

Interactions magnétiques dans des groupements binucléaires du Ruthénium + V

JACQUES DARRIET, MARC DRILLON, GÉRARD VILLENEUVE ET PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received May 10, 1976

The cationic ordering in the $BaM_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ ($M = Mg, Ca, Cd, Sr$) oxides which crystallize with the 6H structure gives rise to $Ru^{5+}-Ru^{5+}$ pairs in (Ru_2O_9) clusters. The magnetic properties have been analyzed on the basis of the Heisenberg-Dirac-Van Vleck model: The d electrons are localized on each Ru^{5+} ion and interact strongly through antiferromagnetic exchange. The susceptibility curves agree with the H.D.V.V. model. The values of the exchange integrals have been determined by fitting the experimental values.

L'étude de groupements constitués d'un nombre limité d'atomes permet d'obtenir des solutions exactes à des problèmes d'interaction qui ne peuvent être traités d'une manière rigoureuse dans les systèmes tridimensionnels.

C'est ainsi que pour les phénomènes d'ordre magnétique les interactions au sein de matériaux isolants peuvent être traitées sur la base d'un modèle de Heisenberg-Dirac-Van Vleck caractérisé par un hamiltonien:

$$H = -2 \sum_{k=1}^N J_k \sum_{k \text{ paires}} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

où J_k est l'intégrale d'échange relative à une paire d'ions magnétiques proches voisins d'ordre k . Même si on se limite aux interactions entre premiers voisins, il n'existe pas de solution tridimensionnelle rigoureuse de ce problème.

Il peut être dès lors particulièrement commode de raisonner sur des groupements atomiques isolés. De nombreux exemples de tels raisonnements existent en chimie de

coordination (1-3). A première vue le problème est moins simple en chimie du solide, où il semble difficile d'isoler des entités dans un réseau iono-covalent de caractère tridimensionnel.

En fait l'introduction d'ions diamagnétiques dans des réseaux appropriés peut permettre de résoudre de tels problèmes en donnant naissance à des entités isolées. Les oxydes de ruthénium se prêtent particulièrement à ce genre d'études, dans la mesure où ils peuvent être le siège de groupements isolés bi-, tri- ou tétranucléaires.

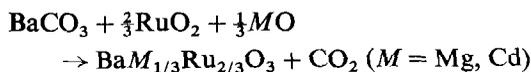
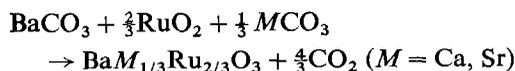
Dans ce mémoire nous examinerons le cas le plus simple qui est celui des interactions magnétiques au sein des groupements binucléaires $(Ru_2O_9)^{8-}$ présents dans les phases $BaM_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ ($M = Mg, Ca, Cd$ et Sr).

Seule la phase $BaMg_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ avait été isolée antérieurement (4).

Nous examinerons tour à tour les conditions de préparation, la structure des phases obtenues et la nature des interactions magnétiques, que nous déterminerons quantitativement et discuterons.

Préparation des échantillons

Les phases obtenues sont préparées sous courant d'oxygène sec selon deux types de réactions:



Les constituants, en proportions stoechiométriques, préalablement desséchés sont portés à 1100°C pendant 48 h, sauf dans le cas du cadmium pour lequel la température de réaction est limitée à 950°C. Un recuit est effectué pendant 72 h à 850°C, il est suivi d'un refroidissement lent.

Étude cristallographique

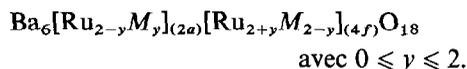
L'examen des spectres de diffraction X des phases relatives à Mg, Ca et Cd laisse apparaître une isotypie avec la variété BaTiO₃ 6H (5). L'ensemble des raies de diffraction a pu être indexé sur la base d'une maille hexagonale (Tableaux I et II). Pour le strontium une déformation monoclinique analogue à celle rencontrée pour SrIrO₃ est observée (6). Les relations entre les paramètres des deux mailles cristallines sont les suivantes:

$$a_{\text{monocl}} \simeq a_{\text{hex}}, \quad b_{\text{monocl}} \simeq 3^{1/2}a_{\text{hex}}, \\ c_{\text{monocl}} \simeq c_{\text{hex}}, \quad \beta \simeq 90^\circ.$$

Les données cristallographiques rassemblées au Tableau I laissent apparaître une variation sensible du paramètre *c* avec la taille de l'élément *M*.

