



**HAL**  
open science

## Structure cristalline de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F

Jean Galy, Sten Andersson

► **To cite this version:**

Jean Galy, Sten Andersson. Structure cristalline de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F. Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1968, 24, pp.1027-1031. 10.1107/S0567740868003651 . hal-00122776

**HAL Id: hal-00122776**

**<https://hal.science/hal-00122776>**

Submitted on 13 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Structure Cristalline de $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$

PAR J. GALY\*

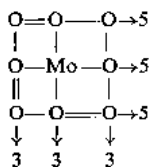
*Institute of Inorganic Chemistry, Stockholm, Suède*

ET STEN ANDERSSON

*Research Institute of National Defence, Department 4, Stockholm, Suède*

(Reçu le 4 novembre 1967)

$\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  crystallizes in the monoclinic system with lattice parameters  $a=22.29$ ,  $b=3.831$ ,  $c=20.27$  Å,  $\beta=114^\circ$ . The space group is  $C2$ . The original structure, refined by least-squares methods, contains  $\text{ReO}_3$ -type blocks of Nb-O octahedra,  $3 \times 5$  and infinite along  $b$ . The blocks are joined by sharing edges and with tetrahedrally coordinated Mo atoms at the junctions of every four blocks.  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  can be represented by the structural formula:



Les systèmes binaires  $\text{MoO}_3\text{-NbO}_2\text{F}$ ,  $\text{NbO}_2\text{F-Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ont fait l'objet d'études approfondies. Si le système  $\text{MoO}_3\text{-NbO}_2\text{F}$  ne révèle la présence d'aucune phase nouvelle, les deux autres systèmes sont par contre beaucoup plus riches.

Le système  $\text{NbO}_2\text{F-Nb}_2\text{O}_5$  comporte quatre composés originaux  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ ,  $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ ,  $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$  et

$\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ , dont la préparation et l'étude structurale sont dues à Andersson et Åström (Andersson, 1964, 1965a; Andersson & Åström, 1964; Åström, 1966).

Dans le système  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  deux phases ont été mises en évidence et leurs caractères cristallographiques précisés: l'une  $\text{Mo}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ , de symétrie quadratique, est isotype de  $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ , l'autre  $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ , monoclinique, est isotype de  $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ ; ces composés du tungstène ont été préparés et étudiés par Roth & Wadsley (1965).

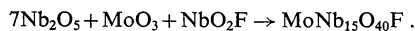
\* Adresse permanente: Service de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences, 33-Talence, France.

Dans le diagramme de phase illustré par la Fig. 1, seules les phases précisées sur le plan structural ont été représentées. Les systèmes MoO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NbO<sub>2</sub>F contiennent d'autres phases originales qui toutefois ne sont pas reportées ici.

L'étude du système ternaire MoO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NbO<sub>2</sub>F s'avérait extrêmement prometteuse du fait du grand nombre de combinaisons susceptibles d'être envisagées. Nous avons alors tenté de préparer le composé MoNb<sub>16</sub>O<sub>42</sub>F<sub>2</sub> pensant obtenir la structure quadratique de W<sub>3</sub>Nb<sub>14</sub>O<sub>44</sub>; W<sub>3</sub>Nb<sub>14</sub>O<sub>44</sub> appartient à la série B<sub>nm+1</sub>O<sub>3nm-(n+m)+4</sub> (avec m=n=4) de Roth & Wadsley (les deux variables m et n représentent le nombre d'octaédres respectivement sur la largeur et la longueur des blocs de type ReO<sub>3</sub> constituant ces structures). L'étude radiocristallographique des cristaux isolés après fusion du mélange de composition MoNb<sub>16</sub>O<sub>42</sub>F<sub>2</sub> révélait en fait une symétrie monoclinique; la détermination de la structure a permis de préciser la formule de ces cristaux, MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F, qui correspond à un oxyfluorure double entièrement nouveau. Cet oxyfluorure MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F se replace dans la série B<sub>nm+1</sub>O<sub>3nm-(n+m)+4</sub> pour les valeurs: m=3 et n=5.

