

Structure cristalline de $\text{Na}_3\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14}$

AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

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

Received June 23, 1988; in revised form August 31, 1988

$\text{Na}_3\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14}$ is orthorhombic, space group $Pnna$, with $a = 10.038(1)$, $b = 11.692(2)$, $c = 9.533(1)$ Å, $Z = 4$, $V = 1119(1)$ Å³, $d_x = 3.55$ and $d_m = 3.50$ g/cm³. The crystal structure has been determined by Patterson and Fourier methods; hydrogen atoms are located geometrically, and refined to a final R value of 0.048 ($R_w = 0.036$) for 963 independent reflections. It consists of $(\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14})^{3-}$ cyclic ions linked together by hydrogen bonds and by Na^+ cations. The title compound, which is a pentahydrogeno-arsenate, takes place between the two already known salts $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ and $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ of the hypothetical $\text{H}_8\text{As}_4\text{O}_{14}$ acid. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Ce composé a été caractérisé par l'un d'entre-nous (1, 2). La formule proposée était alors $\text{Na}_3\text{H}_5(\text{As}_2\text{O}_7)_2$. Des monocristaux de cette phase sont obtenus à partir d'un mélange de $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ et $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le rapport 1/4,8, placé dans un tube scellé et porté à 150°C pendant 72 heures. Les cristaux lavés à l'eau à la température ambiante pour les débarrasser de leur solution mère se présentent en prismes légèrement inclinés. Ils sont facilement solubles dans l'eau bouillante. L'étude d'un cristal de ce sel par la méthode de Weissenberg montre qu'il est de symétrie orthorhombique. Les extinctions observées ($0kl$: $k + l = 2n + 1$, $h0l$: $h + l = 2n + 1$ et $hk0$: $h = 2n + 1$) conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace $Pnna$. L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille effectué en utilisant les distances réticulaires observées du tableau I conduit aux valeurs: $a = 10,040(3)$, $b = 11,692(3)$ et $c =$

9,535(3) Å. Ces dernières sont très proches de celles, rapportées dans le résumé, obtenues au moyen du diffractomètre automatique et utilisées pour la détermination de la structure.

Détermination et affinement de la structure

Un cristal de forme approximativement cubique d'arête mesurant environ 0,15 mm a servi à la collecte. 963 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW100 utilisant la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å). Chaque réflexion était mesurée en balayage de type $\omega - 2\theta$ d'amplitude $1,2 + 0,2 \text{ tg } \theta$ à une vitesse de 0,04°/s. Le fond continu était mesuré à chaque extrémité du domaine balayé durant un temps variant de 10 à 110 s selon l'intensité de la réflexion. La portion d'espace réciproque explorée s'étend de 3 à 30° (θ) ($0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 13$). Deux

