

Structures et propriétés magnétiques de Li_2NbF_6 et Na_2NbF_6

M. B. DE BOURNONVILLE, D. BIZOT,* J. CHASSAING,
ET M. QUARTON

*Physico Chimie des composés d'éléments de transition, ER 9 du CNRS,
Université P. et M. Curie, tour 54, 4 place Jussieu 75230 Paris Cedex, 05,
France*

Received April 4, 1985; in revised form Sept. 12, 1985

A structural determination was carried out on powdered samples of Li_2NbF_6 and Na_2NbF_6 , the first two compounds of a new series of hexafluoronioabates IV: $M_2\text{NbF}_6$ with $M = \text{alkali metal, NH}_4^+$. Li_2NbF_6 is isostructural with trigonal Li_2ZrF_6 . Na_2NbF_6 is tetragonal (trirutile type) and isostructural with Na_2SnF_6 which was claimed to be monoclinic. The reinvestigation of the structure shows that Na_2SnF_6 is really tetragonal, with a trirutile cell. The magnetic properties of Li_2NbF_6 and Na_2NbF_6 were investigated between 4.2 K and room temperature. The two compounds exhibit a paramagnetic behavior within this range of temperature. The experimental molar susceptibilities and the effective magnetic moments are discussed with reference to Figgis' model. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Les études relatives aux composés fluorés des éléments de la deuxième ou troisième série de transition sont peu nombreuses, surtout lorsque ces éléments sont à des degrés d'oxydation inférieurs.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux fluorures ternaires de niobium, métal présentant au degré d'oxydation IV ou III, les configurations $4d^1$ ou $4d^2$ respectivement et donc des propriétés spectroscopiques et magnétiques intéressantes. Deux séries de fluoroniobates IV ont été synthétisées et étudiées:

les heptafluoronioabates IV LnNbF_7 ($\text{Ln} = \text{Y}$, Lanthanide sauf La (I));

les hexafluoronioabates IV MNbF_6 ($M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, No, Zn, Cd}$) (2, 3). Leur structure dérive toujours de celle de ReO_3 .

Avec $M = \text{alcalin, NH}_4^+$, nous avons obtenu une nouvelle série d'hexafluoronioabates IV: $M_2\text{NbF}_6$. La présente publication porte sur les deux premiers termes: Li_2NbF_6 (trigonal) et Na_2NbF_6 (quadratique type trirutile) dont les structures ont été déterminées sur poudre et le comportement magnétique étudié entre 4.2 K et l'ambiante.

Partie expérimentale

Les composés Li_2NbF_6 et Na_2NbF_6 sont préparés à partir des mélanges finement broyés $\text{NbF}_4 + 2\text{MF}$, par recuit à 520°C , dans des tubes scellés de cuivre. Ils se présentent sous forme de poudres microcristallines, grise pour Li_2NbF_6 , beige pour Na_2NbF_6 .

Toutes les manipulations, tant des produits de départ que des phases obtenues, sont effectuées en boîte à gants très sèche, sous atmosphère d'azote.

* À qui la correspondance doit être adressée.

Les fluorures alcalins, ainsi que NbF_4 (4), sont préparés au laboratoire. Leur susceptibilité magnétique est systématiquement contrôlée, afin de vérifier qu'elle ne dépend pas du champ appliqué.

Les spectres de diffraction X sur poudre ont été obtenus à 293 K, avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, en présence d'un étalon interne (Si, $a_0 = 5.4309 \text{ \AA}$), à l'aide d'un goniomètre Philips PW 1050/25. Les paramètres des mailles cristallines ont été affinés selon la méthode des moindres carrés (5), et l'indice de qualité F_N (6) a été calculé pour chaque diffractogramme. Les intensités diffractées, après intégration, ont été corrigées des facteurs classiques: Lorentz, polarisation, absorption par la feuille de béryllium qui protège l'échantillon de l'humidité ambiante. Les études structurales ont été effectuées par affinement des positions atomiques (7), sans contribution de l'agitation thermique, en utilisant les valeurs des facteurs de diffusion des ions (8), et les intensités diffractées par des familles uniques de plans réticulaires équivalents.

Les susceptibilités magnétiques sont mesurées par la méthode de Faraday, entre 4 K et l'ambiante, pour des valeurs du champ compris entre 0 et 9950 Oe.