#### Préparation et caractérisation

L'oxyfluorure double MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F a été obtenu pur par synthèse directe à 1000°C en tube scellé de platine de quantités stoechiométriques d'oxydes de niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de molybdène MoO<sub>3</sub> et d'oxyfluorure de niobium NbO<sub>2</sub>F suivant l'équation de réaction:



La réaction complète au bout de 12 heures de chauffe, donne un matériau homogène, blanc, bien cristallisé. Le spectre de poudre réalisé à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg pour la radiation Cu K $\alpha$  et calibré intérieurement avec du chlorure de potassium est donné au Tableau 1.

Tableau 1. Spectre de poudre de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F (Cu K $\alpha$ )

I <sub>obs</sub>	sin <sup>2</sup> $\theta_{\text{obs}}$	sin <sup>2</sup> $\theta_{\text{calc}}$	h	k	l
vw	0,00176	0,00173	0	0	1
w	0,00484	0,00489	2	0	$\bar{1}$
vw	0,00683	0,00692	0	0	2
vw	0,00740	0,00752	2	0	$\bar{2}$
vw	0,01782	0,01776	2	0	2
vw	0,01948	0,01957	4	0	$\bar{2}$
m	0,02301	0,02311	4	0	$\bar{3}$
w	0,02898	0,02897	2	0	3
st	0,04184	0,04186	1	1	0
st	0,04221	0,04231	1	1	$\bar{1}$
ust	0,04389	{ 0,04364	2	0	4
		{ 0,04405	6	0	$\bar{3}$
w	0,04464	{ 0,04487	1	1	1
ust	0,04846	{ 0,04847	6	0	$\bar{4}$
vw	0,05119	{ 0,05134	1	1	2
		{ 0,05254	3	1	$\bar{2}$
m	0,05246	{ 0,05264	2	0	$\bar{6}$

Tous les cristaux étudiés sont invariablement maclés comme le révèlent les clichés de Weissenberg. Cependant après avoir séparé les réseaux réciproques, qui s'interpénétraient, il a été possible de déterminer une maille monoclinique.

Les paramètres donnés au Tableau 2 avec les autres constantes cristallographiques permettent d'indexer parfaitement le spectre de poudre.

Tableau 2. Données cristallographiques de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F

Symétrie:	monoclinique
Paramètres:	a = 22,29 ± 0,01 Å
	b = 3,831 ± 0,002
	c = 20,27 ± 0,01
	$\beta$ = 114,00 ± 0,05°
Groupe spatial	C2, Cm ou C2/m
D <sub>m</sub>	4,48
D <sub>z</sub>	4,51
Z	2

Une seule règle d'extinctions systématiques a été relevée: h+k=2n+1 pour hkl, correspondant aux groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m.

#### Détermination de la structure

Les données cristallographiques pour la détermination de la structure ont été collectées à partir d'un cristal de dimensions 0,03 mm × 0,02 mm à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement utilisé: K $\alpha$  du cuivre).

La mesure des intensités a été faite visuellement par comparaison des taches de diffraction avec celles d'une échelle photographique préalablement étalonnée. Seule la correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Les facteurs de diffusion atomique pour Nb<sup>5+</sup> sont ceux déterminés par Thomas & Umeda (1957) et pour

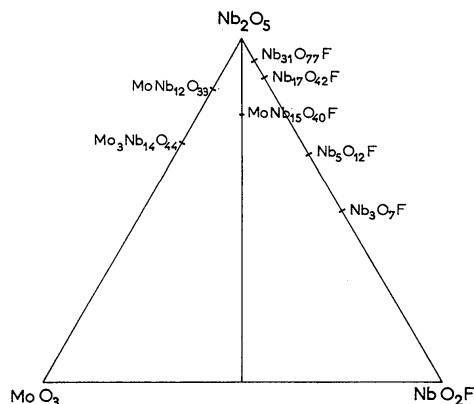


Fig. 1. Représentation géométrique du système MoO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NbO<sub>2</sub>F.

O<sup>2-</sup> ceux déterminés par Suzuki (1960); en raison des faibles différences existant entre leurs facteurs de diffusion, l'atome de molybdène a été traité comme un atome de niobium et l'atome de fluor comme un atome d'oxygène.

Les calculs ont été réalisés sur IBM 7090.

