

## Etude structurale de $\text{Ca}_2\text{NH}$ par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons et résonance magnétique nucléaire du proton dans le solide

JEAN-FRANCOIS BRICE,\* JEAN-PIERRE MOTTE,\*  
ALAIN COURTOIS,† JEAN PROTAS,† ET JACQUES AUBRY\*

\* *Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. No. 158, Service de Chimie Minerale A, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex, et*  
† *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 162, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy Cedex, France*

Received April 14, 1975; in revised form July 23, 1975

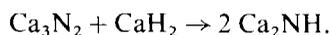
L'hydruronitride  $\text{Ca}_2\text{NH}$  cristallise dans une surstructure type NaCl, groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , avec le paramètre  $a = 10.13 \text{ \AA}$ . Sa structure est établie grâce à l'utilisation de trois méthodes physiques complémentaires: diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire du proton, diffraction des neutrons. La première établit l'arrangement des atomes de calcium et d'azote dans la maille. Les deux autres méthodes situent les atomes d'hydrogène. Un quart de ceux-ci se répartissent statistiquement sur des sites interstitiels 96 *g*. Le modèle idéalisé de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  est comparé aux types connus de surstructures dérivées de NaCl.

The hydridenitride  $\text{Ca}_2\text{NH}$  crystallizes with a superstructure of the NaCl type, space group  $Fd\bar{3}m$ , with  $a = 10.13 \text{ \AA}$ . The structure is established by three complementary physical methods: X-ray diffraction, proton nuclear magnetic resonance, and neutron diffraction. The first one establishes the arrangement of calcium and nitrogen in the cell. The other two methods fix the hydrogens. A quarter of them are statistically distributed on interstitial sites 96 *g*. The idealized model of  $\text{Ca}_2\text{NH}$  is compared with the well-known types of superstructures derived from NaCl.

Les premiers composés associant en une combinaison ternaire définie un métal II A simultanément à l'azote et à un autre élément non-métallique sont les nitrohalogénures de formule  $M_2NX$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) préparés par Galy, Ehrlich et Emons (1-3). Nous avons pu préparer une série analogue en remplaçant l'halogène par l'hydrogène (4, 5). Ces composés de formule  $M_2\text{NH}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) sont définis comme des hydruronitrides. L'hydruronitride de calcium  $\text{Ca}_2\text{NH}$  peut être préparé selon deux modes de préparation:

—action directe de l'hydrogène sec et désoxygéné sur le nitrure  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  à la température de  $850^\circ\text{C}$ .

—réaction entre le nitrure  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et l'hydrure  $\text{CaH}_2$  selon la réaction:



Cette réaction se fait à  $900-1000^\circ\text{C}$  en ampoule scellée sous vide, le mélange des deux poudres étant placé dans un creuset en tantale.

L'hydruronitride  $\text{Ca}_2\text{NH}$  se présente comme une poudre de couleur brun-noir, sensible à la vapeur d'eau atmosphérique. La formule de ce composé est vérifiée par dosage de l'azote total et de l'hydrogène en utilisant une méthode manométrique mise au point au laboratoire et dérivée de la méthode classique

de Dumas (6). Le dosage nécessite deux oxydations séparées et successives:

1. Oxydation normale du produit en présence d'oxyde de cuivre dans une enceinte de volume connu sous atmosphère d'argon ou d'azote sec et désoxygéné.

2. Oxydation en présence de perchlorate de magnésium desséché, placé dans une capsule d'argent à la sortie du réacteur d'oxydation. Dans ce cas, la vapeur d'eau est piégée par le perchlorate de magnésium.

Ces deux oxydations successives permettent une évaluation manométrique des pressions d'azote et de vapeur d'eau qui résultent de cette oxydation.