La structure cristalline de BaTiO₃ 6H s'insère dans la famille des "perovskites hexagonales" ABO₃. Ces phases sont caractérisées par l'empilement perpendiculaire à l'axe *c*, de plans AO₃ quasi compacts. La diversité des séquences d'empilement traduit l'existence de nombreux polytypes, dont une classification a été proposée par Patterson et Kasper (7) et Katz et Ward (8). Le groupe spatial de BaTiO₃ 6H est *P6₃/mmc*, la maille élémentaire contenant 6 motifs BaTiO₃. Les atomes de titane se répartissent dans deux sites cristallographiques indépendants, l'un à quatre équivalents (position 4*f*) l'autre à 2 équivalents (2*a*). Deux octaèdres TiO₆ (4*f*) sont liés par une face commune et constituent donc un groupement [Ti₂O₉]. Ces groupements sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un troisième octaèdre TiO₆ (2*a*) qui n'échange que des sommets avec ses voisins (Fig. 1).

Dans le cas des phases BaM_{1/3}Ru_{2/3}O₃ diverses distributions atomiques du ruthénium et de l'élément *M* peuvent être envisagées au sein des deux sites cristallographiques indépendants. La formule générale traduisant la répartition cationique peut s'écrire:



N'ayant pu jusqu'ici préparer de monocristaux, nous avons effectué des calculs d'intensité à partir des spectres de poudre pour préciser la distribution des cations entre les sites (2*a*) et (4*f*) et les avons comparés aux intensités mesurées.

Ces calculs ont été effectués pour le magnésium et le calcium (Tableau II). En effet, pour

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES BaM_{1/3}Ru_{2/3}O₃

Phases	<i>a</i> (Å) ±0,003	<i>b</i> (Å) ±0,01	<i>c</i> (Å) ±0,01	<i>β</i> (°) ±0,05	<i>z</i>
BaMg _{1/3} Ru _{2/3} O ₃	5,765		14,13		2
BaCa _{1/3} Ru _{2/3} O ₃	5,900		14,57		2
BaCd _{1/3} Ru _{2/3} O ₃	5,875		14,48		2
BaSr _{1/3} Ru _{2/3} O ₃	5,925	10,26	15,02	91,26	4

TABLEAU II

COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES EN FONCTION DE LA DISTRIBUTION CATIONIQUE DANS LES SITES (2a) ET (4f) DE BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O₃