Une sous-maille simple orthorhombique présentant de grandes analogies avec la structure de type ReO<sub>3</sub> a été reconnue dans le réseau réciproque; les relations vectorielles entre la vraie maille et la sous-maille ont été établies:

$$a = 5a_{\text{ReO}_3} + 2c_{\text{ReO}_3}$$

$$b = b_{\text{ReO}_3}$$

$$c = -3,5a_{\text{ReO}_3} + 3,5c_{\text{ReO}_3}$$

A partir de ces relations une structure idéalisée a été obtenue à l'aide de méthodes précédemment développées par Andersson & Wadsley (1962). Cette structure idéalisée présente quelques similitudes avec celle de WNb<sub>12</sub>O<sub>33</sub>; cette dernière est en effet constituée de blocs de type ReO<sub>3</sub> de 3 × 4 octaèdres de côtés, et la structure qui en dérive en prenant des blocs de 3 × 5 octaèdres de côtés correspond à la composition MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F. Des distorsions calculées à partir de WNb<sub>12</sub>O<sub>33</sub> ont été introduites dans la structure idéalisée de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F. Le groupe spatial C2 a été choisi.

Un premier calcul révèle un bon accord entre les 215 facteurs de structure observés et calculés dans les plans *h0l* et *h1l*. Ceci confirme le choix du groupe spatial C2. Une série de cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés a permis d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur *R* = 0,13.

Les coordonnées réduites des divers atomes sont rassemblées au Tableau 3, les distances interatomiques métal-oxygène au Tableau 4 et la comparaison entre facteurs de structure observés et calculés au Tableau 5.

La projection de la structure suivant l'axe *Oy* est représentée à la Fig. 2.

Tableau 3. Coordonnées réduites des atomes

Groupe spatial C2				
	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mo	2( <i>a</i> )	0	0,250	0
Nb(1)	2( <i>b</i> )	$\frac{1}{2}$	0,000	$\frac{1}{2}$
Nb(2)	4( <i>c</i> )	0,3696	0,000	0,5749
Nb(3)	4( <i>c</i> )	0,2371	0,000	0,3880
Nb(4)	4( <i>c</i> )	0,3566	0,000	0,2940
Nb(5)	4( <i>c</i> )	0,5023	0,000	0,2376
Nb(6)	4( <i>c</i> )	0,0943	0,000	0,1804
Nb(7)	4( <i>c</i> )	0,2326	0,000	0,1169
Nb(8)	4( <i>c</i> )	0,3574	0,000	0,0286
F	2( <i>b</i> )	$\frac{1}{2}$	0,500	$\frac{1}{2}$
O(1)	4( <i>c</i> )	0,292	0,000	0,603
O(2)	4( <i>c</i> )	0,442	0,000	0,552
O(3)	4( <i>c</i> )	0,293	0,000	0,469
O(4)	4( <i>c</i> )	0,441	0,000	0,397
O(5)	4( <i>c</i> )	0,563	0,000	0,330
O(6)	4( <i>c</i> )	0,149	0,000	0,422
O(7)	4( <i>c</i> )	0,292	0,000	0,335
O(8)	4( <i>c</i> )	0,361	0,500	0,305
O(9)	4( <i>c</i> )	0,434	0,000	0,273

Table 3 (suite)

	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(10)	4( <i>c</i> )	0,571	0,000	0,196
O(11)	4( <i>c</i> )	0,165	0,000	0,289
O(12)	4( <i>c</i> )	0,295	0,000	0,206
O(13)	4( <i>c</i> )	0,438	0,000	0,139
O(14)	4( <i>c</i> )	0,035	0,000	0,209
O(15)	4( <i>c</i> )	0,165	0,000	0,145
O(16)	4( <i>c</i> )	0,299	0,000	0,071
O(17)	4( <i>c</i> )	0,065	0,500	0,011
O(18)	4( <i>c</i> )	0,035	0,000	0,073
O(19)	4( <i>c</i> )	0,156	0,000	0,011
O(20)	4( <i>c</i> )	0,199	0,500	0,067