Les résultats obtenus sont les suivants, les pourcentages étant exprimés en masse: N, 14.75%; H, 1.05%; Ca, 84.20%. La formule  $\text{Ca}_2\text{NH}$  est donc confirmée ( $N_{\text{th}}$ : 14.71%;  $H_{\text{th}}$ : 1.05%;  $\text{Ca}_{\text{th}}$ : 84.24%). Le dosage de l'azote par hydrolyse (méthode Kjeldhal) convertit intégralement l'azote en ammoniac, confirmant que cet élément se trouve exclusivement sous forme d'anions  $\text{N}^{3-}$ , ce qui différencie totalement le composé de l'imidure de calcium.

Les hydruronitrures de calcium, strontium et baryum cristallisent dans la symétrie cubique.

$\text{Ba}_2\text{NH}$  cristallise dans le système cubique avec le paramètre  $a = 5.86 \text{ \AA}$ . Sa structure est de type NaCl avec une répartition statistique des anions  $\text{N}^{3-}$  et  $\text{H}^-$  sur les sites correspondant aux atomes de chlore (7).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  et  $\text{Sr}_2\text{NH}$  présentent des raies supplémentaires par rapport à celui de  $\text{Ba}_2\text{NH}$ . Celles-ci ne peuvent être indexées que si l'on suppose le paramètre  $a$  doublé par rapport à l'empilement de type NaCl. Les raies supplémentaires observées (111, 331, ...) caractérisent une surstructure de type NaCl, de paramètre  $a = 10.13 \text{ \AA}$ , dans laquelle les atomes d'azote et d'hydrogène s'ordonnent sur les sites anioniques. La maille élémentaire de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  contient alors 16 motifs pour une masse volumique calculée  $\rho_{\text{calc}} = 2.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\rho_{\text{mes}} = 2.48 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

N'ayant jamais obtenu de monocristaux d'hydruronitrure, même lors de recuits prolongés en ampoule scellée sous vide, la

structure de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  est établie grâce à l'emploi successif et complémentaire sur la poudre de trois méthodes d'études physiques: diffraction des rayons X, résonance protonique dans le solide, diffraction des neutrons. Toutes ces méthodes ont été envisagées à la température ambiante, la résonance protonique établissant que l'hydrogène à cette température, ne diffuse pas dans le réseau cristallin.

### I. Diffraction des rayons X

Le diagramme de rayons X enregistré sur chambre Debye-Scherrer (5) nous a guidé dans la recherche du groupe d'espace. L'ensemble des raies observées est compatible avec les conditions limitatives de réflexion du groupe spatial cubique  $Fd\bar{3}m$  (No. 227 des Tables Internationales de Cristallographie). La validité de ce choix est d'ailleurs confirmée par les calculs d'intensité et l'étude complète de la structure. Compte tenu des facteurs de diffusion des trois éléments, l'étude par diffraction des rayons X met en évidence l'empilement des atomes de calcium et d'azote mais ne peut donner d'information sur l'empilement des atomes d'hydrogène.

Le Tableau I donne les coordonnées fractionnaires initiales dans la maille cubique proposée (Fig. 1).

Un calcul des facteurs de structure effectué avec les atomes du motif proposé donne à l'indice de confiance  $R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$  la valeur 0.27. A partir des valeurs  $x_{\text{Ca}}$  voisines de 0.25 et décalées par valeurs supérieures et inférieures, nous avons affiné la position atomique du calcium par une méthode de moindres carrés en minimisant la fonction  $U = \sum_{hkl} (I_o - I_c)^2$ . Ce calcul nous conduit à la valeur  $x_{\text{Ca}} = 0.261$  avec  $R = 0.06$ .