Groupe spatial <i>P6₃/mmc</i>							
Ba ₍₁₎ (2b)	0	0	$\frac{1}{2}$				
Ba ₍₂₎ (4f)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	<i>z</i>	<i>z</i> = 0,093			
Ru (4f)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	<i>z</i>	<i>z</i> = 0,841			
Ca (2a)	0	0	0				
O ₁ (6h)	<i>x</i>	\bar{x}	$\frac{1}{2}$	<i>x</i> = 0,511			
O ₂ (12k)	<i>x</i>	\bar{x}	<i>z</i>	<i>x</i> = 0,820	<i>z</i> = 0,081		
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> _{obs.}	<i>I</i> _{calc.} <i>y</i> = 2	<i>I</i> _{calc.} <i>y</i> = 1,5	<i>I</i> _{calc.} <i>y</i> = 1	<i>I</i> _{calc.} <i>y</i> = 0
0 0 2	7,31	7,29	6	5	3	0	1
0 1 0	5,11	5,11	8	9	5	5	4
0 1 1	4,82	4,82	7	7	4	6	1
0 1 2	4,18	4,18	8	12	10	10	1
0 0 4	3,65	3,64	5	5	4	2	1
0 1 3	3,52	3,52	35	41	42	42	44
0 1 4	2,968	2,967	} 260	256	277	313	315
1 1 0	2,951	2,950					
1 1 2	2,735	2,734	5	3	1	0	0
0 1 5	2,532	2,532	20	22	20	16	25
0 0 6	2,429	2,429	6	7	7	8	9
0 2 2	2,409	2,411	15	15	14	11	10
1 1 4	2,291	2,293	8	9	7	5	1
0 2 3	2,262	2,261	31	32	33	31	35
0 2 4	2,092	2,092	50	49	55	58	69
0 1 7	} 1,925	1,929	} 32	34	32	28	25
0 2 5		1,922					
1 2 3	1,794	1,795	11	10	11	12	11
1 2 4	} 1,703	1,707	} 50	50	55	57	71
0 3 0		1,703					
0 2 7	1,614	1,614	11	11	11	11	8
1 2 5	} 1,611	1,610	} 11	10	10	12	7
0 3 3		1,608					
0 1 9	} 1,543	1,544	} 7	7	7	7	8
0 3 4		1,543					
2 2 0	1,475	1,475	23	20	21	19	23
0 2 9	} 1,368	1,368	8	7	7	6	8
2 2 4		1,367					
1 3 3	1,360	1,360	4	3	3	5	3
1 3 4	} 1,321	1,321	10	9	10	13	13
0 3 7		1,319					
0 4 4	1,206	1,206	4	4	4	4	5
1 1 12	1,123	1,123	6	5	6	6	5

le cadmium le calcul peut difficilement apporter des résultats significatifs du fait de la trop faible différence de facteurs de diffusion

du cadmium et du ruthénium. D'autre part la déformation monoclinique de BaSr_{1/3}Ru_{2/3}O₃ entraîne un nombre plus important de

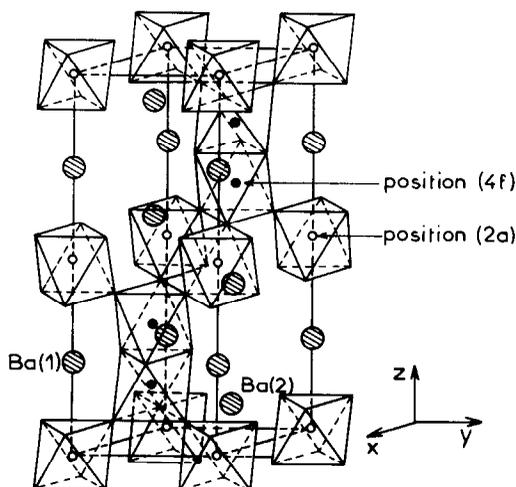


FIG. 1. Maille élémentaire des phases $BaM_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ ($M = Mg, Ca, Cd$).

paramètres cristallographiques; les facteurs de diffusion du strontium et du ruthénium sont d'ailleurs très proches également.

Les intensités observées sont uniquement corrigées du facteur de Lorenz-polarisation. Comme le montrent les Tableaux II et III, le facteur d'incertitude est minimal pour une répartition correspondant sensiblement à $y = 2$, c'est-à-dire à une formulation $Ba_6[M_2]_{(2a)}[Ru_4]_{(4f)}O_{18}$ ($M = Mg, Ca$).

Cet ordre cationique implique l'existence de groupements $[Ru_2O_9]$ isolés les uns des autres par des octaèdres MO_6 (Fig. 1). Les distances Ru-Ru sont de l'ordre de 2.7 Å au sein de chaque groupement et au minimum de 5.8 Å entre groupements.

L'élément M étant diamagnétique, les atomes de ruthénium constituent de véritables entités binucléaires ("clusters"), qui laissent

présager des propriétés magnétiques particulières.

Conductivité électrique

Nous avons représenté à la Fig. 2 les variations entre 300 et 650 K de la conductivité électrique pour un échantillon fritté de $Ba_3CaRu_2O_9$. Comme on pouvait le prévoir, le comportement est celui d'un isolant avec une énergie d'activation $E_a = 0.43$ eV calculée à partir de la relation $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$. Cette seule donnée ne permet pas d'analyser le mécanisme de conduction.