Tableau 4. Distances interatomiques

(erreur ± 0,15 Å) en Å

		Moyenne
2 Nb(1)-O(2)	1,97	1,95
2 Nb(1)-O(4)	1,96	
2 Nb(1)-F	1,92	
Nb(2)-O(1)	2,03	2,00
Nb(2)-O(2)	1,85	
Nb(2)-O(3)	2,13	
Nb(2)-O(5)	1,90	
2 Nb(2)-O(6)	2,04	
Nb(3)-O(3)	1,61	2,00
Nb(3)-O(6)	2,33	
Nb(3)-O(7)	1,93	
Nb(3)-O(11)	2,00	
2 Nb(3)-O(1)	2,08	
Nb(4)-O(4)	2,17	1,94
Nb(4)-O(7)	1,93	
Nb(4)-O(9)	1,94	
Nb(4)-O(12)	1,75	
2 Nb(4)-O(8)	1,93	
Nb(5)-O(5)	1,81	2,00
Nb(5)-O(9)	1,93	
Nb(5)-O(10)	2,03	
Nb(5)-O(13)	1,93	
2 Nb(5)-O(14)	2,16	
Nb(6)-O(11)	2,12	1,96
Nb(6)-O(14)	1,65	
Nb(6)-O(15)	1,98	
Nb(6)-O(18)	2,04	
2 Nb(6)-O(10)	1,99	
Nb(7)-O(12)	1,78	2,01
Nb(7)-O(15)	1,82	
Nb(7)-O(16)	2,04	
Nb(7)-O(19)	2,13	
2 Nb(7)-O(20)	2,15	
Nb(8)-O(13)	2,23	2,05
Nb(8)-O(16)	1,83	
Nb(8)-O(17)	2,03	
Nb(8)-O(20)	1,93	
2 Nb(8)-O(19)	2,15	
2 Mo-O(17)	1,67	
2 Mo-O(18)	1,67	

Description

La structure de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F schématisée par la Fig. 2 est constituée de blocs de type ReO<sub>3</sub> de 3 × 5 × ∞ octaèdres de côtés. Ces blocs sont reliés aux blocs similaires

des différents niveaux par l'intermédiaire d'arêtes communes le long de l'axe  $Oy$ ; à la jonction de chaque groupe de quatre blocs se trouve un site tétraédrique. Ces blocs possèdent un centre de symétrie; l'octaèdre central est constitué par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de fluor entourant un atome de niobium.

L'atome de molybdène Mo a été placé dans le site tétraédrique.

### Discussion

La valeur moyenne des distances interatomiques Nb-O dans  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$ , soit 1,99 Å, est comparable aux

