

Structure Cristalline du Metatitanate de Thallium Tl_2TiO_3

A. VERBAERE, M. DION ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie Minérale B, U.E.R. de Chimie, Université de Nantes, B.P. 1044—Nantes Cedex 44037—France

Received November 23, 1973

Le titanate de thallium Tl_2TiO_3 a été préparé. La symétrie est orthorhombique, groupe spatial *Pnam*, avec les paramètres: $a = 12.41 \text{ \AA}$, $b = 9.615 \text{ \AA}$, $c = 3.752 \text{ \AA}$. L'étude structurale montre que dans Tl_2TiO_3 le titane exerce la coordinence 5, le polyèdre est une bipyramide trigonale. Le doublet solitaire du thallium joue un rôle stéréochimique dans la structure.

A thallium titanate oxide Tl_2TiO_3 has been prepared. It is orthorhombic, space group *Pnam*, with unit cell dimensions $a = 12.41 \text{ \AA}$, $b = 9.615 \text{ \AA}$, $c = 3.752 \text{ \AA}$. The structure contains double chains of edge sharing TiO_5 trigonal bipyramids, in the z direction. In this compound, thallium I has a stereochemically active lone pair. There are four oxygens bonded to thallium, all to one side.

Introduction

Il est intéressant d'examiner l'évolution de la coordinence du titane en fonction du rapport M/Ti dans les titanates de métaux monovalents. La coordinence 6 est fréquente pour des rapports M/Ti relativement faibles: $Na_2Ti_3O_7$ (1), $Na_2Ti_6O_{13}$ (2), $Tl_2Ti_4O_9$ (3). La coordinence 5 a été mise en évidence dans $K_2Ti_2O_5$ (4); le polyèdre de coordination est alors une bipyramide trigonale. Elle se rencontre également dans K_2TiO_3 (5), isotype de K_2SnO_3 (6) dans lequel l'étain IV est à l'intérieur d'une pyramide à base carrée. Pour des rapports M/Ti plus élevés apparaît un environnement tétraédrique du titane. Cette coordinence 4 se manifeste dans la structure cristalline de $K_6Ti_2O_7$ (7) et vraisemblablement dans celle de la phase triclinique K_4TiO_4 (8).

Parmi les éléments lourds des groupes B, le thallium au degré d'oxydation I se situe dans une zone frontière en ce qui concerne le comportement du doublet $6s^2$. Les composés oxygénés peu riches en thallium sont souvent isotopes des composés du potassium et du rubidium de même formulation. Au contraire, dans les composés riches en thallium, nous avons montré que le doublet solitaire (lone

pair) joue un rôle stéréochimique important. C'est le cas par exemple pour Tl_3BO_3 (9), Tl_3PO_4 (10), et Tl_4O_3 (11).

La détermination de la structure de Tl_2TiO_3 , qui n'est pas isotype des titanates, stannates ou zirconates alcalins, présente donc un double intérêt.

Partie Expérimentale

1. Préparation

Nous avons décrit dans une publication antérieure le mode de préparation et les propriétés des titanates de thallium I (12). Tl_2TiO_3 se prépare en portant pendant 4 hr à 600°C un mélange de TiO_2 et de Tl_2CO_3 en léger excès (5%) par rapport aux proportions stoechiométriques. Le point de fusion de Tl_2TiO_3 est $634 \pm 2^\circ\text{C}$. Les cristaux sont obtenus par refroidissement lent d'un mélange fondu ayant une teneur en Tl_2O supérieure à celle correspondant à la composition Tl_2TiO_3 .

2. Données Cristallographiques

L'étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et de précession de Buerger permet d'obtenir les constantes cristallographiques du réseau qui sont données dans le Tableau I.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE $Tl_2TiO_3^a$

Symétrie orthorhombique		
$a = 12.41 \pm 0.01$	$b = 9.615 \pm 0.008$	$c = 3.752 \pm 0.002$
$d_{calc} = 7.50$	$d_{exp} = 7.46$	$Z = 4$

^a Groupe spatial = *Pnam*, No. 62 de "International Tables for X Ray Crystallography."

Nous avons dans un premier temps retenu le premier des deux groupes spatiaux possibles, *Pnam* et *Pna2₁*, pour les raisons suivantes.