Les composés sont contenus dans une nacelle étanche en téflon. Les corrections de diamagnétisme des fluorures MF et NbF_4 jouent un rôle important en raison de la faible valeur de χ_M pour $M_2\text{NbF}_6$, surtout au voisinage de l'ambiante. Elles ont été prises égales, en $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$, à 10×10^{-6} pour LiF, 14×10^{-6} pour NaF, et 58×10^{-6} pour NbF_4 .

Etude structurale: Résultats

Li_2NbF_6

Son diagramme de poudre, comparable à celui de Li_2ZrF_6 (9), s'indexe par isotypie dans le système trigonal avec $a = 4.9634(6)$

\AA et $c = 4.6172(8) \text{ \AA}$, $V = 98.51(4) \text{ \AA}^3$, $F_{13} = 79(0.011; 15)$. L'affinement des positions atomiques à partir du modèle structural de Li_2ZrF_6 (groupe spatial $P\bar{3}1m$, $Z = 1$) (10), utilise 10 raies de diffraction pour déterminer 2 paramètres de l'atome de fluor. Dans ces conditions la valeur finale de facteur de reliabilité est de $R = 0.027$.

Le Tableau I rassemble les données du spectre de poudre ainsi que les valeurs des facteurs de structure observés et calculés. Le Tableau II donne les coordonnées atomiques ainsi que les plus courtes distances interatomiques.

La structure est composée d'octaèdres déformés LiF_6 (symétrie D_3) et NbF_6 (symétrie D_{3d}). La fig. 1 montre que les octaèdres NbF_6 , indépendants les uns des autres, s'entourent chacun de 12 polyèdres LiF_6 monodentés. Chaque octaèdre LiF_6 est lié à 6 entités NbF_6 par des sommets et à 3 polyèdres LiF_6 par des arêtes situées dans les plans (100), (010), et (1 $\bar{1}$ 0).

Na_2NbF_6

Les valeurs voisines des rayons ioniques de Nb^{4+} (0.68 \AA) et de Sn^{4+} (0.69 \AA) (11) permettent de proposer une isotypie structurale entre les fluorures Na_2NbF_6 et

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME X ET FACTEURS DE STRUCTURE
DE Li_2NbF_6

d_{obs} (\AA)	d_{calc} (\AA)	$h k l$	$ I_1$	F_{obs}	F_{cal}
4.625	4.617	0 0 1	28	62.9	62.8
4.301	4.298	1 0 0	82	70.5	74.7
3.145	3.146	1 0 1	100	77.2	77.8
2.481	2.482	1 1 0	7	36.1	32.4
2.185	2.186	1 1 1	71		
2.150	2.149	2 0 0	12	58.9	61.1
2.033	2.034	1 0 2	20	63.0	61.2
1.9490	1.9485	2 0 1	24	70.6	68.9
1.6902	1.6903	1 1 2	43		
1.6245	1.6247	2 1 0	30	56.8	56.8
1.5728	1.5731	2 0 2	13	60.6	58.5
1.5328	1.5326	2 1 1	4		
1.4491	1.4490	1 0 3	11	61.0	60.8

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET DISTANCES INTERATOMIQUES DANS Li_2NbF_6

Positions de Wyckoff	Coordonnées			Distances interatomiques (Å)
	x	y	z	
Li	2d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Li-F($\times 6$) = 2.003(13)
Nb	1a	0	0	Nb-F($\times 6$) = 2.024(14)
F	6k	0.329(3)	0.259(4)	F-F (dans LiF_6) = 2.76($\times 3$); 2.80($\times 3$); 2.88($\times 6$) F-F (dans NbF_6) = 2.83($\times 6$); 2.90($\times 6$).

Na_2SnF_6 . La structure de ce dernier composé, déterminée à partir d'un monocristal par Hebecker *et al.* (12), est décrite avec les caractéristiques suivantes: système monoclinique, $a_m = b_m = 5.06$ Å, $c_m = 11.31$ Å, $\beta = 116.6^\circ$ groupe d'espace $P2_1/c$, $Z = 2$.