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE Na₃H₅As₄O₁₄

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{cal} (Å) | <i>d</i> _{obs} (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₀ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{cal} (Å) | <i>d</i> _{obs} (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₀ |
|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 0 | 1 | 1 | 7,39 | 7,41 | 89 | 3 | 2 | 1 | 2,778 | 2,778 | 3 |
| 1 | 0 | 1 | 6,91 | 6,92 | 11 | 1 | 4 | 1 | 2,692 | 2,693 | 4 |
| 0 | 2 | 0 | 5,85 | 5,86 | 39 | 2 | 1 | 3 | 2,617 | 2,617 | 14 |
| 2 | 0 | 0 | 5,02 | 5,03 | 100 | 2 | 4 | 0 | 2,526 | 2,525 | 10 |
| 2 | 1 | 0 | 4,61 | 4,62 | 14 | 4 | 0 | 0 | 2,510 | 2,510 | 7 |
| 2 | 1 | 1 | 4,15 | 4,16 | 48 | 3 | 2 | 2 | 2,480 | 2,479 | 6 |
| 1 | 1 | 2 | 4,04 | 4,05 | 2 | 1 | 4 | 2 | 2,419 | 2,417 | 12 |
| 2 | 2 | 0 | 3,808 | 3,811 | 47 | 1 | 3 | 3 | 2,392 | 2,390 | 13 |
| 0 | 2 | 2 | 3,695 | 3,697 | 2 | 4 | 1 | 1 | 2,377 | 2,376 | 7 |
| 0 | 3 | 1 | 3,608 | 3,613 | 8 | 3 | 0 | 3 | 2,305 | 2,304 | 8 |
| 2 | 2 | 1 | 3,537 | 3,539 | 6 | 3 | 1 | 3 | 2,261 | 2,260 | 14 |
| 1 | 2 | 2 | 3,467 | 3,470 | 33 | 4 | 2 | 1 | 2,242 | 2,241 | 19 |
| 1 | 3 | 1 | 3,395 | 3,397 | 50 | 3 | 3 | 2 | 2,241 | | |
| 3 | 0 | 1 | 3,158 | 3,157 | 13 | 1 | 5 | 1 | 2,215 | 2,216 | 4 |
| 2 | 3 | 0 | 3,078 | 3,072 | 50 | 0 | 2 | 4 | 2,207 | 2,207 | 25 |
| 0 | 1 | 3 | 3,067 | | | 2 | 0 | 4 | 2,153 | 2,152 | 10 |
| 3 | 1 | 1 | 3,048 | 3,050 | 7 | 3 | 2 | 3 | 2,144 | 2,143 | 14 |
| 1 | 0 | 3 | 3,030 | 3,029 | 14 | 2 | 5 | 0 | 2,120 | 2,119 | 8 |
| 2 | 2 | 2 | 2,976 | 2,976 | 25 | 2 | 1 | 4 | 2,118 | | |
| 1 | 1 | 3 | 2,933 | 2,931 | 48 | 4 | 3 | 0 | 2,110 | 2,110 | 12 |
| 2 | 3 | 1 | 2,930 | | | 4 | 2 | 2 | 2,076 | 2,076 | 7 |
| 0 | 4 | 0 | 2,923 | 2,921 | 65 | | | | | | |

réflexions de référence (-1 -3 3, -3 2 3) mesurées toutes les heures n'ont pas subi de variations significatives. Les corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi qu'une correction d'absorption sphérique ($\mu R = 1,2$) ont été appliquées. L'examen de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes d'arsenic dans deux sites généraux 8(e). Une synthèse de Fourier différence fait apparaître tous les autres atomes à l'exception des hydrogènes; soit sept atomes d'oxygène et un atome de sodium dans des sites 8(e) et un atome de sodium en position spéciale 4(d). L'affinement des positions atomiques, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et du coefficient d'extinction secondaire isotrope, en appliquant une correction de diffusion anormale aux atomes d'arsenic, converge vers $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma F_o = 0,048$ et $R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0,037$.

Une synthèse de Fourier différence effectuée à ce stade ne révèle aucun pic au-dessus du fond continu. La localisation des atomes d'hydrogène est réalisée par des considérations géométriques.

On recherche d'abord les atomes d'oxygène susceptibles d'être porteurs d'hydrogènes en ne considérant que ceux ne formant pas de pont entre deux atomes d'arsenic, soit O(6) et O(7) dans l'environnement de As(2) et O(1) et O(2) dans celui de As(1). La comparaison des distances As(2)-O(6) (1,638 Å) et As(2)-O(7) (1,686 Å) révèle un écart significatif permettant d'en déduire que O(7) seul est porteur d'hydrogène. En effet un atome d'oxygène lié une seule fois forme une liaison plus forte et donc plus courte que celui lié à deux atomes. La maille contenant vingt atomes d'hydrogène répartis au moins sur trois sites du groupe d'espace *Pnna*, les

deux atomes d'oxygène O(1) et O(2) restant à considérer doivent être porteurs d'hydrogène. Ce fait est compatible avec les longueurs de liaisons As(1)–O(1) (1,769 Å) et As(1)–O(2) (1,772 Å), qui sont sensiblement égales entre elles et inférieures à celles relatives aux quatre autres atomes d'oxygène (moyenne: 1,854 Å) entourant As(1) et formant chacun deux liaisons fortes avec deux atomes d'arsenic. Il reste à déterminer les atomes d'oxygène accepteurs d'une liaison hydrogène. Ils doivent être situés à une distance inférieure à 3 Å de ceux porteurs d'hydrogène et former des angles As–O (porteur d'hydrogène)–O compris entre 100 et 150°. L'exploration des environnements de O(1), O(2) et O(7) à la recherche de tels atomes conduit à O(3^{ix}) dans le voisinage de O(2), à O(7^{viii}) dans celui de O(7) et à O(5ⁱⁱ) et O(6^x) dans celui de O(1). Dans ce dernier cas deux atomes satisfont aux conditions mais c'est O(6) que nous retenons comme accepteur d'une liaison hydrogène. En effet, la distance As(2)–O(6) (1,638 Å) est nettement supérieure aux