- Les tests physiques de doublage de fréquence et de piezoélectricité sont négatifs.
- Les plans *hk0* et *hk2* présentent une très grande similitude, ainsi que les plans *hk1* et *hk3*.

3. Mesure des Intensités

Un cristal ayant la forme d'un prisme droit, de dimensions $0.018 \times 0.0032 \times 0.0015$ cm, a permis l'enregistrement des intensités par un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3 utilisant le rayonnement K_α du molybdène. Le coefficient d'absorption linéaire correspondant est égal à 750 cm^{-1} . Les faces du

cristal sont par ordre d'importance décroissante (110), ($1\bar{1}0$), et (001).

Les intensités ont été mesurées, avec un balayage $\theta-2\theta$, dans un demi espace correspondant à un domaine de θ compris entre 3.5 et 35° . Après traitement des 4750 mesures obtenues, nous avons conservé 444 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I)/I < 0.25$ avec:

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$$

où τ , égal ici à $\frac{1}{2}$, est le rapport temps de comptage de la réflexion, I_M , sur temps de comptage du fond continu, $(F_1 + F_2)$.

En raison de la faible taille du cristal, l'absorption a été négligée et les seules corrections effectuées sur les intensités sont celles de Lorentz-polarisation.

Résolution et Affinement de la Structure

Les atomes de thallium et de titane ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson. Les facteurs de diffusion ont été calculés à l'aide des valeurs des coefficients de Vand, Eiland, et Pepinsky (13) tabulés par Moore (14). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées selon les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ extraites de "International Tables for X Ray Crystallography."

TABLEAU II

Paramètres Atomiques de Tl_2TiO_3
(Tous les Atomes sont en Position 4 *c* du Groupe Spatial *Pnam*)

Atome	x^a	y	z	B ou Beq^b (\AA^2)	β_{11}^c	β_{22}	β_{33}	β_{12}
Tl 1	0.0957(2)	0.1318(2)	$\frac{1}{4}$	1.40	0.0021(1)	0.0046(2)	0.0214(14)	-0.0006(2)
Tl 2	0.3439(2)	0.2592(3)	$\frac{3}{4}$	1.47	0.0018(1)	0.0049(3)	0.0270(15)	-0.0002(1)
Ti	0.0956(8)	0.4576(8)	$\frac{3}{4}$	0.7(1)				
O 1	0.151(3)	0.285(4)	$\frac{3}{4}$	1.3(6)				
O 2	0.301(3)	0.085(4)	$\frac{1}{4}$	0.8(5)				
O 3	0.051(3)	0.453(3)	$\frac{1}{4}$	0.8(5)				

^a Quand le paramètre est affiné, l'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses.

^b *Beq* représente la valeur isotrope B qui correspond au tenseur β_i , d'anisotropie.

^c Tous les atomes sont localisés sur un miroir et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Le facteur d'agitation thermique anisotrope s'écrit:

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

TABLEAU III

H K	FO	FC	H K	FO	FC	H K	FO	FC	H K	FO	FC	H K	FO	FC	H K	FO	FC
<u>L = 0</u>			0 8	207	226	12 4	183	176	4 1	263	237	5 9	44	47	2 8	168	173
4 0	435	429	1 8	55	57	0 5	356	379	5 1	97	87	8 9	181	168	3 8	46	51
12 0	148	183	4 8	146	165	3 5	68	67	8 1	288	257	12 9	107	100	6 8	76	75
16 0	190	201	5 8	49	60	4 5	269	270	9 1	47	42	0 10	137	134	14 8	94	90
3 1	35	33	11 8	59	53	5 5	65	63	11 1	52	54	3 10	60	61	6 9	115	111
4 1	335	322	12 8	92	93	7 5	95	89	12 1	153	143	4 10	86	88	10 9	98	86
5 1	129	116	16 8	81	100	9 5	80	75	0 2	159	164	5 10	58	53	2 10	70	72
8 1	329	318	1 9	73	94	11 5	62	67	1 2	81	85	7 10	89	84	5 10	84	78
9 1	49	50	3 9	58	66	12 5	155	151	2 2	85	89	9 10	62	57	7 10	62	58
11 1	53	64	4 9	125	154	16 5	152	156	3 2	149	144	1 11	74	64	9 10	80	69
12 1	133	168	12 9	113	116	1 6	138	137	4 2	129	123	2 11	90	87	0 11	65	63
0 2	197	229	3 10	61	70	2 6	101	96	6 2	194	177	3 11	53	58	1 11	75	74
1 2	112	119	7 10	101	98	3 6	69	67	7 2	146	131	6 12	116	105	3 11	83	85
2 2	125	129	9 10	69	67	4 6	128	122	9 2	117	110	10 12	94	86	8 12	75	61
3 2	188	186	11 10	62	60	5 6	105	99	10 2	151	137	2 13	108	100	0 13	72	73
4 2	178	171	12 10	67	70	6 6	48	48	11 2	59	57	<u>L = 3</u>			<u>L = 4</u>		
5 2	54	48	2 11	74	102	8 6	170	161	12 2	85	79	2 0	268	241	0 0	295	274
6 2	247	232	3 11	62	68	11 6	64	64	13 2	84	83	6 0	104	94	4 0	185	176
7 2	176	162	2 12	56	60	12 6	86	87	16 2	75	73	10 0	64	61	12 0	91	99
9 2	132	133	5 12	61	53	15 6	69	64	1 3	167	172	14 0	117	118	4 1	137	134
10 2	154	166	6 12	121	120	0 7	39	34	2 3	271	293	0 1	46	44	8 1	160	157
11 2	56	68	7 12	60	52	2 7	80	77	3 3	62	58	1 1	89	94	12 1	92	90
12 2	75	95	10 12	100	98	3 7	115	113	5 3	159	154	2 1	101	95	0 2	80	88
16 2	81	87	2 13	112	115	5 7	82	82	6 3	123	116	3 1	133	124	3 2	82	87
1 3	220	235	<u>L = 1</u>			6 7	195	186	7 3	67	60	6 1	224	208	4 2	64	66
2 3	334	391	2 0	427	400	7 7	125	120	9 3	61	57	7 1	108	99	6 2	101	101
3 3	71	72	6 0	163	142	9 7	96	92	10 3	71	67	9 1	89	82	7 2	83	81
5 3	202	197	8 0	53	49	10 7	179	172	11 3	106	100	10 1	178	173	9 2	67	68
6 3	152	147	10 0	99	87	11 7	62	58	14 3	142	138	13 1	84	81	10 2	86	84
7 3	78	75	14 0	167	163	13 7	59	57	15 3	76	79	14 1	65	60	1 3	86	99
8 3	42	41	18 0	108	114	14 7	66	64	18 3	104	101	1 2	118	126	2 3	146	167
9 3	67	68	0 1	90	90	1 8	88	87	2 4	109	111	2 2	155	164	5 3	90	94
10 3	75	81	1 1	159	168	2 8	239	242	3 4	69	70	4 2	76	74	6 3	72	70
11 3	93	117	2 1	173	163	3 8	71	71	5 4	64	64	5 2	170	164	11 3	60	66
15 3	87	90	3 1	212	195	5 8	48	47	6 4	257	250	6 2	71	63	14 3	82	89
18 3	98	117	4 1	80	69	6 8	104	103	7 4	70	65	7 2	77	69	2 4	58	65