Propriétés magnétiques

Tous les composés étudiés ont, du moins qualitativement, un comportement magnétique analogue. A titre d'exemple, la variation de la susceptibilité magnétique de $BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ en fonction de la température est représentée à la Fig. 3. Aux températures supérieures à 60 K environ la courbe $\chi_T = f(T)$ caractérise des dimères isolés dans lesquels les ions Ru^{5+} sont couplés antiferromagnétiquement: la susceptibilité augmente avec la température, puis passe par un maximum étalé pour diminuer ensuite. Cette évolution confirme pleinement l'existence de l'ordre cristallographique mis en évidence par diffraction X.

A $T < 60$ K la susceptibilité, au lieu de s'annuler comme le laisse prévoir l'existence de groupements binucléaires isolés augmente fortement en suivant une loi de Curie-Weiss. Ce comportement peut être attribué soit à des impuretés magnétiques soit plus probablement à la présence de quelques ions Ru^{5+} ($S = \frac{3}{2}$) isolés. Nous donnons au Tableau IV

TABLEAU III

COMPARAISON DES FACTEURS D'INCERTITUDE EN FONCTION DU TAUX DE RÉPARTITION y

	$y = 2$	$y = 1,5$	$y = 1$	$y = 0$
$BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O_3$	3,8%	5,1%	9%	14,7%
$BaMg_{1/3}Ru_{2/3}O_3$	7,8%	9,7%	13,7%	20,5%

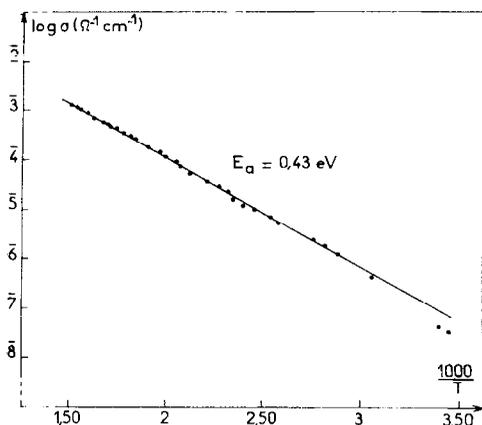


FIG. 2. Variation de la conductivité électrique avec la température pour $BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O_3$.

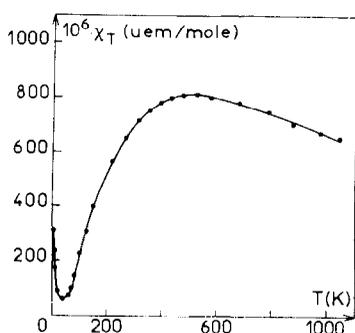


FIG 3. Susceptibilité magnétique de la phase $BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O_3$.

TABLEAU IV

CONSTANTES DE CURIE MOLAIRES DÉTERMINÉES À $T < 30^{\circ}K$ POUR LES PHASES $BaM_{1/3}Ru_{2/3}O_3$

M	C_M	Nombre de Ru^{5+} isolés
Ca	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cd	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Sr	$10 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$65 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-3}$

les valeurs des constantes de Curie molaires déterminées pour les températures inférieures à 30 K, domaine de température dans lequel on peut considérer la susceptibilité des dimères comme négligeable. Ces valeurs ont été

calculées en retranchant les contributions diamagnétiques et de Van Vleck (nous expliquerons au paragraphe suivant la manière dont nous obtenons cette dernière). Nous indiquons également au tableau IV le taux éventuel d'ions Ru^{5+} isolés mis en évidence dans l'hypothèse d'une seule contribution de spin. Dans le cas où $M = Ca, Cd, Sr$, ces valeurs sont extrêmement faibles, traduisant ainsi une quasi absence d'impuretés ou de défauts. Il en est tout autrement pour $BaMg_{1/3}Ru_{2/3}O_3$, pour lequel la constante de Curie semble trop élevée pour être imputable aux seuls défauts. Le comportement de $BaMg_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ peut sans doute être attribué à un désordre partiel: on peut estimer que 2.5% environ des ions Ru^{5+} occupent des octaédres isolés.