distances As (coordination 4)–O (non lié) rencontrées habituellement (1,61 Å) (3, 4). Cet allongement de la liaison As(2)–O(6) reflète la charge positive supplémentaire reçue par O(6) de la part de l'hydrogène se trouvant à proximité. De plus, la distance O(1)–O(6^x) (2,743 Å) plus courte que celle correspondant à O(1)–O(5ⁱⁱ) (2,943 Å) est plus favorable pour une interaction oxygène–hydrogène. Les positions des trois atomes d'hydrogène sont finalement précisées par affinement en prenant pour valeurs de départ des coordonnées atomiques celles d'un point situé sur le segment défini par les deux atomes d'oxygène liés par pont hydrogène, et distant de 1 Å de l'atome d'oxygène porteur. Les trois atomes d'hydrogène de l'unité asymétrique doivent nécessairement, pour réaliser un total de vingt atomes dans la maille, se répartir de manière à ce que deux d'entre eux occupent des positions générales le troisième se situant soit en position spéciale soit en position générale avec un taux d'occupation de 50%. C'est ce dernier cas qui a été retenu, après affinement, pour l'atome d'hydrogène H(3) bien qu'étant situé au voisinage d'un axe 2. L'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement (coordonnées atomiques variables, ainsi que les coefficients d'agitation thermiques pour H(1) et H(2), celui de H(3) étant fixé égal à 3) ne modifie pas sensiblement les valeurs des facteurs de reliabilité qui deviennent: $R = 0,048$ et $R_w = 0,036$ (tableaux II et III).

Description de la structure

Dans cette structure se manifeste le cycle As_4O_{14} rencontré dans d'autres arsénates condensés. Il est centrosymétrique, formé de deux tétraèdres AsO_4 et de deux octaèdres AsO_6 alternés liés par des oxygènes communs. Les deux octaèdres partagent une arête (fig. 1 et 2).

Octaèdre As(1)O₆. $d(As(1)–O)_{moy} = 1,826$ Å. On observe deux liaisons courtes

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET B_{eq}

| $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$ | | | | |
|---|-----------|---------------|---------------|----------------------------|
| Atome | x | y | z | B_{eq} (Å ²) |
| As(1) | 0,5343(1) | 0,3914(1) | 0,5455(1) | 1,07(4) |
| As(2) | 0,5411(1) | 0,4311(1) | 0,2228(1) | 1,16(4) |
| Na(1) | 0,2964(6) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 2,1(3) |
| Na(2) | 0,6727(4) | 0,1360(4) | 0,6288(4) | 1,8(2) |
| O(1) | 0,4515(7) | 0,2592(6) | 0,5685(7) | 1,3(3) |
| O(2) | 0,6834(6) | 0,3358(6) | 0,6178(8) | 1,4(3) |
| O(3) | 0,3933(6) | 0,4651(5) | 0,4665(7) | 1,2(3) |
| O(4) | 0,5912(6) | 0,3516(5) | 0,3638(6) | 1,1(3) |
| O(5) | 0,4710(6) | 0,4277(5) | 0,7259(6) | 1,4(2) |
| O(6) | 0,4026(6) | 0,3920(6) | 0,1454(7) | 1,8(3) |
| O(7) | 0,6720(6) | 0,4198(6) | 0,1129(7) | 1,6(3) |
| H(1) | 0,42(1) | 0,24(1) | 0,50(1) | 1(3) ^a |
| H(2) | 0,75(1) | 0,37(1) | 0,60(1) | 0(3) ^a |
| H(3) ^b | 0,68(2) | 0,50(2) | 0,04(2) | |

^a $B_{isotrope}$.

