

## L'évolution thermique et structurale du phosphate $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ : II. Etude radiocristallographique et optique des phases $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\delta$ , $\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2\varepsilon$ et $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$

V.S. NIKOLOV ET P. PECHEV

*Institut de Chimie Générale et Inorganique de l'Académie des Sciences  
Bulgare, Sofia 1040, Bulgarie*

ET ZHANG JIN CHAO, CL. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM,  
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,  
351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received November 28, 1988; in revised form May 30, 1989

Des monocristaux représentatifs des diverses variétés allotropiques de  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  ont été préparés par une méthode de flux. L'étude des propriétés structurales et optiques permet de proposer un modèle décrivant les mécanismes des transformations de phases successives. © 1989 Academic Press, Inc.

Single crystals belonging to the various allotropic forms of  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  have been obtained by a flux method. Investigation of their structural and optical properties allows the authors to propose a model describing the successive phase transformations. © 1989 Academic Press, Inc.

### Introduction

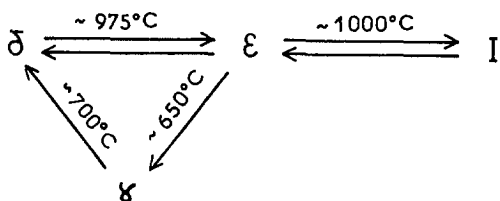
Les orthophosphates doubles de sodium et de terres rares  $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  possèdent de nombreuses variétés allotropiques. La majorité de leurs structures est cependant parfaitement connue. Lorsque  $\text{Ln} = \text{La-Er}$ , elles dérivent toutes soit du type glaserite (1, 2), soit du type  $\text{K}_2\text{SO}_4\alpha$  (3). Les groupes phosphate se substituent aux anions sulfate et les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ln}^{3+}$  se répartissent d'une manière plus ou moins ordonnée dans les sites cationiques en fonction de la température et de la taille des ions terre rare (4).

L'évolution thermique du phosphate d'euporium est particulièrement complexe.

Elle a pu être élucidée grâce à l'utilisation de  $\text{Eu}^{3+}$  comme sonde structurale locale (publication I). Le passage d'une variété allotropique à une autre peut être schématisé par le schéma 1 suivant.

Les notations sont celles utilisées à la publication I.

La phase de basse température  $\gamma$  de symétrie monoclinique est isotype de la forme de basse température du composé voisin  $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ . L'ordre cationique  $\text{Na}^+ - \text{Eu}^{3+}$  dans le sous-réseau des files B est 2–1 suivant la nomenclature de la publication I. Par élévation de température apparaissent successivement les variétés allotropiques  $\delta$  et  $\varepsilon$  de symétrie orthorhombique, comportant le même spectre de diffraction X sur



SCHEME 1

poudre, mais se différenciant uniquement par le spectre d'émission de l'euporium, en particulier par le nombre de raies caractérisant la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ .

Il était donc important de préciser la nature des différences structurales entre ces deux phases par une étude complémentaire effectuée sur des échantillons monocristallins.

L'élaboration de ces monocristaux, en raison du schéma d'évolution thermique que nous avons décrit, exigeait l'utilisation d'une méthode de flux.

La phase  $\delta$  a pu être facilement isolée. En revanche, du fait de la rapidité de la transformation  $\epsilon \rightarrow \delta$  des cristaux représentatifs de la phase  $\epsilon$  n'ont pu être obtenus que lorsque le phosphate contenait une petite quantité de calcium. Enfin une étude complémentaire a été effectuée sur un cristal de composition  $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$  dont le spectre d'émission pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  se présentait sous forme d'une bande remarquablement large pour un matériau cristallisé.

### Elaboration des monocristaux

Les cristaux ont été préparés en choisissant un flux qui permet la cristallisation au-dessous de la température d'apparition de la phase de haute température I. Il était constitué par un mélange eutectique  $\text{NaF}-\text{NaCl}$ , à savoir 66 mol% de  $\text{NaCl}$  et 34 mol% de  $\text{NaF}$ .

Le phosphate de même composition que le cristal désiré et le flux étaient mélangés

dans les proportions de 1 à 10. Les mélanges introduits dans un creuset de platine étaient fondus pendant 24 hr à une température comprise entre 700 et 750°C. Après un refroidissement effectué jusqu'à 680°C pendant une période de 48 hr la température était ramenée lentement à l'ambiante en 24 hr. Les cristaux étaient séparés du flux par lavage à l'eau distillée.