Nous avons été conduits à examiner en détail cette structure par suite de l'impossibilité d'obtenir une indexation correcte du spectre X de Na_2NbF_6 à partir de cette hypothèse monoclinique: la valeur optimum du facteur de qualité est $F_{20} = 24$. Il apparaît alors que les distances interatomiques au sein de Na_2SnF_6 sont pour la plupart beaucoup trop faibles, notamment $\text{Na}-F_1 = 2.09$ Å, $\text{Sn}-F_1 = 1.83$ Å, $F_1-F_2 = 2.54$ Å, et $F_2-F_3 = 2.56$ Å. Ces anomalies ont motivé une remise en question du modèle structural proposé.

La structure de Na_2SnF_6 a été établie à

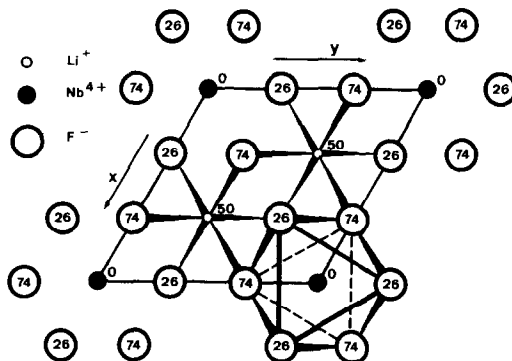


FIG. 1. Projection de la structure de Li_2NbF_6 sur le plan (001).

partir des réflexions correspondant uniquement à 2 plans réciproques: $h_m 0 l_m$ avec $l_m = 2n$ et $0 k_m l_m$ avec $k_m + l_m = 2n$. Cette dernière condition, incompatible avec la symétrie monoclinique, suppose l'existence d'un pseudo-miroir translatore n perpendiculaire à la direction $[1\ 0\ 0]$. Or cet élément de symétrie s'accorde dans le cas présent d'un réseau orthogonal puisque $c_m \sin(\beta - \pi/2) = 5.06$ Å = a_m . La fig. 2 schématise dans le plan (010) la correspondance entre la maille monoclinique et la maille quadratique ainsi obtenue: $a_q = a_m = 5.06$ Å et $c_q = c_m \cos(\beta - \pi/2) = 10.11$ Å. Les conditions d'existence des noeuds réciproques s'expriment alors $h_q 0 l_q$ si $h_q + l_q = 2n$ et $0 k_q l_q$ si $k_q + l_q = 2n$; elles sont compatibles avec le groupe spatial $P4_2/m$ nm caractéristique d'une structure trirutile commune à de nombreuses phases Li_2MF_6 (13). Des déplacements atomiques de quelques pourcent des coordonnées relatives publiées par Hebecker permettent effectivement de dé-

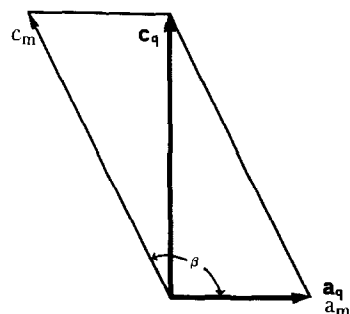


FIG. 2. Corrélation géométrique dans (010) entre les mailles monoclinique et quadratique de Na_2SnF_6 .

TABLEAU III
 DIFFRACTOGRAMME X ET FACTEURS DE STRUCTURE
 DE Na_2NbF_6

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h k l$	$ I_1$	F_{obs}	F_{cal}
5.143	5.138	0 0 2	41	70.6	62.1
4.529	4.527	1 0 1	97	49.5	48.2
3.566	3.566	1 1 0	100	89.9	91.8
2.929	2.929	1 1 2	28	38.6	39.5
2.833	2.834	1 0 3	55	60.8	60.0
2.570	2.569	0 0 4	8	24.3	16.0
2.522	2.521	2 0 0	32	21.8	25.3
2.471	2.470	1 1 3	12	52.5	53.0
2.256	2.255	2 1 0	13	40.8	34.8
2.203	2.203	2 1 1	22	31.1	32.8
2.084	2.084	1 1 4	9	33.1	30.3
1.9035	1.9033	1 0 5	8	32.9	27.2
1.8835	1.8836	2 1 3	72	76.0	81.8
1.7830	1.7828	2 2 0	20	épaulement avec la raie 002 du béryllium	
1.7127	1.7128	0 0 6	26	100.0	98.3
1.6946	1.6948	2 1 4	<2		
1.6839	1.6843	2 2 2	10	43.2	44.9
1.6584	1.6588	3 0 1	<2		
1.5941	1.5946	3 1 0	11	47.7	52.4
1.5437	1.5439	1 1 6	16	63.3	66.1

crire la structure de Na_2SnF_6 dans le type trirutile.

