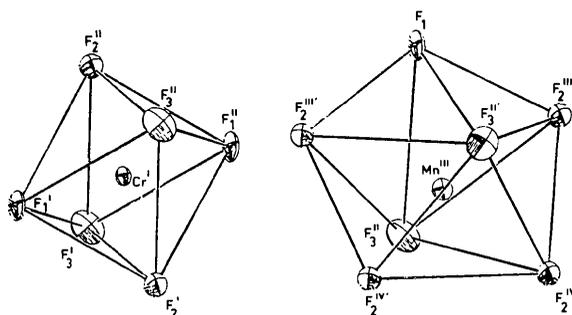


Fig. 3. Polyèdres de coordination des cations, avec les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope des ions.

Description de la structure

La Fig. 2 représente la projection sur le plan (010) de la structure de $MnCrF_5$ qui a été confirmée par diffraction de neutrons (Férey, de Pape & Boucher, 1977). Elle est étroitement apparentée à celle de $CaCrF_5$ (Dumora, von der Muhll & Ravez, 1971; Wu & Brown, 1973), caractérisée par les coordinences six pour Cr^{3+} et sept pour Ca^{2+} . On retrouve d'abord suivant [001] les files $[CrF_5]_n^{2n-}$ indépendantes formées par la mise en commun de fluors opposés des octaèdres CrF_6 . Ces derniers sont pratiquement réguliers comme en témoigne le Tableau 2 qui donne les principaux angles et distances interatomiques et la Fig. 3 qui fait apparaître les polyèdres de coordination des cations et les ellipsoïdes d'agitation thermique de tous les ions. La distance moyenne $Cr-F$ (1,891 Å) est en bon accord avec la somme des rayons ioniques du chrome en coordinence six et du fluor en coordinence deux (0,615 et 1,28 Å, Shannon & Prewitt, 1969).

L'angle α ($Cr^I-F^I-Cr^{II}$) entre deux octaèdres CrF_6 caractérise la torsion de part et d'autre de [001] des

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32257: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

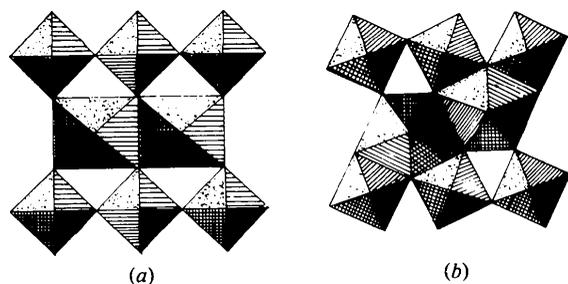


Fig. 4. Polyèdres de coordination du cation bivalent. (a) Lorsque la chaîne $(M^{II}F_5)_n^{2n-}$ est linéaire ($MnAlF_5$). (b) Lorsque la chaîne $(M^{II}F_5)_n^{2n-}$ est brisée ($MnCrF_5$).

chaînes $[CrF_5]_n^{2n-}$ de configuration *trans* (Wells, 1973); du fait de la petite taille de l'ion Mn^{2+} , elle est plus importante dans $MnCrF_5$ ($\alpha = 149,64^\circ$) que dans $CaCrF_5$ ($\alpha = 152,16^\circ$). Elle est responsable de la coordinence sept originale pour l'ion Mn^{2+} dans les fluorures: si les chaînes $[M^{II}F_5]_n^{2n-}$ étaient strictement linéaires comme dans $MnAlF_5$ (Rimsky, Thoret & Freundlich, 1970), le manganèse occuperait en effet un site octaédrique (Fig. 4a). La torsion des chaînes (Fig. 4b) permet l'apparition suivant [001] de files de bipyramides pentagonales mettant en commun des arêtes. Ces files relient entre elles quatre chaînes $(CrF_5)_n^{2n-}$ indépendantes par mise en commun soit d'arêtes, soit de sommets, comme l'indique la vue en perspective de la maille (Fig. 5).

L'augmentation de la torsion dans $MnCrF_5$ entraîne la modification de la répartition des distances $M^{II}-F$ dans les bipyramides CaF_7 et MnF_7 (Fig. 6). Compte tenu de la valeur des rayons ioniques du calcium et du manganèse, elle augmente les distances $Mn-F_2^{IV}$ et diminue corrélativement $Mn-F_2^{IV}$.