Interactions magnétiques dans les groupements binucléaires (Ru_2O_6)

Le problème des interactions magnétiques au sein de ces groupements peut faire l'objet de deux approches totalement différentes:

- d'une part on suppose que les électrons restent localisés sur chaque ion et sont couplés par une interaction d'échange de Heisenberg,
- d'autre part on peut décrire les groupements dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, en supposant que les électrons externes sont délocalisés sur les deux sites.

Dans la mesure où ce dernier modèle suppose une distance Ru-Ru particulièrement courte, il nous a semblé peu réaliste d'y faire appel. Nous lui avons préféré le modèle à électrons localisés, qui a été largement utilisé dans les complexes binucléaires de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (9-11) et que ce qui suit viendra d'ailleurs justifier.

Compte tenu de la structure électronique des ions Ru^{5+} (t_{2g}^3), le couplage spin orbite n'intervient que secondairement et l'hamiltonien d'interaction s'écrit:

$$\mathcal{H} = - 2 J \hat{S}_1 \hat{S}_2$$

J est négatif puisque l'interaction est anti-ferromagnétique et les états de spin du système sont représentés à la Fig. 4 avec leur énergie respective.

La susceptibilité magnétique est calculée en tenant compte de l'éclatement de ces niveaux

	Multiplicité	Energie
S = 3	7	$E_4 = -9/2 \text{ J}$
S = 2	5	$E_3 = 3/2 \text{ J}$
S = 1	3	$E_2 = 11/2 \text{ J}$
S = 0	1	$E_1 = 15/2 \text{ J}$

FIG 4. Energies et multiplicités des états de spin d'un groupement binucléaire ($S_1 = S_2 = \frac{3}{2}$).

sous l'influence d'un champ magnétique et en déterminant leur population en fonction de la température à l'aide d'une statistique de Boltzmann. Pour un dimère de spin $\frac{3}{2}$, la susceptibilité molaire s'écrit :

$$\chi_o = \frac{Ng_o^2\mu_B^2}{kT} \left(\frac{14 + 5 \exp(-6x) + \exp(-10x)}{7 + 5 \exp(-6x) + 3 \exp(-10x) + \exp(-12x)} \right)$$

où g_o est le facteur de Landé pour un ion isolé, $x = J/kT$ et où N représente le nombre d'ions magnétiques dans une mole soit $N = \frac{2}{3} \mathcal{N}_{\text{Avog}}$ (12)

Corrections dues au couplage spin-orbite et à l'effet Zeeman du second ordre

La susceptibilité doit être corrigée de deux termes :

—d'une part la valeur $g_o = 2,002$ du facteur de Landé relative à l'ion libre doit être remplacée par une expression qui tient compte du couplage spin-orbite de second ordre :

$$g = g_o \left(1 - \frac{4k^2\lambda}{\Delta} \right)$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite, Δ l'éclatement dû au champ de ligandes,

k le facteur caractérisant la covalence de la liaison Ru-O ($k = 0$ liaison covalente, $k = 1$ liaison ionique).

—d'autre part il faut ajouter un terme de Van Vleck indépendant de la température $\chi_{v.v.}$ correspondant à l'effet Zeeman du second ordre.

$$\chi_{v.v.} = \frac{8k^2N\mu_B^2}{\Delta}$$

La susceptibilité magnétique totale mesurée est ainsi la somme de plusieurs termes :

$$\chi_T = \chi_{\text{diam}} + \chi_{c.w.} + \chi_{v.v.} + \chi_{\text{group}}$$

où χ_{diam} est la susceptibilité diamagnétique des ions (comprise entre -70 et $-80 \cdot 10^{-6}$ $\mu\text{em}/\text{mole}$ suivant les composés considérés),

$\chi_{c.w.}$ la contribution de Curie-Weiss déterminée précédemment pour chaque composé,

$\chi_{v.v.}$ la susceptibilité de Van Vleck,

χ_{group} la susceptibilité intrinsèque des dimères, compte tenu de la correction effectuée sur le facteur g .