Ces faibles écarts sur les positions atomi-

ques semblent tout à fait justifiés étant données les valeurs élevées des écarts-types et des facteurs de confiance ($R = 0.107$ pour les réflexions $h_m 0 l_m$ et $R = 0.168$ pour les réflexions $0 k_m l_m$) obtenus à partir d'un nombre assez faible de réflexions (187 au total). En l'absence des valeurs des facteurs de structure observés, nous n'avons pu affiner le modèle trirutile de Na_2SnF_6 mais un calcul approché des distances interatomiques ne laisse apparaître cette fois aucune anomalie: toutes les distances cation-anion sont comparables à la somme des rayons ioniques correspondants. De plus cette nouvelle hypothèse nous a permis de mener à bien l'étude structurale de Na_2NbF_6 , composé analogue à Na_2SnF_6 .

L'indexation du diagramme de poudre de Na_2NbF_6 dans le système quadratique donne des résultats tout à fait satisfaisants: $a = 5.042(5)$ Å et $c = 10.2767(12)$ Å, $V = 261.30(8)$ Å³, $F_{20} = 71(0,010; 28)$. L'affinement des positions atomiques, à partir du modèle trirutile des composés Li_2MF_6 (14), utilise les intensités précise de 17 raies de diffraction et conduit à un facteur de reliabilité $R = 0.067$.

Les données du spectre X ainsi que les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont rassemblées dans le Tableau III. Le Tableau IV donne les coordon-

 TABLEAU IV
 COORDONNÉES ATOMIQUES ET DISTANCES INTERATOMIQUES DANS Na_2NbF_6

	Positions de Wyckoff	Coordonnées			Distances interatomiques (Å)
		x	y	z	
Na	4e	0	0	0.336(4)	Na-F ₁ (×2) = 2.28(6) Na-F ₂ (×2) = 2.22(4) Na-F ₂ (×2) = 2.42(6)
Nb	2a	0	0	0	Nb-F ₁ (×2) = 2.03(6) Nb-F ₂ (×4) = 1.99(4)
F ₁	4f	0.285(13)	0.285(13)	0	F-F (dans NaF ₆) = 3.07(×1); 2.72(×1); 3.69(×2); 3.05(×4); 3.42(×4)
F ₂	8j	0.309(8)	0.309(8)	0.359(4)	F-F (dans NbF ₆) = 2.72(×2); 2.90(×2); 2.84(×8)

nées atomiques et les distances interatomiques dans les polyèdres élémentaires. La structure est composée d'octaédres déformés NaF_6 (symétrie C_{2v}) et NbF_6 (symétrie D_{2h}). La fig. 3 montre que chaque polyèdre NbF_6 s'entoure uniquement de 10 octaédres NaF_6 ; 8 d'entre eux sont monodentés tandis que les 2 autres sont bidentés. Chaque polyèdre NaF_6 est lié à 5 octaédres NbF_6 et à 5 octaédres NaF_6 selon 4 sommets et 1 arête dans chaque cas.

Etude structurale: Discussion

L'étude approfondie de la structure de Na_2SnF_6 dans la maille monoclinique proposée par Hebecker a permis de montrer que ce composé appartient en réalité au type structural trirutile. Il est donc vraisemblable que d'autres composés, reconnus isostructuraux de Na_2SnF_6 sur la base de leur spectre X, doivent être reclassés dans cette famille et notamment les fluorures Li_2MF_6 avec $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ (15), Sn (forme β) (16), Rh (17), et Na_2MF_6 avec $M = \text{Os}$ (forme β), $\text{Re}, \text{Mo}, \text{Pb}$ (18).