### Etude radiocristallographique

Les spectres de poudre obtenus à partir des cristaux broyés étaient rigoureusement identiques à ceux des échantillons préparés par réaction en phase solide.

#### Phase $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\delta$

Les cristaux sont de symétrie orthorhombique. La maille possède les paramètres suivants:

$$\begin{aligned} a &= 15,87 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 13,91 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 18,40 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont voisines de celles annoncées antérieurement (6). La valeur de la masse volumique mesurée ( $\rho_{\text{exp.}} = 3,95 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ ) est en accord avec l'existence de 24 groupements formulaires par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 4,03 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Les groupes d'espace compatibles avec les règles d'extinction observées à partir des clichés de Weissenberg sont  $Pbc2_1$  et  $Pbcm$ .

Sur 3257 réflexions indépendantes mesurées sur diffractomètre automatique, 132 taches d'intensité très faible sont en fait incompatibles avec ces groupes d'espace  $Pbc2_1$  et  $Pbcm$ . Le nombre se réduit à 12 si on considère le groupe d'espace moins symétrique  $Pb2_1m$ .

Dans l'hypothèse des groupes  $Pbc2_1$  et  $Pbcm$  les ions  $\text{Eu}^{3+}$  occuperaient 6 positions à quatre équivalents dans le premier cas ou, dans le deuxième cas, au plus 6 po-

sitions à quatre équivalents et au moins 3 positions à huit équivalents. Dans l'hypothèse du groupe  $Pb2_1m$ , les ions  $Eu^{3+}$  pourraient occuper 3 positions générales à quatre équivalents et 6 positions particulières à deux équivalents soit 9 sites indépendants.

#### Phase $Na_{2,95}Ca_{0,10}Eu_{0,95}(PO_4)_2$

Les cristaux sont de symétrie orthorhombique. La maille possède les paramètres suivants:

$$\begin{aligned} a &= 15,95 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 14,03 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 18,44 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La valeur de la masse volumique mesurée ( $\rho_{exp.} = 3,90 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ ) implique l'existence de 24 groupements formulaires par maille ( $\rho_{calc.} = 3,92 \text{ g cm}^{-3}$ ). Les règles d'extinction observées à partir des clichés de Weissenberg conduisent à envisager, comme pour  $Na_3Eu(PO_4)_2$ , les groupes  $Pbc2_1$  et  $Pbcm$  avec les mêmes hypothèses concernant le nombre de sites différents occupés par  $Eu^{3+}$ .

#### Phase $Na_{2,80}Sr_{0,40}Eu_{0,80}(PO_4)_2$

Les cristaux ont également une symétrie orthorhombique. Les paramètres de la maille sont respectivement:

$$\begin{aligned} a &= 15,84 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 7,03 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 18,51 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse volumique mesurée ( $\rho_{exp.} = 3,86 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ ) implique l'existence de 12 groupements formulaires par maille ( $\rho_{calc.} = 3,97 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Les extinctions systématiques  $l = 2n + 1$  sur les plans  $(h0l)$  et  $h + k = 2n + 1$  sur les plans  $(hk0)$  sont compatibles avec les groupes d'espace  $P2_1cn$  non centrosymétrique et  $Pmcn$  centrosymétrique. Le résultat d'un test statistique permet de trancher en

faveur du premier, qui implique pour  $Eu^{3+}$  l'existence de 3 positions générales à quatre équivalents.

Des tentatives de détermination structurale complète ont été effectuées sur les trois familles de cristaux. Seuls les cations peuvent être localisés. Leurs positions relatives varient peu d'un cristal à l'autre. Leur distribution correspond à un ordre 2-2 dans le sous-réseau des files B dans la direction  $[210]$  de la maille hexagonale équivalente.

En revanche la localisation des oxygènes s'avère difficile, les densités électroniques ne présentant pas toujours de maxima bien définis.

Il était permis de penser que des spectres de luminescence permettraient de distinguer les différentes phases sur le plan structural.