^b Position occupée à 50%.

TABLEAU III
FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE
($\times 10^4$)

| Atome | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| As(1) | 25(1) | 17(1) | 34(1) | 0(1) | 2(1) | 2(1) |
| As(2) | 28(1) | 20(1) | 34(1) | 1(1) | 2(1) | 0(1) |
| Na(1) | 44(6) | 42(5) | 61(8) | 0 | 0 | 9(5) |
| Na(2) | 51(4) | 34(4) | 44(5) | -1(3) | 7(4) | -4(3) |
| O(1) | 30(6) | 24(5) | 40(10) | -11(6) | -4(7) | 5(5) |
| O(2) | 6(6) | 26(6) | 71(9) | 1(5) | -2(7) | 4(6) |
| O(3) | 22(6) | 16(5) | 46(8) | -4(5) | -4(6) | 6(5) |
| O(4) | 38(6) | 23(5) | 15(7) | 11(5) | -9(6) | 8(5) |
| O(5) | 35(6) | 20(4) | 49(7) | 5(6) | 12(7) | 9(5) |
| O(6) | 41(7) | 36(6) | 52(9) | 5(6) | -4(7) | -16(6) |
| O(7) | 27(6) | 36(6) | 47(8) | 1(6) | 9(7) | -2(6) |

(1,769 et 1,772 Å) correspondant aux atomes d'oxygène O(1) et O(2) porteurs d'hydrogène. Parmi les quatre autres qui sont relatives à des oxygènes formant des ponts entre deux atomes d'arsenic, on note que les longueurs des liaisons axiales As(1)-O(3) (1,820 Å) et As(1)-O(3ⁱ) (1,832 Å) sont inférieures pour des raisons stériques à celles des liaisons équatoriales As(1)-O(4) (1,882 Å) et As(1)-O(5) (1,882 Å) (tableau IV).

Tétraèdre As(2)O₄. La moyenne des distances As(2)-O est 1,690 Å. As(2) forme

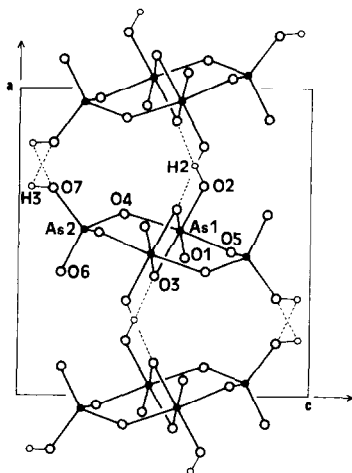


FIG. 1. Enchaînement des cycles As_4O_{14} par ponts hydrogène parallèlement à la direction a .

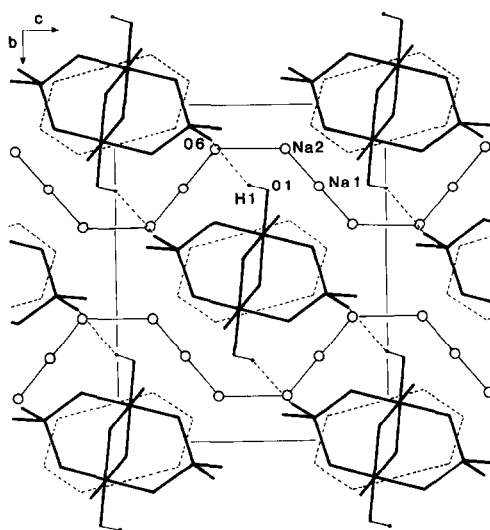


FIG. 2. Représentation schématique de l'empilement selon la direction a des cycles As_4O_{14} et de leur enchaînement par ponts hydrogène parallèlement à $(0-1)$. Les cations Na^+ dont les polyèdres de coordination partagent des oxygènes ont été reliés.

une liaison forte (1,638 Å) avec l'atome d'oxygène O(6) non lié par ailleurs, une liaison moyenne (1,686 Å) avec l'atome O(7) porteur d'hydrogène et deux liaisons longues avec O(4) et O(5) liés chacun à deux atomes d'arsenic.