TABLEAU I

Atome	Site	Coordonnées fractionnaires			
Ca	32 <i>e</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i> = 0.25
N	16 <i>d</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	
H	16 <i>c</i>	0	0	0	

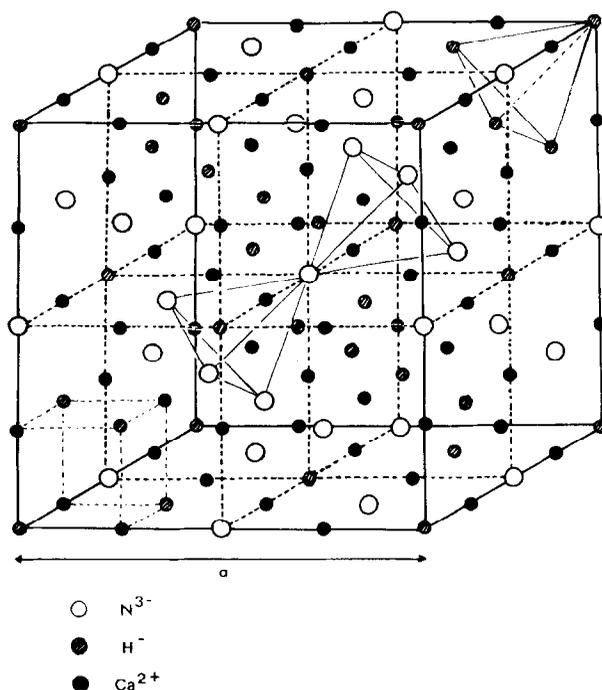

 FIG. 1.  $\text{Ca}_2\text{NH}$ -Modèle idéalisé.

TABLEAU II

$hkl$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
1 1 1	34	28.1
2 2 0	0	0.1
3 1 1	0	0.7
2 2 2	96	93.7
4 0 0	100	98.6
3 3 1	25	24.8
4 2 2	0	0.0
5 1 1 } 3 3 3 }	10	15.0
4 4 0	58	58.2
5 3 1	2	4.5
6 0 0 } 4 4 2 }	0	0.5
6 2 0	0	0.2
5 3 3	0	0.1

Le Tableau II donne les valeurs des intensités observées et calculées pour chaque réflexion  $hkl$ . La valeur  $x$  trouvée montre que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont légèrement décalés vers les atomes d'azote. L'attraction électrostatique ( $q(\text{N}^{3-})/q(\text{H}^-) = 3$ ) semble l'emporter sur

l'encombrement stérique (anion  $\text{N}^{3-}$  plus encombrant que  $\text{H}^-$ ).

La diffraction des rayons X ne permet de placer sans ambiguïté que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{N}^{3-}$  dans la maille. Il est néanmoins possible, à ce stade de développement du travail, de proposer un modèle idéalisé de la structure de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  aussi proche que possible de l'empilement type NaCl en plaçant les atomes d'hydrogène dans les sites  $16c$ . Les atomes d'azote et ceux d'hydrogène forment alors un enchaînement de tétraèdres ayant un sommet en commun (Fig. 1).

## II. Etude par résonance magnétique nucléaire du proton

Pour  $\text{Ca}_2\text{NH}$  le spectre enregistré à la température ambiante en résonance protonique présente une raie large typique du solide caractérisant le réseau cristallin rigide à température ambiante. La mesure de la libre décroissance de la magnétisation transversale ("Free-Induction Decay") par une méthode d'impulsions permet d'atteindre le second

moment, donc d'évaluer les interactions dipolaires. Dans le cas du réseau rigide, le second moment  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  est déterminé par la dérivée seconde de la décroissance libre,  $G(t)$ , au temps  $t=0$ . Dans la région où celle-ci correspond à une gaussienne, on utilise l'approximation  $G(t)/G(0) = \exp(-\langle \Delta\omega^2 \rangle \cdot t^2/2)$  (8). Sur la Fig. 2, la décroissance libre est portée en fonction du carré du temps sur un diagramme semilogarithmique. Le second moment observé est:  $\langle \Delta\omega^2 \rangle = 2.8 \pm 0.3G^2$ .

Dans  $\text{Ca}_2\text{NH}$ , le second moment mesure les interactions dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Les interactions croisées hydrogène-azote et hydrogène-calcium sont négligeables car les isotopes prépondérants  $^{14}\text{N}$  et  $^{40}\text{Ca}$  possèdent un moment de spin nul. Le second moment, exprimé en gauss-carré, peut être calculé à partir de la formule de Van Vleck (8).