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour pouvoir confronter les valeurs des susceptibilités théoriques et expérimentales, nous avons retranché de ces dernières les contributions diamagnétiques et de Curie-Weiss.

Les termes restants s'écrivent alors :

$$\chi_M = \chi_o \left(1 - \frac{8k^2\lambda}{\Delta} \right) + \frac{8k^2N\mu_B^2}{\Delta}$$

où

$$\left(1 - \frac{8k^2\lambda}{\Delta} \right)$$

sont les deux premiers termes du développement de

$$\left(1 - \frac{4k^2\lambda}{\Delta} \right)^2.$$

La susceptibilité dépend donc de J , k , λ et Δ . La valeur de λ est prise égale à celle de l'ion libre Ru^{5+} : $\lambda = 500 \text{ cm}^{-1}$ (13). Les valeurs de k et Δ ne sont pas connues mais nous notons que χ ne dépend que du rapport k^2/Δ , qui, lui-même, peut être obtenu à partir de g .

Les courbes théoriques sont donc ajustées aux courbes expérimentales à l'aide des seuls paramètres J et g . Le paramétrage a été effectué sur ordinateur CII Iris 80 à l'aide d'une méthode des moindres carrés.¹ La Fig. 5 représente le meilleur accord obtenu entre les courbes expérimentales et théoriques pour chacun des quatre composés.

¹ Les programmes ont été mis au point au laboratoire par M. Saux.

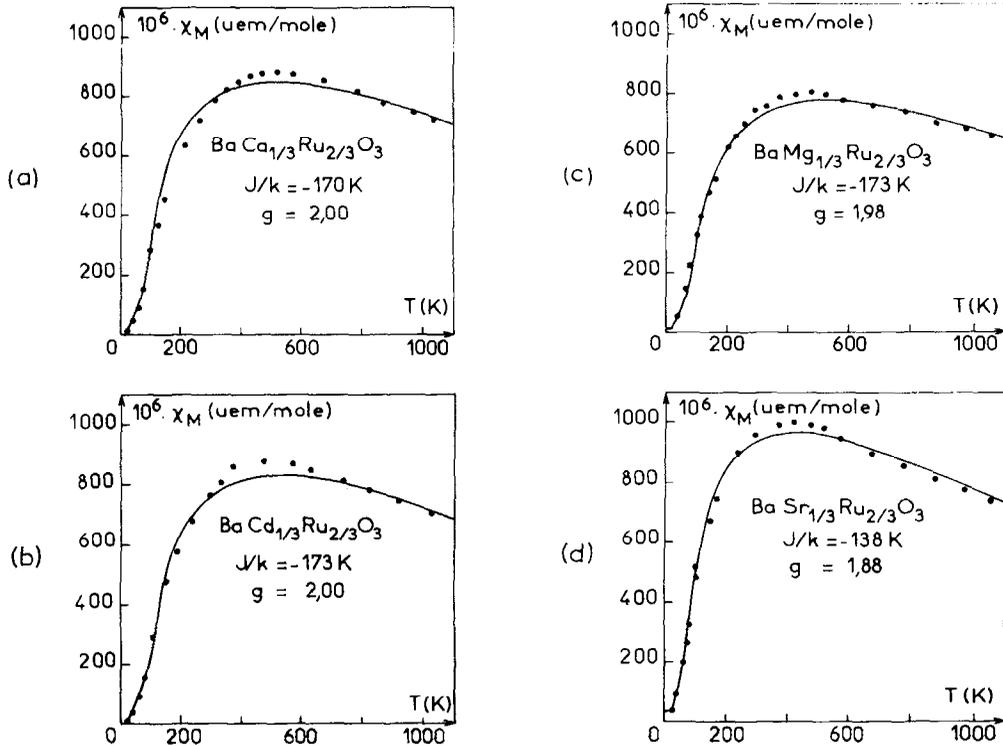


FIG. 5. Variation thermique de la susceptibilité magnétique de groupements binucléaires Ru⁵⁺-Ru⁵⁺. Les courbes théoriques sont représentées en traits pleins.