0 4	35	35	6 1	361	322	10 8	63	54	9 4	55	51	8 2	72	71	6 4	141	150
2 4	139	143	7 1	165	146	11 8	58	52	10 4	220	213	9 2	93	92	10 4	129	133
3 4	91	95	9 1	129	116	14 8	125	120	14 4	73	74	10 2	49	49	2 5	117	131
5 4	84	85	10 1	268	246	1 9	74	69	1 5	58	58	11 2	110	105	5 5	66	65
6 4	302	311	11 1	46	41	2 9	77	77	2 5	222	220	14 2	93	91	6 5	62	54
7 4	82	80	12 1	56	46	3 9	41	38	5 5	106	104	15 2	63	71	0 6	61	63
9 4	56	61	13 1	114	107	5 9	56	53	6 5	91	89	0 3	207	226	1 6	86	93
10 4	214	254	14 1	80	82	6 9	161	153	7 5	55	53	1 3	71	78	3 6	108	117
14 4	87	86	19 1	59	55	10 9	134	117	8 5	40	35	3 3	92	97	3 6	86	87
1 5	74	74	1 2	193	204	1 10	60	61	9 5	77	73	4 3	131	139	7 6	67	66
2 5	265	278	2 2	254	270	2 10	107	102	10 5	60	59	6 3	70	67	10 6	70	67
4 5	63	66	3 2	37	35	4 10	43	40	11 5	57	54	7 3	53	49	5 7	76	77
5 5	127	129	4 2	132	123	5 10	106	103	14 5	110	113	9 3	45	41	7 7	59	57
6 5	108	109	5 2	271	254	7 10	84	78	0 6	110	112	10 3	51	50	8 7	79	72
7 5	62	62	6 2	109	97	8 10	66	57	1 6	150	153	12 3	81	74	0 8	116	117
8 5	44	44	7 2	111	98	9 10	96	91	2 6	72	72	16 3	77	84	4 8	78	86
9 5	77	86	8 2	115	104	11 10	81	72	3 6	182	186	4 4	171	181	4 9	87	84
10 5	56	70	9 2	142	129	0 11	90	84	4 6	66	66	8 4	217	220	8 9	109	110
14 5	129	133	10 2	75	69	1 11	103	99	6 6	148	143	12 4	131	130	0 10	79	87
18 5	69	89	11 2	151	141	3 11	109	111	7 6	103	98	0 5	240	250	<u>L = 5</u>		
0 6	141	145	12 2	58	53	4 11	70	64	9 6	83	76	3 5	46	48	2 0	124	124
1 6	184	192	14 2	127	124	7 11	65	61	10 6	115	108	4 5	171	181	3 1	69	69
2 6	91	91	15 2	94	92	13 11	83	79	13 6	108	102	7 5	60	63	6 1	108	109
3 6	217	230	18 2	89	84	4 12	78	65	17 6	67	71	9 5	55	54	10 1	90	93
4 6	84	83	0 3	356	386	5 12	57	44	1 7	86	88	12 5	115	112	2 2	74	85
6 6	166	174	1 3	128	129	7 12	59	51	2 7	87	86	16 5	116	119	5 2	89	91
7 6	106	115	2 3	57	60	8 12	96	83	4 7	94	92	1 6	88	95	0 3	97	114
9 6	73	88	3 3	153	152	12 12	63	53	5 7	123	119	2 6	63	64	4 3	65	71
10 6	97	127	4 3	220	218	0 13	106	98	7 7	90	89	4 6	83	84	4 4	88	97
13 6	122	117	6 3	118	109	4 13	74	68	8 7	126	119	-5 6	71	71	.8 4	114	122
17 6	69	81	7 3	72	68	1 14	66	63	9 7	91	87	8 6	114	114	0 5	118	136
1 7	103	107	9 3	62	55	3 14	62	54	11 7	84	81	12 6	66	63	4 5	92	100
2 7	103	108	10 3	82	74	4 14	61	56	12 7	74	73	2 7	52	54	6 7	82	75
4 7	107	111	12 3	110	103	8 14	79	71	0 8	191	189	3 7	79	81	2 8	89	97
5 7	132	141	13 3	69	68	<u>L = 2</u>			1 8	48	47	5 7	56	57			
7 7	90	106	16 3	114	115	0 0	574	519	4 8	148	139	6 7	137	134			
8 7	118	141	3 4	36	37	4 0	356	313	12 8	85	80	7 7	85	87			
9 7	78	102	4 4	272	273	12 0	167	155	1 9	78	79	9 7	66	67			
11 7	78	93	7 4	4													