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = K \cdot \sum_K r_{JK}^{-6}$$

où  $K = 348$  pour les interactions  $^1\text{H}-^1\text{H}$ ; et  $r_{JK}$ , représente les distances interatomiques

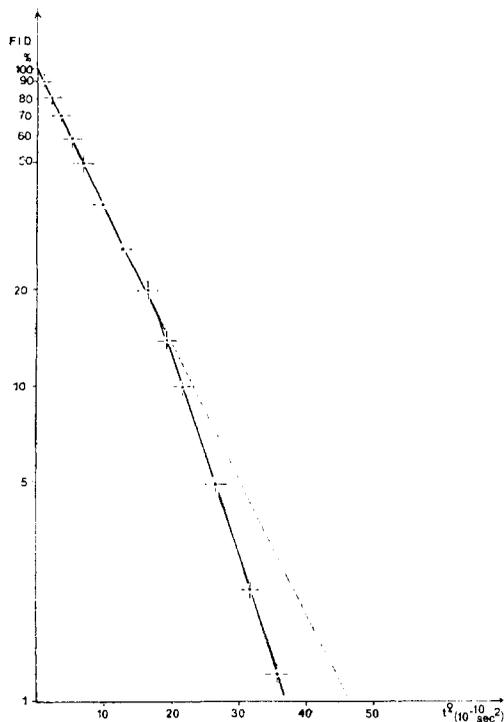


FIG. 2. "Free Induction Decay" de  $^1\text{H}$  dans  $\text{Ca}_2\text{NH}$ ,  $300^\circ\text{K}$   $\langle \Delta\omega^2 \rangle = 2.8 \pm 0.3G^2$ .

hydrogène-hydrogène (en Å). Dans l'hypothèse où tous les atomes d'hydrogène se situent sur les sites octaédriques  $16c$ , chacun d'eux est commun à deux tétraèdres et possède donc six premiers voisins distants de  $(10.13/4)\sqrt{2} = 3.58$  Å. L'évaluation des interactions  $^1\text{H}-^1\text{H}$  limitée à l'effet des premiers voisins, compte tenu de la rapide décroissance des termes en  $r^{-6}$ , conduit à la valeur  $\langle \Delta\omega^2 \rangle = 348 \times [6/(3.58)^6]$ ,  $\approx 1G^2$ . Le calcul du second moment à partir des données du modèle cristallographique idéal ne permet pas de rendre compte de la valeur expérimentale de ce paramètre. Il laisse supposer qu'une partie des atomes d'hydrogène doit occuper des sites interstitiels où les distances moyennes hydrogène-hydrogène sont plus courtes.

### III. Etude par diffraction des neutrons<sup>1</sup>

Afin de préciser sans ambiguïté la position des atomes d'hydrogène, il est nécessaire de recourir à la diffraction des neutrons pour lesquels les facteurs de diffusion nucléaire des trois éléments ont les valeurs suivantes:  $f_{\text{Ca}} = +0.47 \cdot 10^{-12}$  cm,  $f_{\text{N}} = +0.94 \cdot 10^{-12}$  cm,  $f_{\text{H}} = -0.37 \cdot 10^{-12}$  cm (9). En plus des réflexions déjà observées aux rayons X, le cliché de poudre, obtenu par diffraction des neutrons, fait apparaître deux raies supplémentaires (311, 533) s'indexant dans la maille obtenue et compatibles avec le groupe d'espace  $Fd3m$  (Fig. 3).