La comparaison des structures de Li_2NbF_6 et de Na_2NbF_6 met en évidence le même sous-réseau anionique sensiblement hexagonal compact avec toutefois dans Na_2NbF_6

une déformation notable due à la taille importante de l'ion alcalin. Bien que les cations occupent toujours la moitié des sites octaédriques, leur répartition est différente dans les 2 structures. Il a été montré, dans les fluorures Li_2MF_6 (13), que cette répartition dépendait essentiellement des interactions électrostatiques entre les cations Li^+ et M^{4+} : les forces coulombiennes $M^{4+}-M^{4+}$ rendent indépendants les octaédres MF_6 alors que l'accroissement des répulsions $M^{4+}-\text{Li}^+$ explique le passage d'une structure "trirutile" à une structure " Li_2ZrF_6 " lorsque la taille de l'ion M^{4+} augmente. Pour être généralisé aux composés A_2MF_6 le modèle précédent doit être complété. En effet un octaèdre NbF_6 ne partage aucune arête avec des octaédres AF_6 dans Li_2NbF_6 alors qu'il en partage 2 dans Na_2NbF_6 malgré les interactions coulombiennes $\text{Nb}^{4+}-\text{A}^{4+}$ plus importantes. Celles-ci se traduisent d'ailleurs, dans la longueur de ces arêtes communes qui constitue la plus courte distance $F-F = 2.72 \text{ \AA}$.

Par contre les octaédres AF_6 échangent entre eux 3 arêtes dans Li_2NbF_6 et une seule dans Na_2NbF_6 . Ce résultat montre l'importance réelle des termes répulsifs A^+-A^+ qui ne doivent pas être négligés car

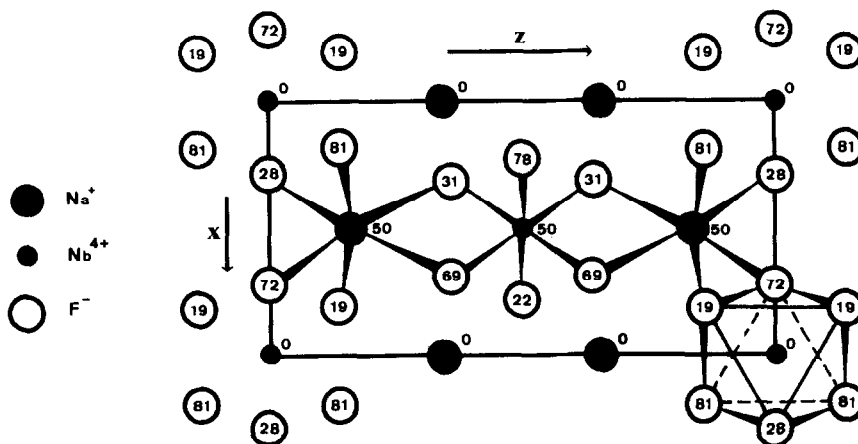


FIG. 3. Projection de la structure de Na_2NbF_6 sur le plan (010).

ils peuvent concurrencer les interactions $M^{4+}-A^+$ afin de déterminer le type structural possédant l'énergie cristalline minimale.

Propriétés magnétiques: Résultats et discussion

La variation thermique de χ_M^{-1} pour les composés Li_2NbF_6 et Na_2NbF_6 est représentée fig. 4. Elle compatible dans les deux cas avec un comportement paramagnétique dans tout le domaine de température étudié: 4.2–293 K. Ce comportement était prévisible, puisque l'étude structurale montre que dans chacune de ces deux structures, les octaèdres NbF_6 sont indépendants. Ce fait exclut des interactions directes entre porteurs NbIV . Nous avons négligé par ailleurs les interactions par l'intermédiaire de double-pont fluor qui feraient intervenir deux ions F^- distants au minimum de 2.80 Å. Les deux courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$ ont l'allure d'une branche d'hyperbole jusqu'à 200 K environ. La loi de Curie-Weiss est suivie au-dessus de 180 K pour le composé du lith-

ium et seulement au-dessus de 210 K pour celui du sodium. Les valeurs des constantes C et θ_p ainsi que μ_{eff} calculé suivant $\mu_{\text{eff}} = [(3k/N\beta^2)\chi_M T]^{1/2}$ sont égales à:

	C	θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}} \cdot 293 \text{ K} (\mu_B)$
Li_2NbF_6	0.25	-105	1.215 ± 0.005
Na_2NbF_6	0.26	-68	1.295 ± 0.005

L'allure de ces deux courbes peut s'expliquer en considérant que la symétrie ponctuelle des octaèdres NbF_6 est proche de O_h . Le fondamental ${}^2T_{2g}$ est alors décomposé par le couplage spin-orbite et le champ cristallin axial.