#### Etude spectroscopique: Utilisation de $Eu^{3+}$ comme sonde structurale luminescente

La figure 1 représente le schéma des niveaux de plus basse énergie de l'ion  $Eu^{3+}$ . Elle permet d'expliquer les deux types de techniques utilisées:

—(i) Les spectres d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$  ont été enregistrés sous excitation continue en bande large par une lampe au xénon vers 380 nm. Les divers types d'ions  $Eu^{3+}$  étaient alors excités simultanément. La répartition spectrale de l'émission était

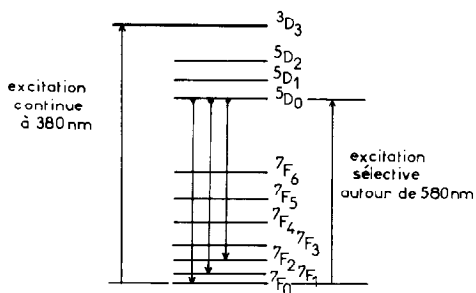


FIG. 1. Niveaux de plus basse énergie de l'ion  $Eu^{3+}$ .

enregistrée à l'aide d'un monochromateur JOBIN-YVON HRS avec une résolution de l'ordre de 0,1 nm ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ).

—(ii) Les spectres d'excitation  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  pour diverses longueurs d'onde de l'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ont été obtenus grâce à un laser à colorant accordable utilisant comme pompe optique un laser à azote. Avec cette technique les différents types d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  étaient excités les uns après les autres par un balayage de la zone spectrale entre 578 et 581 nm. La résolution des spectres d'excitation était alors de 0,05 nm ( $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ ). L'intensité émise était mesurée à longueur d'onde fixe à l'aide d'un monochromateur travaillant à fentes très larges (résolution de l'ordre de 1 nm).

Les spectres d'émission sous excitation continue sont représentés sur les figures 2, 3 et 4. Les spectres d'excitation  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  reproduits sur la figure 2 ont été enregistrés pour diverses valeurs de la longueur d'onde d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  repérées par des flèches sur les figures 2, 3 et 4. Quelle que soit la longueur d'onde d'émission, ces spectres d'excitation restent inchangés. Dans ces matériaux qui sont riches en europium et où les sites occupés par les ions terre rare sont très voisins, les transferts d'énergie entre  $\text{Eu}^{3+}$  sont rapides et aisés. Ainsi des tentatives de modification de la

répartition spectrale de l'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  par changement de la longueur d'onde d'excitation sélective sont elles restées sans effet.

Que ce soit en excitation ou en émission, les raies relatives aux transitions entre les niveaux  ${}^5D_0$  et  ${}^7F_0$  sont très fines pour  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ , un peu plus larges pour le composé contenant du calcium et nettement plus larges pour celui qui contient du strontium. Cet élargissement résulte bien entendu du désordre provoqué par l'introduction d'ions alcalino-terreux et/ou de l'existence de deux ou plusieurs sites de symétries voisines pour les ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le spectre de  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  est caractérisé par 8 raies  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , résultat qui est en bon accord avec le choix du groupe spatial  $Pb2_1m$  qui prévoit 9 positions indépendantes pour  $\text{Eu}^{3+}$ . Deux des 9 sites possèdent certainement un environnement quasi-identique.

Le spectre de la phase  $\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2$  met en évidence trois transitions entre les niveaux  ${}^5D_0$  et  ${}^7F_0$ , qui sont d'ailleurs mieux séparées dans le spectre d'excitation. Ce résultat est en accord avec le groupe  $Pbcm$ .

Dans le cas du phosphate  $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$ , le groupe d'espace  $P2_1cn$  prévoit trois groupes de sites différents pour  $\text{Eu}^{3+}$ . Le spectre d'excitation semble ef-

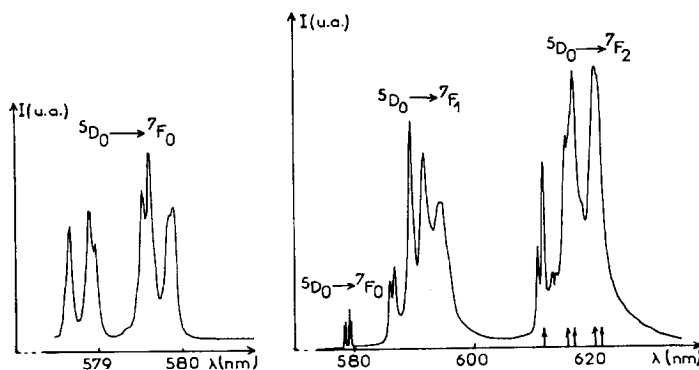


FIG. 2. Spectre d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  à  $T = 80 \text{ K}$  pour des monocristaux de la phase  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  sous excitation continue à 380 nm.