Les coordonnées relatives des atomes d'oxygène ont été déterminées à l'aide d'une série de Fourier différence tridimensionnelle. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS 5 (15) qui minimise la fonction $\sum \omega(|FO| - Z|FC|)^2$, où ω est le facteur de pondération, FO et FC les facteurs de structure observés et calculés et Z la constante d'échelle. FO est à une échelle arbitraire et Z est un paramètre affiné.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité:

$$R = \frac{\sum ||FO| - Z|FC||}{\sum |FO|} = 0.077$$

$$RW = \left[\frac{\sum \omega(|FO| - Z|FC|)^2}{\sum \omega(|FO|)^2} \right]^{1/2} = 0.093.$$

A ce stade l'introduction comme paramètres supplémentaires des facteurs d'agitation thermique anisotrope du thallium conduit aux valeurs: $R = 0.063$; $RW = 0.079$. Le test de Hamilton (16) montre que l'introduction de ces nouveaux paramètres est significative à un seuil de probabilité inférieur à 0.005.

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique sont donnés au Tableau II. Le Tableau III permet de comparer les facteurs de structure observés et calculés. Les valeurs relativement élevées de R et RW sont vraisemblablement dues à un léger phénomène d'absorption.

Nous avons testé dans le groupe $Pna2_1$ l'effet d'une faible déformation noncentrosymétrique de la structure obtenue: les atomes reviennent en position centrosymétrique ou bien oscillent de part et d'autre de

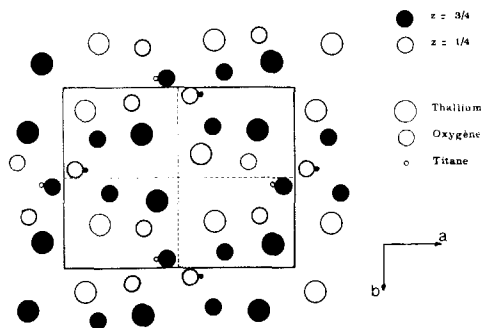


Fig. 1a. Projection, selon l'axe c , de la structure de Tl_2TiO_3 .

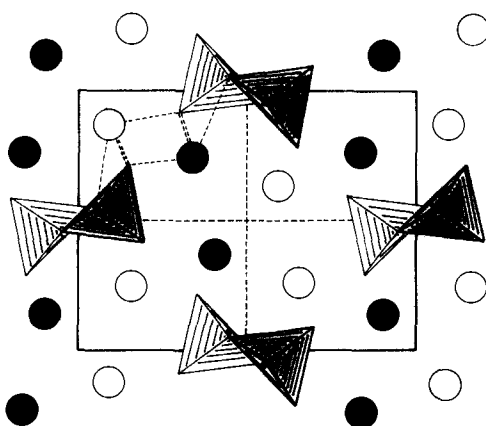


Fig. 1b. Représentation des polyèdres TiO_5 et de l'environnement des atomes de thallium.

telles positions sans abaissement des facteurs R et RW . La structure doit donc être considérée comme centrosymétrique.

TABLEAU IV

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES^a DANS Tl_2TiO_3

Distances ^b (Å)		Angles ^b (°)	
Tl 1-O 1 ^c	2.48(2)	O 1-Tl 1-O 1(3)	98.3(9)
Tl 1-O 2	2.59(3)	O 1-Tl 1-O 2	80.3(8)
Tl 1-O 3	3.13(3)		
Tl 2-O 1	2.41(4)	O 2-Tl 2-O 2(3)	93.6(8)
Tl 2-O 2 ^c	2.57(2)	O 2-Tl 2-O 1	82.1(8)
Tl 2-O 3(2)	3.22(3)		
Ti-O 3 ^c	1.95(1)	O 3-Ti-O 1	95(1)
Ti-O 1	1.80(4)	O 3-Ti-O 2(1)	103(1)
Ti-O 2(1)	1.77(4)	O 3-Ti-O 3(4)	76(1)
Ti-O 3(4)	2.02(4)	O 1-Ti-O 2(1)	111(1)
O 3-O 1	2.77(4)	O 1-Ti-O 3(4)	138(1)
O 3-O 2(1)	2.91(4)	O 2(1)-Ti-O 3(4)	111(1)
O 3-O 3(4)	2.45(4)		
O 1-O 2(1)	2.94(5)		
O 1-O 3(4)	3.57(5)		
O 2(1)-O 3(4)	3.13(5)		

^a Le nom des atomes est éventuellement suivi d'un indice entre parenthèses qui traduit, à partir des coordonnées xyz du Tableau II, les positions équivalentes selon: (1) = $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$; (2) = $(\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$; (3) = $(x, y, z \pm 1)$; (4) = $(\bar{x}, 1 - y, \bar{z})$.

^b L'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses.

^c Cette distance intervient deux fois dans l'environnement du métal.