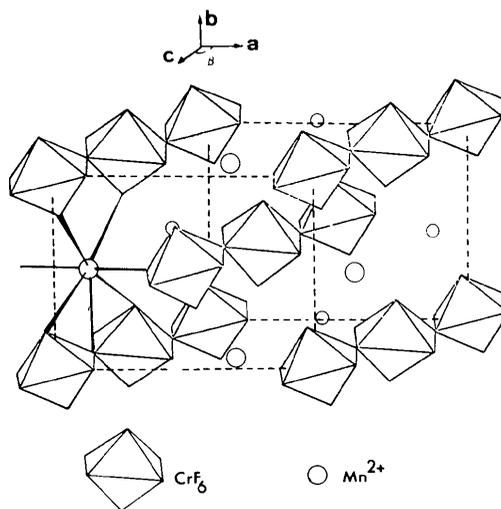


Fig. 5. Vue en perspective de la maille de $MnCrF_5$.

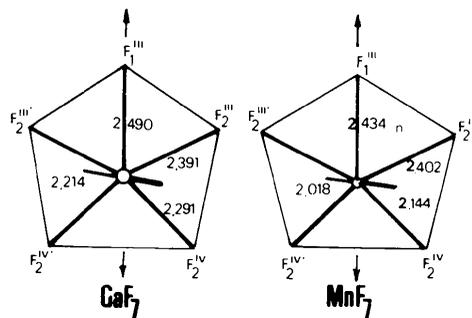


Fig. 6. Comparaison des distances dans les bipyramides CaF_7 et MnF_7 .

Compte tenu de la coordinence inhabituelle du manganèse, on comprend mieux pourquoi nous n'avons jamais réussi à synthétiser de composés isotopes en utilisant des cations de transition plus petits (Férey *et al.*, 1971).

Le type d'enchaînement représenté Fig. 4 se retrouve dans certains oxydes ABO_5 et principalement dans UVO_5 (Chevalier & Gasperin, 1970). Par ailleurs, nous avons constaté que le composé $UTiO_5$ (Kovba, Polunina, Verbetski & Birbulatov, 1966), de structure inconnue avait été indexé dans une maille orthorhombique $a = 15,59$, $b = 6,30$, $c = 7,36$ Å, de paramètres extrêmement proches de ceux que nous avons attribués primitivement à $MnCrF_5$ (Férey, Leblanc, Jacoboni & de Pape, 1971). Nous avons fait subir à la maille de $UTiO_5$ la transformation monoclinique de $MnCrF_5$, en attribuant au titane les positions (0,0,0) du chrome et à l'uranium celles du manganèse (0, y , $\frac{1}{4}$) ce qui permet de conserver la coordinence sept de l'uranium, comme dans UVO_5 . L'utilisation des données sur poudre de Kovba *et al.* et l'affinement du seul paramètre y de l'uranium [$y = 0,555$ (4)] conduit à une fiabilité de 6,2% en maintenant les anions dans leur position primitive. On peut donc penser que la structure cristalline de $UTiO_5$ peut être très proche de celle de $MnCrF_5$, qui semble être le premier exemple d'une coordinence sept pour les ions manganèse dans les fluorures.

Références

- CHASSAING, J. & JULIEN, P. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 871–873.
- CHEVALIER, R. & GASPERIN, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 18–22.
- DANCE, J. M. & TRESSAUD, A. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 379–382.
- DUMORA, D. (1971). Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux.
- DUMORA, D., VON DER MUHLL, R. & RAVEZ, J. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 561–570.
- FÉREY, G., LEBLANC, M., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **273**, 700–704.
- FÉREY, G., DE PAPE, R. & BOUCHER, B. (1977). *Phys. Stat. Sol. A* paraître.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
- GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 374–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KOVBA, L. M., POLUNINA, G. P., VERBETSKI, V. N. & BIRBULATOV, E. I. (1966). *Vest. Mosk. Univ.* **21**, 29–32.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Rennes.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MUHLL, R. VON DER, ANDERSSON, S. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2345–2353.
- MUHLL, R. VON DER, DAUT, F. & RAVEZ, J. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 206–212.
- MUHLL, R. VON DER & RAVEZ, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 652–663.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
- RIMSKY, A., THORET, J. & FREUNDLICH, W. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 407–409.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- STEINFINK, H. & BURNS, J. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 823–826.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
- WELLS, A. F. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 469–478.
- WU, K. K. & BROWN, I. D. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 593–598.