Dans toute cette étude, les positions fractionnaires des atomes de calcium et d'azote sont celles déterminées par diffraction des rayons X. Dans un premier temps, nous avons placé les 16 atomes d'hydrogène dans les sites octaédriques  $16c$  selon le modèle idéal. Un calcul des facteurs de structure donne à  $R$  la valeur 0.27. Au vu des conclusions tirées de la résonance magnétique nucléaire du proton dans  $\text{Ca}_2\text{NH}$ , nous avons calculé par une méthode de moindres carrés le taux d'occupation des sites  $16c$ . L'indice de confiance  $R$  est abaissé à 0.13 en plaçant seulement 12 atomes d'hydrogène dans les sites  $16c$ . Ce

<sup>1</sup> Nous remercions Monsieur Pierre Meriel, Ingénieur au C.E.N. de Saclay, pour l'obligeance avec laquelle il a bien voulu réaliser le cliché de diffraction neutronique.

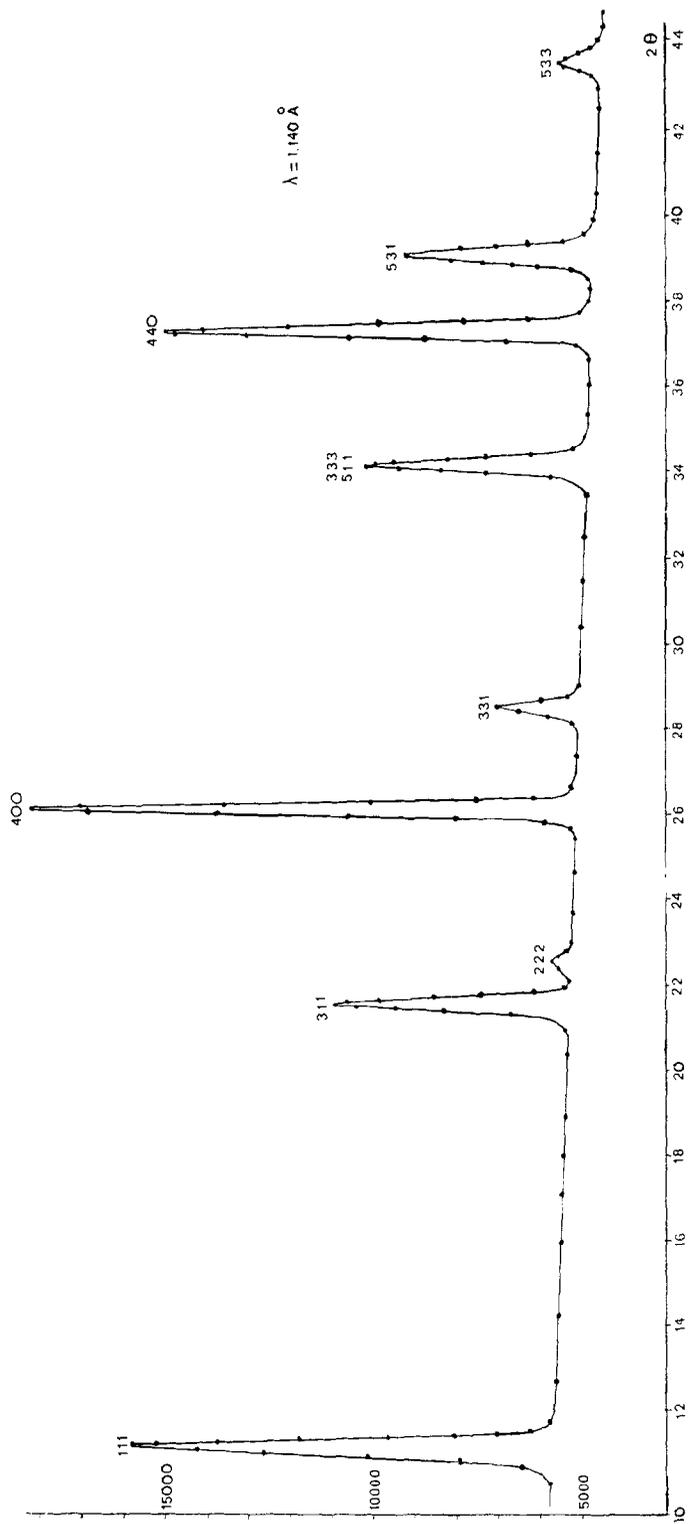


FIG. 3. Cliché de diffraction neutronique de  $\text{Ca}_2\text{NH}$ .