Discussion des résultats obtenus

Les courbes théoriques ne s'écartent jamais de plus de 5% des courbes expérimentales.

Cette différence apparaît systématiquement dans la région du maximum de susceptibilité. Ce comportement justifie la description des groupements (Ru₂O₉) par un modèle de Heisenberg. En fait celui-ci correspond à la limite localisé du modèle de Hubbard.

Cette dernière approche serait sûrement plus rigoureuse, mais elle n'a subi de traitement théorique pour des dimères que pour un seul électron par ion magnétique (14).

Les valeurs de *g* obtenues pour BaCa_{1/3}Ru_{2/3}O₃ et BaCd_{1/3}Ru_{2/3}O₃ (*g* = 2) traduisent la forte covalence de la liaison Ru-O dans les octaèdres (RuO₆) non déformés. La légère diminution de *g* observée pour le composé du magnésium peut être attribuée à une diminution de cette covalence en raison du caractère très covalent de la liaison Mg-O concurrente

(*r*_{Mg²⁺} = 0.72 Å, *r*_{Ca²⁺} = 1.00 Å, *r*_{Cd²⁺} = 0.95 Å (15)).

Le fort écart de *g* à la valeur 2 mis en évidence pour BaSr_{1/3}Ru_{2/3}O₃ doit être relié à la distorsion structurale observée pour cette phase, qui modifie la symétrie de l'octaèdre RuO₆.

Les valeurs de *J* sont pratiquement indépendantes de la nature de l'ion diamagnétique (*J/k* ≈ -170 K) tant que la symétrie hexagonale est conservée. Il est clair que la déformation cristalline due à l'introduction du strontium va diminuer le recouvrement des orbitales 4*d*(*t*_{2*g*}) du ruthénium qui pointent vers le milieu des arêtes. Il en résulte une diminution de l'intégrale d'échange *J* (*J/k* = -138 K).

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux qui eussent permis une étude structurale précise autorisant une évaluation exacte des distances Ru-Ru, ainsi que la détermination des positions des atomes de ruthénium au sein

des octaèdres oxygénés. Une comparaison plus précise de la valeur de J dans le cas du strontium et de celles obtenues pour les autres composés eût alors été possible.

Nous espérons par des mesures de RPE, atteindre expérimentalement les valeurs de g , de manière à n'avoir qu'un seul paramètre à ajuster, l'intégrale d'échange, qui sera alors connue de manière plus précise.

Bibliographie

1. B. BLEANEY ET K. D. BOWERS, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **214**, 451 (1952).
2. A. P. GINSBERG, R. L. MARTIN, ET R. C. SHERWOOD, *Inorg. Chem.* **7**, 932 (1968).
3. R. A. D. WENTWORTH ET R. SAILLANT, *Inorg. Chem.* **6**, 1436 (1967).
4. P. C. DONOHUE, L. KATZ, ET R. WARD, *Inorg. Chem.* **5**, 339 (1966).
5. R. D. BURBANK ET H. T. EVANS, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
6. J. M. LONGO, J. A. KAFALAS, ET R. J. ARNOTT, *J. Solid State Chem.* **3**, 174 (1971).
7. L. PATTERSON ET J. S. KASPER, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. II, p. 342 Kynoch Press, Birmingham (1959).
8. L. KATZ ET R. WARD, *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964).
9. A. MOOKHERJI ET S. C. MATHUR, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 977 (1963).
10. A. EARNSHAW ET J. LEWIS, *J. Chem. Soc.* 396 (1961).
11. M. GERLOCH, J. LEWIS, F. E. MABBS, ET A. RICHARDS, *J. Chem. Soc. A* 112 (1968).
12. F. E. MABBS ET D. J. MACHIN, "Magnetism and Transition Metal Complexes," Chapman et Hall (1973).
13. T. M. DUNN, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1441 (1961).
14. A. B. HARRIS ET R. V. LANGE, *Phys. Rev.* **157**, 295 (1967).
15. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 928 (1969).