L'étude structurale de Li_2NbF_6 mettant en évidence une distorsion axiale D_{3d} des octaèdres NbF_6 , on peut donc utiliser le modèle de Figgis (19), valable pour un composé magnétiquement dilué, dans lequel l'atome porteur est en symétrie D_{3d} ou D_{4h} .

Ce modèle permet de calculer les susceptibilités théoriques $\chi_{M\parallel}$ et $\chi_{M\perp}$ en fonction de trois paramètres K , ν , et λ . K est le paramètre de réduction orbitale tandis que ν caractérise la distorsion des octaèdres NbF_6 par rapport à la symétrie idéale O_h ($\nu = 0$). Cette distorsion varie dans le même sens que $|\nu|$. Les susceptibilités molaires $\chi_{M\parallel}$ et $\chi_{M\perp}$ sont obtenues en appliquant les perturbations simultanées champ trigonal et couplage spin-orbite, puis perturbation Zeeman au 1er et au 2ème ordre pour les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe ternaire (20). Le moment effectif moyen $\bar{\mu}$ est calculé selon:

$$\bar{\mu} = \left[\frac{3k}{N\beta^2} \bar{\chi}_M T \right]^{1/2} \text{ où } \bar{\chi}_M \text{ est la susceptibilité molaire moyenne: } \bar{\chi}_M = \frac{1}{3}\chi_{M\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{M\perp}.$$

On aboutit à un accord satisfaisant entre $\bar{\mu}_{\text{eff}}$ théorique et expérimental, du moins au-dessus de 60 K, pour le jeu de paramètres suivants: $0.85 < K < 0.90$; $0.85 < \nu < 0.95$; $625 < \lambda < 650 \text{ cm}^{-1}$. La figure 5 représente la variation thermique de $\bar{\mu}_{\text{exp}}$ et

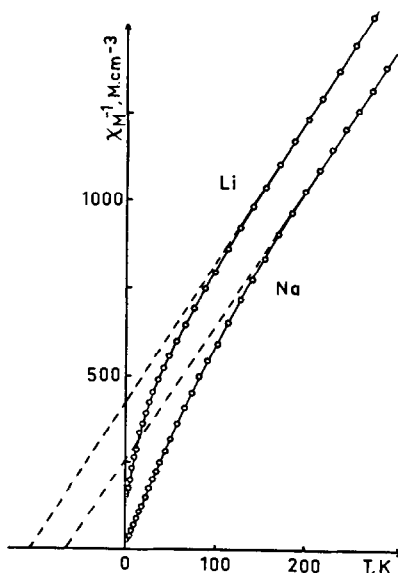


FIG. 4. Variation thermique de χ_M^{-1} pour les composés Li_2NbF_6 et Na_2NbF_6 .

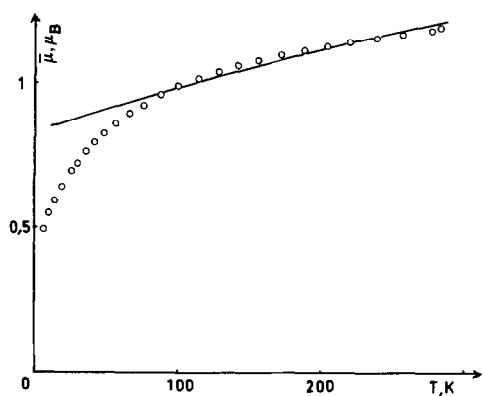


FIG. 5. Variation thermique expérimentale (○) et calculée (—) de $\bar{\mu}$ pour Li_2NbF_6 .

de $\bar{\mu}_{\text{th}}$ pour $K = 0.9$, $\nu = 0.95$, et $\lambda = 625 \text{ cm}^{-1}$. ν étant positif c'est le singulet ${}^2A_{1g}$ qui est, en symétrie D_{3d} , le fondamental; le premier terme excité 2E_g est situé à $\Delta = \nu\lambda = 594 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus. Ces résultats sont compatibles avec ceux que nous avons obtenus pour MgNbF_6 et CaNbF_6 (3). Dans ces composés, les octaèdres NbF_6 présentent par rapport à la symétrie idéale O_h une distorsion plus faible.