TABLEAU III

Atome	Site	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B (\text{Å}^2)$
Ca	32 <i>e</i>	0.261	0.261	0.261	0.0
N	16 <i>d</i>	0.5	0.5	0.5	0.0
H (1)	16 <i>c</i>	0.0	0.0	0.0	8.0
H (2)	96 <i>g</i>	0.071	0.179	-0.093	8.0

TABLEAU IV

Atome	Site	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B (\text{Å}^2)$
Ca	32 <i>e</i>	0.261	0.261	0.261	0.0
N	16 <i>d</i>	0.5	0.5	0.5	0.0
H (1')	192 <i>i</i>	-0.010	0.023	0.036	3.2
H (2)	96 <i>g</i>	0.073	0.177	-0.100	3.2

résultat traduit la contribution importante des atomes d'hydrogène aux facteurs de structure en raison de la valeur négative du facteur de diffusion nucléaire. Considérant que les atomes d'hydrogène possèdent une agitation thermique notable, du fait de leur faible masse, nous avons introduit un facteur d'agitation thermique isotrope  $B_H$  qui, après affinement, a permis d'abaisser l'indice de confiance  $R$  à 0.06 pour  $B_H = 8 \text{ Å}^2$ .

Après avoir envisagé tous les sites interstitiels possibles pour les quatre atomes d'hydrogène restants, nous les avons placés dans un site 96 *g* de coordonnées ( $x, x, z$ ). L'affinement des paramètres de position conduit à  $R = 0.02$  et les coordonnées atomiques résultantes sont consignées dans le Tableau III. On attribue aux quatre atomes d'hydrogène le même facteur d'agitation thermique isotrope  $B_H$  que ci-dessus. Les coordonnées indiquées pour H (2) sont celles de la position ( $x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z$ ) du site 96 *g*. Un accord aussi satisfaisant a pu être obtenu avec une agitation thermique isotrope  $B_H$  moins importante ( $B_H = 3.2 \text{ Å}^2$ ) en répartissant statistiquement les douze atomes d'hydrogène des sites 16 *c* sur une position générale 192 *i* avec  $x, y$  et  $z \neq 0$  (Tableau IV). L'affinement des variables de position conduit à  $R = 0.03$ . Les intensités observées et

calculées dans les deux cas sont consignées dans le Tableau 5.

La répartition des 12 H(1) sur les sites 16 *c* avec une forte agitation thermique isotrope est équivalente, sur le plan du calcul, à la répartition statistique de ces douze atomes sur

TABLEAU V

$h k l$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$	
		12 H(1) en 16 <i>c</i> 4 H(2) en 96 <i>g</i>	12 H(1') en 192 <i>i</i> 4 H(2) en 96 <i>g</i>
1 1 1	100	99.4	99.4
2 2 0	0	0.2	0.2
3 1 1	47	49.8	49.3
2 2 2	4	1.6	1.7
4 0 0	82	81.5	82.4
3 3 1	15	15.6	15.5
4 2 2	0	0.0	0.0
5 1 1	43	43.1	43.9
3 3 3			
4 4 0	82	83.2	82.7
5 3 1	45	44.8	45.1
6 0 0	0	0.3	0.4
4 4 2			
6 2 0	0	0.1	0.1
5 3 3	13	11.2	10.4
		$R = 0.02$	$R = 0.03$

TABLEAU VI

Ca-Ca	Ca-N	Ca-H(1)	Ca-H(2)	N-N	N-H(1)	N-H(2)	H(1)-H(1)	H(1)-H(2)	H(2)-H(2)
3.59 Å	2.43 Å	2.65 Å	2.48 Å	3.58 Å	3.58 Å	3.46 Å	3.58 Å	3.62 Å	2.35 Å
3.27 Å			1.44 Å			3.01 Å		2.16 Å	1.89 Å
									1.54 Å

les sites  $192 i$  avec une faible agitation thermique isotrope. Nous considérerons dans la description de la structure que les atomes d'hydrogène se répartissent dans les sites  $16 c$ .