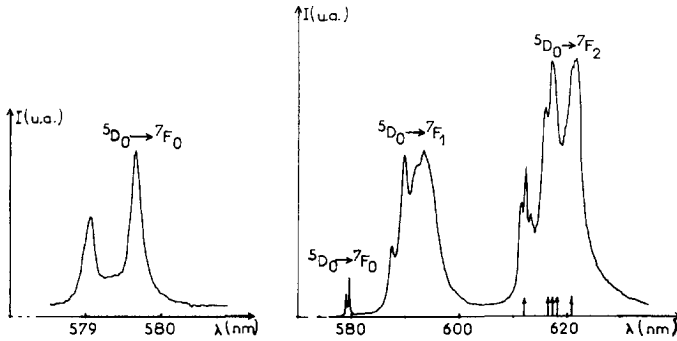


FIG. 3. Spectre d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  à  $T = 80$  K pour des monocristaux de la phase  $\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2$  sous excitation continue à 380 nm.

fectivement pouvoir être décomposé en trois bandes très larges.

### Discussion

*Relation entre étude radiocristallographique et investigation à l'aide de sondes structurales locales.* Cette étude illustre la complémentarité des techniques radiocristallographique et optique dans l'analyse structurale de ces phosphates.

La première donne une description exacte de la distribution des cations dans la maille, mais trouve sa limite dans la définition précise des positions des oxygènes. En revanche les spectres d'émission et d'excitation de l'euporium qui sont parfaitement

symétriques se révèlent être très sensibles à une modification très faible du sous-réseau anionique. L'information ainsi obtenue est locale. Toute modification de l'environnement de  $\text{Eu}^{3+}$  se traduit soit par un élargissement des raies s'il est provoqué uniquement par une modification de la distribution des seconds voisins au site de l'euporium (5–8) soit par l'apparition ou la disparition de nouvelles raies. Celles-ci se situent à une énergie très voisine si la géométrie du polyèdre de coordination de la terre rare et la distance moyenne  $\text{Eu}-\text{O}$  varient peu. Les deux phénomènes peuvent être observés simultanément, ce qui peut engendrer des situations très proches de celles rencontrées dans les verres: les bandes

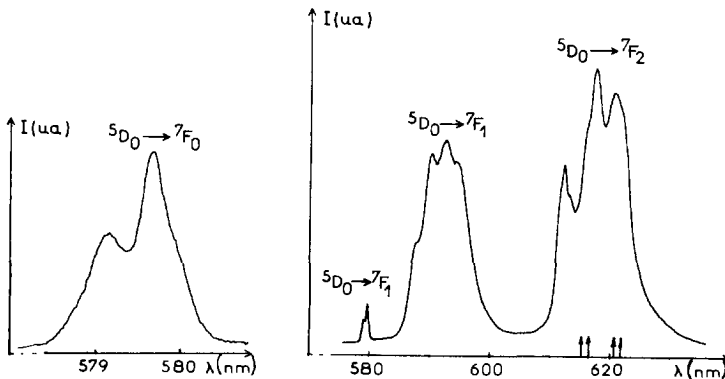


FIG. 4. Spectre d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  à  $T = 80$  K pour des monocristaux de la phase  $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$  sous excitation continue à 380 nm.

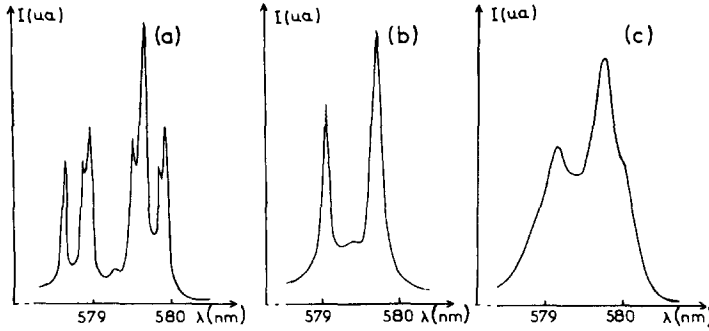


FIG. 5. Spectre d'excitation  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$  pour l'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  à  $T = 80 \text{ K}$  dans les monocristaux de: (a)  $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\delta$ , (b)  $\text{Na}_{2,95}\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,95}(\text{PO}_4)_2\epsilon$ , (c)  $\text{Na}_{2,80}\text{Sr}_{0,40}\text{Eu}_{0,80}(\text{PO}_4)_2$ .

d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  y sont très larges et correspondent à l'enveloppe de raies représentant une distribution des sites individuels de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Cette analyse entraîne une conséquence importante qui permet de coupler les informations tirées des techniques radiocristallographiques et optiques: le nombre de sites prévu par les groupes spatiaux sera supérieur ou égal au nombre de raies plus ou moins larges de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  correspondant à l'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ .