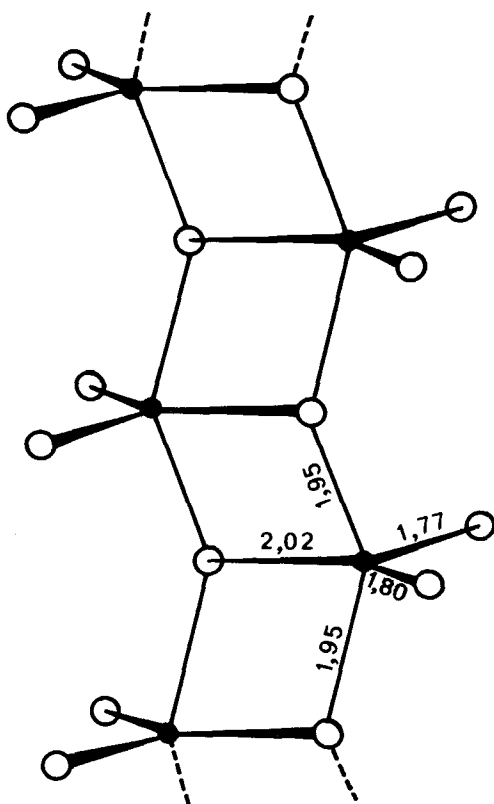


FIG. 2. Double file de bipyramides trigonales orientée selon l'axe c .

Description de la Structure

Les Figs. 1a et 1b représentent la projection de la structure suivant $[001]$. Le Tableau IV indique les angles et distances interatomiques. Le polyèdre de coordination du titane est une bipyramide trigonale distordue. Les bipyramides TiO_5 s'associent par mise en commun d'arêtes et de sommets pour former des doubles files $[TiO_3]$ parallèles à l'axe c . Dans une double file (Fig. 2) deux bipyramides associant une arête se déduisent l'une de l'autre par un axe hélicoïdal 2_1 .

La déformation du polyèdre est une conséquence de la répulsion titane-titane et les distances titane-oxygène sont comprises entre 1.77 et 2.02 Å.

Les atomes de thallium relient ces doubles files entre elles par l'intermédiaire de courtes liaisons thallium-oxygène. Chaque thallium a trois très proches voisins appartenant à deux doubles files différentes, les distances Tl-O étant comprises entre 2.41 et 2.59 Å. Le thallium exerce une liaison plus lâche avec un quatrième atome d'oxygène, la distance Tl-O étant alors de 3.13 Å pour Tl 1, et 3.22 Å pour Tl 2. La Fig. 3 représente l'environnement oxygéné de Tl 1 et Tl 2. Dans les deux cas, les quatre atomes d'oxygène sont situés d'un même côté par rapport au thallium, ce

TABLEAU V

DISTANCES TITANE-OXYGÈNE

Composé	Distances extrêmes Ti-O (Å)		Distance moyenne Ti-O (Å)	Polyèdre de coordination
Ti_2TiO_3	1.77	2.02	1.90	Bipyramide trigonale
$K_2Ti_2O_5$ (4)	1.57	2.00	1.85	Bipyramide trigonale
La_2TiO_5 (20)	1.74	2.03	1.93	Bipyramide trigonale
$Ba_2TiO(Si_2O_7)$ (21)	1.66	2.00	1.93	Pyramide à base carrée
Y_2TiO_5 (22)	1.78	1.94	1.89	Pyramide à base carrée

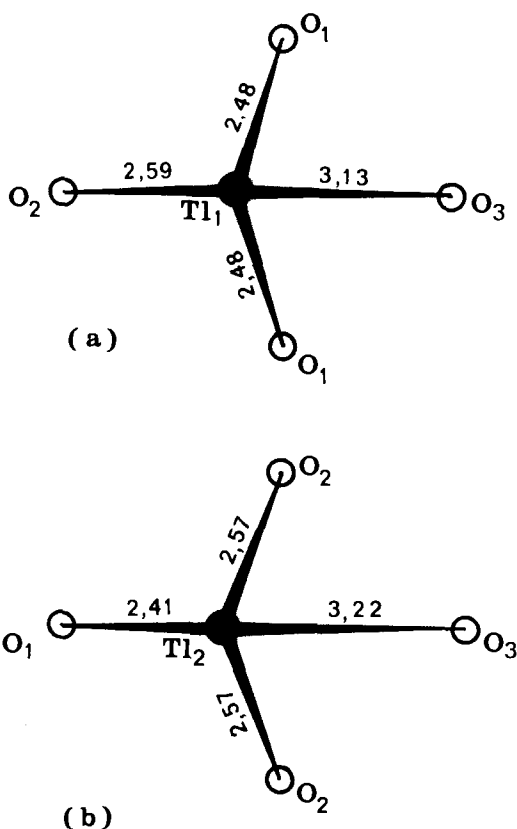


FIG. 3. Environnement oxygéné des atomes de thallium: (a) Tl 1; (b) Tl 2.