**IV. Description de la structure**

Le Tableau 6 rassemble les valeurs des distances interatomiques les plus courtes.

On peut imaginer que dans la structure idéale de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  un atome d'hydrogène dans le site  $16 c$  glisse sur un site  $96 g$  comme l'illustre la figure 4. Cette modification de la structure initiale affecte statistiquement le quart des atomes d'hydrogène.

Un atome d'hydrogène déplacé dans le site  $96 g$  est plus proche de ses voisins: azotes, calcium et hydrogènes. La distance séparant

l'hydrogène interstitiel du calcium le plus proche est de  $1.44 \text{ \AA}$  et caractérise une liaison covalente affectant le quart des atomes d'hydrogène. L'existence de distances H-H plus courtes va dans le sens d'une valeur expérimentale élevée du second moment en résonance magnétique nucléaire.

La plus courte distance calcium-calcium ( $3.27 \text{ \AA}$ ) et la distance calcium-azote ( $2.43 \text{ \AA}$ ) sont comparables respectivement aux valeurs  $3.23 \text{ \AA}$  et  $2.43 \text{ \AA}$  trouvées dans la phase hydrogénée  $\text{Ca}_2\text{NH}_x$  ( $x \approx 0.3$ ) précédemment décrite comme le sous-nitruure  $\text{Ca}_2\text{N}$  (10, 11). Cette analogie des distances interatomiques est logique car l'hydruronitruure  $\text{Ca}_2\text{NH}$  correspond à la phase  $\text{Ca}_2\text{NH}_x$  saturée en hydrogène. La saturation du réseau anionique déficitaire de  $\text{CaN}_2\text{H}_{x/2(1-x)}$  se traduit par le passage de la maille rhomboédrique type anti- $\text{CdCl}_2$ , terme ultime des structures dérivées de type NaCl, à une surstructure cubique type NaCl correspondant à  $\text{Ca}_2\text{NH}$ .

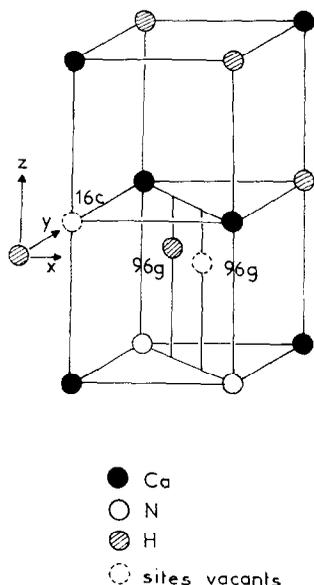


FIG. 4. Positions des sites interstitiels  $96g$  dans la maille.

**V. Conclusion**

Le modèle idéalisé de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  est une surstructure ordonnée  $C_2AA'$  ( $C = \text{cation}$ ,

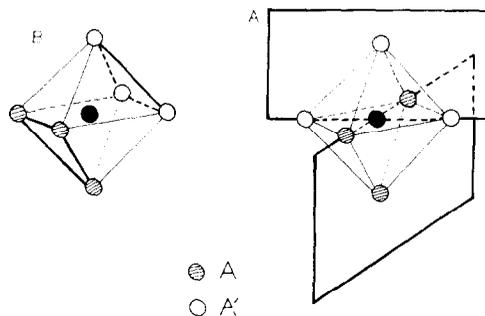


FIG. 5. Octaèdre de coordination  $[CA_3A'_3]$  du cation. (a) Plans  $A$  et  $A'$  parallèles; (b) plans  $A$  et  $A'$  perpendiculaires.