*Transformations structurales dans les phases dérivées de  $\text{K}_2\text{SO}_4\alpha$ .* L'incertitude sur les positions anioniques a déjà été relevée dans de nombreuses phases dérivées de la structure  $\text{K}_2\text{SO}_4\alpha$ . C'est le cas par exemple des orthosilicates  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  dont les évolutions thermiques ont été très largement décrites en raison de leur importance dans l'industrie des ciments (9-14).

Les études les plus récentes se sont focalisées sur la transformation  $\beta$  (monoclinique  $P2_1/n$ )  $\rightarrow \alpha'$  (orthorhombique  $Pmnb$ ) de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (11). A première vue la structure de la phase orthorhombique peut être considérée comme un simple réarrangement des positions atomiques de la phase monoclinique. En fait, comme l'ont montré Catti *et al.*, la réalité est plus complexe (9, 10).

La figure 6 donne une projection de la structure de la variété  $\alpha'$  de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  sur le

plan (010). Les files A et B perpendiculaires au plan de la figure sont constituées respectivement d'une alternance de groupements  $\text{SiO}_4$  et d'atomes de strontium ou uniquement d'atomes de strontium. La structure de la phase orthorhombique est décrite par un modèle désordonné. Chaque position atomique située en principe sur le plan miroir  $m$  (100) éclate en deux avec un taux d'occupation égal à 0,50. Toutefois, les silicium n'est pas considéré comme atteint par cet éclatement. La structure ap-

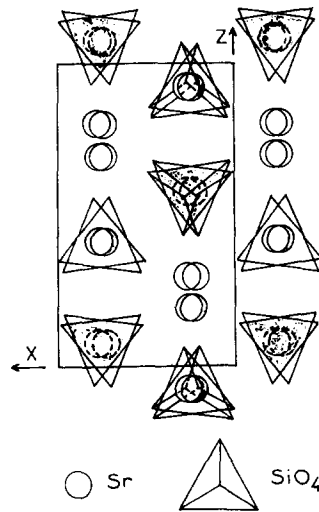


FIG. 6. Projection de la structure de la variété  $\alpha'$  de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  sur le plan (010) d'après (9).

parente de symétrie orthorhombique obéit apparemment à la symétrie  $Pmnb$ , mais est en fait la moyenne dans l'espace ou dans le temps de deux structures de symétrie monoclinique ( $P2_1/n$ ) liées l'une à l'autre par le miroir  $m$ .

Aucune hypothèse ne peut être proposée quant à la nature statique ou dynamique de ce désordre. Un modèle statique implique que le cristal soit constitué de micro domaines monocliniques avec leurs deux orientations possibles (fig. 7). Dans le modèle dynamique les atomes d'oxygène sautent continuellement entre deux puits de potentiel. Récemment il a été montré que cette transformation  $Sr_2SiO_4\beta \rightarrow Sr_2SiO_4\alpha'$  s'effectuait via une structure incommensurable ( $P2_1n \rightleftharpoons$  structure incommensurable  $\rightleftharpoons Pmnb$ ) qui était liée à une modulation des distances Sr-O le long des chaînes B (12). Cette modulation découlerait d'un basculement graduel des groupements  $SiO_4$  entre deux positions extrêmes.

#### Le cas de $Na_3Eu(PO_4)_2$

Le phosphate  $Na_3Eu(PO_4)_2$  comporte quatre variétés allotropiques (partie I, fig. 13).

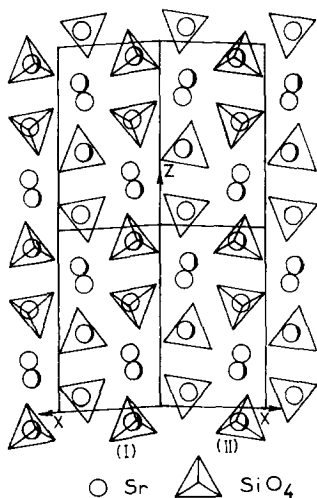


FIG. 7. Modèle statique de la structure  $Sr_2SiO_4\beta$  d'après (10).