Environnement des ions sodium. Le cation $\text{Na}^+(1)$ est environné de huit atomes d'oxygène à des distances allant de 2,330 à 2,728 Å formant un prisme trigonal bicappé déformé peu habituel pour le cation Na^+ . En considérant une sphère de coordination de rayon 3 Å autour de $\text{Na}^+(2)$ on dénombre sept atomes d'oxygène aux sommets d'un polyèdre irrégulier comprenant cinq distances $\text{Na}(2)\text{-O}$ courtes (2,336 à 2,564 Å) et deux longues (2,709 et 2,956 Å).

Cohésion de l'édifice cristallin. La cohésion entre les cycles $(\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14})^{3-}$ est assurée d'une part par les cations Na^+ d'autre part par les liaisons hydrogène. Les polyèdres $\text{Na}(1)\text{O}_8$ et $\text{Na}(2)\text{O}_7$ forment par mise en commun d'arêtes et de sommets (fig. 3)

TABLEAU IV
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) DANS Na₃H₅As₄O₁₄

| | | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------------|-----------------------------|
| Octaèdre As(1)O ₆ | | Tétraèdre As(2)O ₄ | |
| As(1)–O(1) | 1,769(7) | As(2)–O(6) | 1,638(7) |
| –O(2) | 1,772(7) | –O(7) | 1,686(6) |
| –O(3) | 1,820(6) | –O(4) | 1,710(6) |
| –O(3 ⁱ) | 1,832(6) | –O(5 ⁱ) | 1,726(6) |
| –O(4) | 1,882(6) | O(6)–As(2)–O(7) | 111,1(3) |
| –O(5) | 1,882(6) | –O(4) | 116,8(3) |
| O(1)–As(1)–O(2) | 91,6(3) | –O(5 ⁱ) | 109,6(3) |
| –O(3) | 95,7(3) | O(7)–As(2)–O(4) | 102,5(3) |
| –O(3 ⁱ) | 174,0(3) | –O(5 ⁱ) | 107,8(3) |
| –O(4) | 92,3(3) | O(4)–As(2)–O(5 ⁱ) | 108,5(3) |
| –O(5) | 85,8(3) | | |
| O(2)–As(1)–O(3) | 172,6(3) | Angles As–O–As | |
| –O(3 ⁱ) | 91,4(3) | As(1)–O(3)–As(1 ⁱ) | 98,6(3) |
| –O(4) | 90,6(3) | As(1)–O(4)–As(2) | 120,0(3) |
| –O(5) | 90,7(3) | As(1)–O(5)–As(2 ⁱ) | 119,9(3) |
| O(3)–As(1)–O(3 ⁱ) | 81,4(3) | | |
| –O(4) | 88,4(3) | Polyèdre Na(1)O ₈ | |
| –O(5) | 90,5(3) | Na(1)–O(1) | 2,330(8) |
| O(3 ⁱ)–As(1)–O(4) | 92,8(3) | –O(1 ⁱⁱ) | 2,330(8) |
| –O(5) | 89,1(5) | –O(4 ⁱⁱⁱ) | 2,614(8) |
| O(4)–As(1)–O(5) | 177,7(3) | –O(4 ^{iv}) | 2,614(8) |
| Polyèdre Na(2)O ₇ | | –O(7 ⁱⁱⁱ) | 2,685(8) |
| Na(2)–O(6 ^v) | 2,336(8) | –O(7 ^{iv}) | 2,685(8) |
| –O(2) | 2,342(8) | –O(5) | 2,728(7) |
| –O(7 ^{vi}) | 2,394(8) | –O(5 ⁱⁱ) | 2,728(7) |
| –O(2 ⁱⁱ) | 2,441(8) | Liaisons autour de H(3) | |
| –O(5 ⁱⁱ) | 2,564(8) | H(3)–O(7) | 1,2(2) |
| –O(1) | 2,709(8) | H(3)···O(7 ^{viii}) | 1,8(2) |
| –O(6 ^{vii}) | 2,956(8) | As2–O(7)–H(3) | 112(11) |
| | | O(7)–H(3)–O(7 ^{viii}) | 107(15) |
| | | Code de symétrie | |
| | | i | 1 – x 1 – y 1 – z |
| | | ii | x ½ – y ½ – z |
| | | iii | x – ½ y 1 – z |
| | | iv | x – ½ ½ – y ½ + z |
| | | v | ½ + x ½ – y ½ + z |
| | | vi | x ½ – y ½ – z |
| | | vii | 1 – x y – ½ ½ + z |
| | | viii | ½ – x 1 – y z |
| | | ix | ½ + x y 1 – z |
| | | x | x ½ – y ½ – z |
| Liaisons autour de H(1) | | | |
| H(1)–O(1) | 0,8(1) | | |
| H(1)···O(6 ^s) | 2,1(1) | | |
| As(1)–O(1)–H(1) | 111(9) | | |
| O(1)–H(1)···O(6 ^s) | 147(11) | | |
| Liaisons autour de H(2) | | | |
| H(2)–O(2) | 0,8(1) | | |
| H(2)···O(3 ^{ix}) | 1,9(1) | | |
| As(1)–O(2)–H(2) | 114(8) | | |
| H(2)–O(2)···O(3 ^{ix}) | 170(11) | | |