Il faut toutefois considérer ces résultats avec prudence, d'une part parce que les mesures ont été effectuées sur poudre et non sur monocristal, d'autre part parce que le modèle de Figgis s'appuie uniquement sur un champ cristallin statique. Dans Na_2NbF_6 le polyèdre de coordination du niobium, de symétrie ponctuelle D_{2h} , présente par rapport à la symétrie octaédrique O_h , une distorsion plus importante que celle observée dans Li_2NbF_6 . La contribution orbitale au moment magnétique total doit être donc plus réduite dans le composé du sodium. C'est ce que l'on observe effectivement.

Conclusion

La détermination des structures de Li_2NbF_6 et de Na_2NbF_6 permet de rattacher logiquement le premier composé au type

structural Li_2ZrF_6 , le second au type Na_2SnF_6 .

Pour le composé de l'étain, un réexamen critique des données structurales nous conduit à proposer une structure trirutile. Les distances niobium-fluor dans chacune des deux structures étudiées sont sensiblement supérieures à la somme des rayons ioniques: 1.98 \AA , si on utilise pour NbIV la valeur 0.68 \AA donnée par Shannon (11). Il faut de plus tenir compte du caractère partiellement covalent de la liaison niobium-fluor, dû à la charge élevée de NbIV.

Le rayon donné par Shannon n'est en fait qu'une valeur estimée, valable pour une distorsion moyenne et qui n'est pas strictement applicable aux composés fluorés.

Nous proposons donc, pour NbIV, un rayon ionique voisin de celui de ZrIV: 0.72 \AA .

La comparaison entre les structures de Li_2NbF_6 et de Na_2NbF_6 souligne l'importance des termes répulsifs M^+-M^+ dans l'agencement des octaèdres MF_6 et NbF_6 .

L'étude des propriétés magnétiques met en évidence un comportement paramagnétique de 4.2 à 293 K. Celui-ci, compatible avec les données structurales, est dû à la présence de cations NbIV au centre d'octaèdres indépendants, plus ou moins déformés par rapport à la symétrie idéale O_h . Dans le cas de Li_2NbF_6 , le modèle de Figgis conduit, au-dessus de 60 K, à une concordance correcte entre moments effectifs calculé et expérimental.

References

1. D. BIZOT, J. CHASSAING, ET A. ERB, *J. Less-Common Metals* **79**, 38 (1981).
2. J. CHASSAING, C. MONTEIL, ET D. BIZOT, *J. Solid State Chem.* **43**, 79 (1982).
3. J. CHASSAING, D. BIZOT, ET C. MONTEIL, *Rev. Chim. Min.* **20**, 757 (1983).
4. J. CHASSAING ET D. BIZOT, *J. Fluorine Chem.* **16**, 451 (1980).
5. D. E. WILLIAMS, "LCR-2: A Fortran Lattice-Constant Refinement Program," USAEC Report IS-1052, 1964.

6. G. S. SMITH ET R. L. SNYDER, *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 60 (1979).
7. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORXFLS 3, Oak Ridge National Laboratory, Report 59-4-37 (1971).
8. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
9. Y. M. KORENEV ET A. V. NOVOSELOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR-Neorgan. Mat.* **1-4**, 597 (1965).
10. R. HOPPE ET W. DAHNE, *Naturwiss.* **47**, 397 (1960).
11. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
12. C. HEBECKER, H. G. VON SCHNERING, ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **53**, 154 (1966).
13. J. PORTIER, F. MENIL, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3485 (1970).
14. J. PORTIER, A. TRESSAUD, F. MENIL, J. CLAVIERIE, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **1**, 100 (1969).
15. H. HENKEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 160 (1968).
16. C. HEBECKER ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **53**, 106 (1966).
17. V. VON WILHELM ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 193 (1974).
18. D. BABEL, *Structure and Bonding* **3**, 1 (1967).
19. B. N. FIGGIS, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 198 (1961).
20. F. E. MABBS AND D. J. MACHIN, "Magnetism and Transition Metal Complexes," Chap. 5, Chapman & Hall, London, 1973.