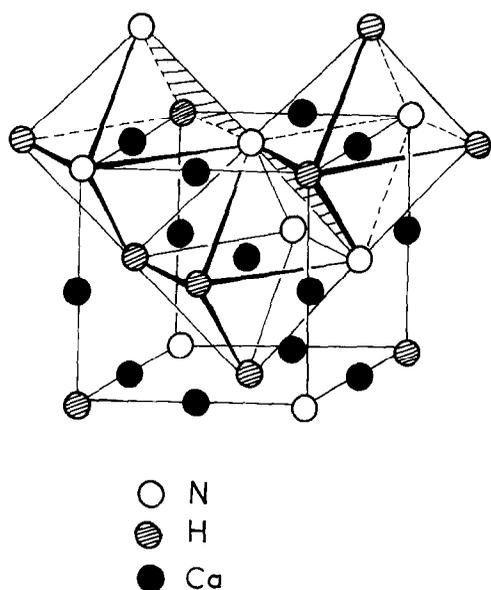


FIG. 6. La couche hachurée perpendiculaire à une direction  $[111]$  de la maille contient les deux types d'anions  $A$  et  $A'$ .

$A$  et  $A'$  = anions) de l'empilement type NaCl. Le nombre d'anions  $A$  est égal à celui des anions  $A'$ . Si l'on admet que le transfert d'électrons entre atomes est limité aux premiers voisins, chaque cation  $C$  doit être entouré par 3  $A$  et 3  $A'$  et chaque anion  $A$  ou  $A'$  coordonné par 6  $C$ . Les octaèdres de coordination du cation peuvent être de deux types: dans le premier, le plan défini par les 3  $A$  est parallèle à celui défini par les 3  $A'$ ; dans le second type, ces deux plans sont perpendiculaires (Fig. 5a-5b). Des octaèdres du type "AA' parallèles" existent dans  $\text{Ca}_2\text{PI}$  (12)

(type anti  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ), par contre  $\text{Mg}_2\text{NF}$  basse pression (13) (type anti  $\text{LiFeO}_2$  basse température) contient des octaèdres du type "AA' perpendiculaires". Le modèle idéalisé de  $\text{Ca}_2\text{NH}$  contient des octaèdres du type "AA' parallèles" mais leur enchaînement diffère du modèle anti  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ : on ne retrouve plus les couches  $A$  et les couches  $A'$  parallèles à une seule direction de plan (111) de la maille cubique NaCl; dans le modèle de  $\text{Ca}_2\text{NH}$ , ces couches contiennent à la fois des anions  $A$  et  $A'$  (Fig. 6).

### Bibliographie

1. J. GALY, M. JACCOU, ET S. ANDERSSON, *C.R. Acad. Sci. Paris Serie C* **272**, 1657 (1971).
2. P. EHRLICH, W. LINZ, ET J. SEIFER, *Naturwissenschaften* **4**, 219 (1971).
3. H. H. EMONS, D. ANDERS, G. ROEWER, ET F. VOGT, *Z. anorg. allgem. Chem.* **333**, 99 (1964).
4. J. F. BRICE, J. P. MOTTE, ET J. AUBRY *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie C* **274**, 2166 (1972).
5. J. F. BRICE, J. P. MOTTE, ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie C* **276**, 1093 (1973).
6. J. F. BRICE, J. P. MOTTE ET J. AUBRY, Journées d'Etudes sur les Nitrures, 10-11 Mai 1973, Rennes.
7. J. F. BRICE, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, n° d'enregistrement CNRS AO 9026 (1973).
8. A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F. (1961).
9. L. KOESTER, *Z. Phys.* **198**, 187 (1967).
10. E. T. KEVE ET A. C. SKAPSKI, *Chem. Comm.* **22**, 829 (1966); *Inorg. Chem.* **7**, 1757 (1968).
11. J. F. BRICE, J. P. MOTTE, ET J. AUBRY, *Rev. Chimie Miner.* **12**, 103 (1975).
12. C. HAMON, R. MARCHAND, Y. LAURENT, ET J. LANG, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristoallgr.* **97**, 6 (1974).
13. S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **1**, 306 (1970).