des couches «ondulées» (fig. 2) dans le creux desquelles viennent se loger les piles de cycles (H₅As₄O₁₄)³⁻ parallèlement à la

direction *a*. Chaque pile se trouve ainsi reliée à ses quatre voisines par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques avec les cations

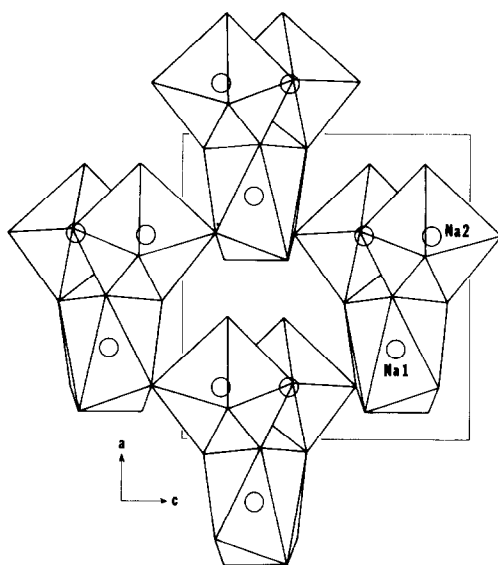


FIG. 3. Projection sur (100) de l'association des polyèdres NaO_7 et NaO_8 dans un plan «ondulé»: renfermant les cations Na^+ reliés par un trait continu dans la figure 2.

Na^+ , donnant lieu à un assemblage tridimensionnel.

Liaisons hydrogène. Les ponts hydrogène lient les cycles $(\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14})^{3-}$ parallèlement aux directions a (fig. 1) et $[0\ 1\ 1]$ (fig. 2) de manière à former des couches parallèles au plan $(0\ -1\ 1)$.

Le cycle As_4O_{14} se manifeste en unités isolées non directement liées entre elles par ponts oxygène dans les structures de $\text{Ag}_4\text{H}_4\text{As}_4\text{O}_{14}$ (5) et $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ (6). Le composé du titre qui est un pentahydrogéné-arséniate vient donc s'insérer entre les deux précédents et constitue un nouveau sel de l'acide hypothétique $\text{H}_8\text{As}_4\text{O}_{14}$. Dans d'autres arséniates condensés les cycles As_4O_{14} se lient par mise en commun d'atomes d'oxygènes pour former des enchaînements linéaires (7), plans (8) ou tridimensionnels (3).

Références

1. T. JOUINI, F. REMY, ET H. GUERIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 66–69 (1972).
2. T. JOUINI ET H. GUERIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5–6**, 973–975 (1975).
3. A. DRISS, T. JOUINI, ET M. OMEZZINE, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 788–791 (1988).
4. A. DRISS ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 791–794 (1988).
5. A. BOUDJADA ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *J. Solid State Chem.* **51**, 76–82 (1984).
6. D. BLUM, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3222–3224 (1977).
7. A. DRISS, T. JOUINI, A. DURIF, ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1507–1510 (1988).
8. H. D. NGUYEN ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3727–3729 (1978).