A basse température la phase monoclinique  $\gamma$  comporte trois sites pour  $Eu^{3+}$  et un ordre 2-1 entre  $Na^+$  et  $Eu^{3+}$  dans le sous-réseau des files B. La transition  $\gamma \rightarrow \delta$  qui est irréversible implique à la fois une augmentation du désordre cationique (l'ordre devient 2-2) et un accroissement du nombre de sites pour  $Eu^{3+}$ .

La transformation  $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$  ne change pas l'ordre cationique mais entraîne une diminution du nombre de sites pour  $Eu^{3+}$  qui semble devenir égal à celui rencontré dans la phase  $\gamma$  (à savoir 3). Enfin la transformation  $\varepsilon \rightarrow I$  est marquée par un désordre d'orientation des groupements tétraédriques analogue à celui a été mis en évidence pour  $K_2SO_4$ .

De cette description, il apparaît que ces évolutions sont régies par l'ordre cationique, une facilité croissante avec la température des réorientations des groupements  $PO_4$  et l'interaction entre ces deux paramètres.

L'ordre cationique dans la phase  $\gamma$  implique un nombre défini de sites possibles pour les groupements  $PO_4$  isolés les uns des autres par des barrières de potentiel. Lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  ces barrières tendent à s'abaisser et les sites possibles pour les groupements phosphate ne sont plus que faiblement séparés énergétiquement. La variation du nombre de raies  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  de  $Eu^{3+}$  en fonction de la température caractérise la facilité relative grande de basculement des groupements  $PO_4$  d'un site à l'autre (fig. 12 de la partie I).

Il y a donc un certain parallélisme entre les transformations  $\beta \rightarrow \alpha'$  de  $Sr_2SiO_4$  et  $\gamma \rightarrow \delta$  de  $Na_3Eu(PO_4)_2$ . La structure de cette dernière phase peut être considérée comme "désordonnée" quant à la position des oxygènes dans la maille.

La transformation  $\beta \rightarrow \alpha'$  dans le cas du silicate de strontium est réversible à l'inverse de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  du phosphate d'euprimum. Cela prouve l'incompatibilité d'une distribution des

groupements  $\text{PO}_4$  dans des sites énergétiquement peu différents avec la carte des potentiels négatifs créés par l'ordre cationique 2-1 entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Eu}^{3+}$ .

La phase  $\varepsilon$  qui apparaît à une température trop élevée pour que l'ordre cationique 2-1 soit conservé, peut être stabilisée par trempe à température ambiante grâce à une modification de la distribution énergétique des sites des groupements  $\text{PO}_4$ . Celle-ci peut provenir soit d'une création de lacunes dans le réseau des cations, soit de l'introduction de  $\text{Ca}^{2+}$ , soit encore du remplacement de  $\text{Eu}^{3+}$  par  $\text{Gd}^{3+}$ .

## References

1. B. GOSSNER, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. A* **57**, 89 (1928).
2. H. F. FISCHMEISTER, *Monatsh. Chem.* **93**, 420 (1962).
3. H. ARNOLD, W. KURTZ, A. RICHTER-ZINNIUS, ET J. BETHKE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 1643 (1981).
4. M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **35**, 318 (1980).
5. C. PARENT, Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1980).
6. M. MESNAOUI, M. MAZAZ, ZHANG JIN CHAO, C. PARENT, R. OLAZCUAGA, C. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Minér.* **24**(3), 338 (1987).
7. M. BEN AMARA, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.* **46**, 321 (1983).
8. M. BEN AMARA, C. PARENT, M. VLASSE, G. LE FLEM, E. ANTIC FIDANCEV, B. PIRIOU, ET P. CARO, *J. Less-Common Met.* **93**, 425 (1983).
9. M. CATTI, G. GAZZONI, G. IVALDI, ET G. ZANINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, 674 (1983).
10. M. CATTI ET G. GAZZONI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, 679 (1983).
11. J. BARBIER ET B. G. HYDE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 383 (1985).
12. L. STENBERG, J. R. SELLAR, ET B. G. HYDE, *Nature (London)* **320**, 428 (1986).
13. M. CATTI, G. GAZZONI, AND G. IVALDI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **40**, 537 (1984).
14. M. CATTI, G. GAZZONI, AND G. IVALDI, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 29 (1983).