qui indique que les doublets solitaires des atomes de thallium I jouent un rôle stéréochimique dans la structure; ils se rassemblent dans des tunnels parallèles à l'axe c .

Discussion

Tl_2TiO_3 emprunte certains éléments structuraux à $K_2Ti_2O_5$ (4). En effet, les doubles files de bipyramides trigonales, qui sont isolées dans Tl_2TiO_3 , mettent en commun des sommets pour former des couches $[Ti_2O_5]_\infty$ dans le dititanate. La coordinence 5, généralement rare, est cependant assez fréquente dans le cas des composés oxygénés du vanadium (17–19). Il est intéressant de remarquer

que le métavanadate hydraté $KVO_3 \cdot H_2O$ (19) contient des doubles files de bipyramides trigonales analogues à celles mises en évidence dans Tl_2TiO_3 .

Le Tableau V résume les informations sur les distances titane–oxygène dans cinq structures où le titane exerce la coordinence 5.

Les très courtes distances thallium–oxygène sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des composés oxygénés du thallium I dans lesquels le doublet solitaire joue un rôle stéréochimique.

Dans une prochaine publication, nous décrirons la structure de Tl_2SnO_3 , qui n'est pas isotype de Tl_2TiO_3 , mais dont la structure contient elle aussi des doubles files $[MO_3]_\infty$. Ces dernières résultent de l'association d'octaèdres SnO_6 peu déformés. Dans Tl_2SnO_3 comme dans Tl_2TiO_3 , le doublet solitaire du thallium joue un rôle stéréochimique.

References

1. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLY, *Acta Cryst.* **14**, 1245 (1961).
2. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLY, *Acta Cryst.* **15**, 194 (1962).
3. A. VERBAERE ET M. TOURNOUX, *Bull. Soc. Chim. France* **4**, 1237 (1973).
4. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLY, *Acta Chem. Scand.* **15**, 663 (1961).
5. M. DEVALETTE, Thèse Bordeaux (1970).
6. B. M. GATEHOUSE ET D. J. LLOYD, *J. Solid State Chem.* **2**, 410 (1970).
7. W. SCHARTAN ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **60**, 105 (1973).
8. M. TOURNOUX ET M. DEVALETTE, *Bull. Soc. Chim. France* **8**, 2337 (1965).
9. R. MARCHAND, Y. PIFFARD ET M. TOURNOUX, *C. R. Acad. Sci. Paris* **276 C**, 177 (1973).
10. M. GANNE ET M. TOURNOUX, *C. R. Acad. Sci. Paris* **276 C**, 1755 (1973).
11. R. MARCHAND ET M. TOURNOUX, *C. R. Acad. Sci. Paris* **277 C**, 863 (1973).
12. A. VERBAERE ET M. TOURNOUX, *Bull. Soc. Chim. France* **3**, 896 (1972).
13. V. VAND, P. F. EILAND ET R. PEPINSKY, *Acta Cryst.* **10**, 303 (1957).
14. F. H. MOORE, *Acta Cryst.* **16**, 1169 (1963).
15. C. T. PREWITT, Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS 5 (1966).

16. W. C. HAMILTON, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
17. F. HOLZBERG, A. REISMAN, M. BERRY, ET M. BERHENBILT, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1536 (1956).
18. H. T. EVANS ET S. BLOCK, *Inorg. Chem.* **5**, 1808 (1966).
19. H. T. EVANS, *Z. Krist.* **114**, 257 (1960).
20. M. GUILLEN ET E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **262 B**, 962 (1966).
21. P. B. MOORE ET J. LOUISNATHAN, *Science*, **156**, 1361 (1967).
22. W. G. MUMME ET A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **B 24**, 1327 (1968).