Tableau 5. Comparaison des facteurs de structures observés et calculés

0,0,L	8,0,L	-1 2169 2229	9 1499 1965	1 1092 1130	0 6670 6900
3 558 683	-13 2713 1444	0 5429 4564	15 3403 2359	5 2144 1977	-1 876 883
4 375 1286	-12 714 367	16,0,L	3,1,L	10 1505 1648	12 1860 1398
5 2289 2381	-11 6356 5220			11 2196 2421	17,1,L
10 3888 3243	-10 2488 2591	-25 944 1217	-23 1565 1590	9,1,L	-22 2677 3637
11 1574 1067	-9 1219 618	-22 1292 1415	-22 2523 2124		-17 1802 1910
13 1124 397	-7 793 893	-12 1486 1672	-21 1105 1584		-12 4348 3775
15 1740 1534	-5 2190 2383	-11 4812 5367	-20 1199 1516	-12 3072 2901	-11 2202 1303
16 1264 1504	-1 2185 3066	-7 1145 392	-18 1292 640	-11 1715 1961	4 1814 2641
20 808 607	0 5038 4985	-1 3769 3325	-9 1066 1027	-9 1497 843	
	1 1562 1227	4 3248 2722	-8 1890 1874	-7 874 859	19,1,L
	3 1214 1102		-7 3400 3922		
2,0,L	4 2788 2008	18,0,L	-6 678 880	-6 1038 1894	
-12 4271 4383	10 1211 749		-2 3990 3817	-1 2059 1984	-19 1601 1730
-10 890 941	11 1248 810	-23 2249 2594	3 5487 5128	2 933 559	-18 2371 2648
-7 2265 1983	15 3417 3710	-21 1311 1607	7 885 1342	4 4678 5255	-13 1832 2350
-4 1621 2322		-18 1566 1509	8 4410 4538	16 1484 2313	-8 3170 3670
-2 655 627	10,0,L	-12 1261 1333	9 1017 508	16 1457 1001	
2 1002 1373		-9 1514 1721	17 883 862		21,1,L
3 3529 3836	-23 1037 1149	-8 2753 3292	18 2210 2189		
4 7383 9950	-17 1255 1816	-7 2299 2241	20 959 670		-20 952 683
5 1898 1909	-12 3594 3361			-23 1718 1333	-15 3426 3437
9 2765 2804	-7 7543 7975	20,0,L	5,1,L	-18 1835 2250	-14 1747 1705
14 2997 2544	3 4044 5399			-13 1170 1717	-10 1279 1204
	4 3247 3304	-19 3536 3608	-24 1563 1149	-9 1015 1590	-4 2694 3357
4,0,L	5 1563 510		-19 3613 3065	-8 7376 6997	
-13 3270 3090	6 1110 1217	22,0,L	-8 812 1151	-7 5927 5061	23,1,L
-8 6171 5129	14 1180 718		-7 1070 890	-6 1766 2414	
-3 3508 3765		-16 2135 1750	-6 1115 1147	-2 946 1562	-16 1491 1491
2 1100 389	12,0,L	-15 4009 4482	-5 1613 2150	3 2319 2201	-11 3236 3189
7 7387 7319		0 3231 2607	-4 4079 5121	8 2216 1426	-1 2472 2022
8 5397 6350	-19 3478 3210	24,0,L	-3 4760 4922	-2 1232 1631	0 1742 1213
9 1862 1767	-17 1265 1230		1 646 1067		25,1,L
13 1950 1632	-13 1663 1396	-17 972 1137	2 1692 2030	-24 838 1052	
	-8 4644 5486	-16 720 153	6 1117 1072	-19 3239 2896	-12 1873 1812
6,0,L	-7 1898 2300	-12 3378 3091	7 5078 5995	-18 1299 984	-7 2472 2762
-25 451 229	-5 1737 1674	-11 3415 2438	8 1035 1270	-9 1847 1943	
-14 4973 4666	-4 2880 3144		9 1551 1745	-4 6527 6716	27,1,L
-9 2334 2250	-3 3678 3721	1,1,L	12 1255 1070	7 1833 1093	
-5 1123 1174	2 1649 1899		21 748 308	10 1246 1127	-9 925 748
-4 7806 9741	7 3714 3051	-11 5663 6120	7,1,L	15,1,L	-8 1047 1586
-3 1811 1985	14,0,L	-6 1624 1759			
-2 1640 1862		-5 879 1029			
-1 747 1462	-15 4802 3907	-2 464 1060	-15 6462 6661	-16 2429 1930	
0 893 1469	-5 1941 1925	2 1941 2176	-11 1004 506	-15 1826 1811	
1 469 862	-3 1965 1792	3 2142 2422	-5 1470 1409	-14 503 973	
11 4205 4520	-2 1845 2297	4 3717 4084	-1 1013 1305	-11 1215 1742	
		5 1262 1427	0 4282 3782	-1 1467 1036	

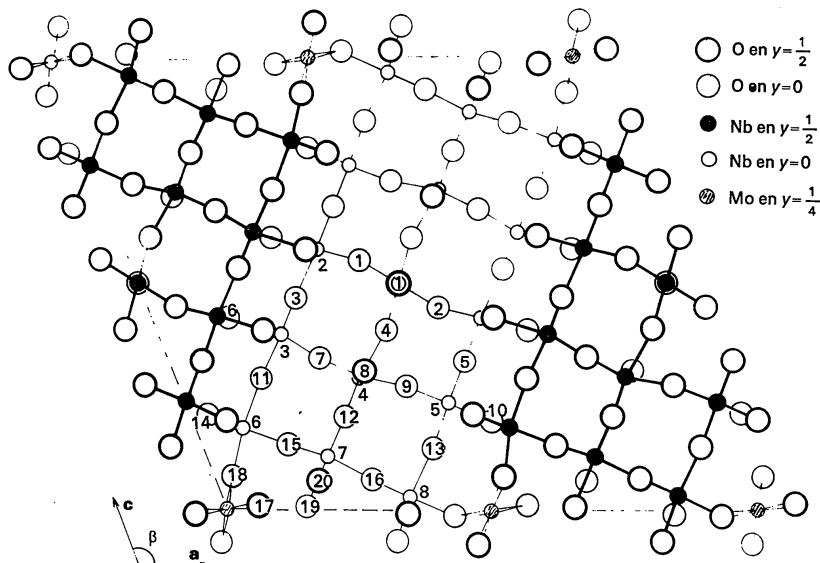


Fig. 2. Projection de la structure de  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  sur le plan (010).

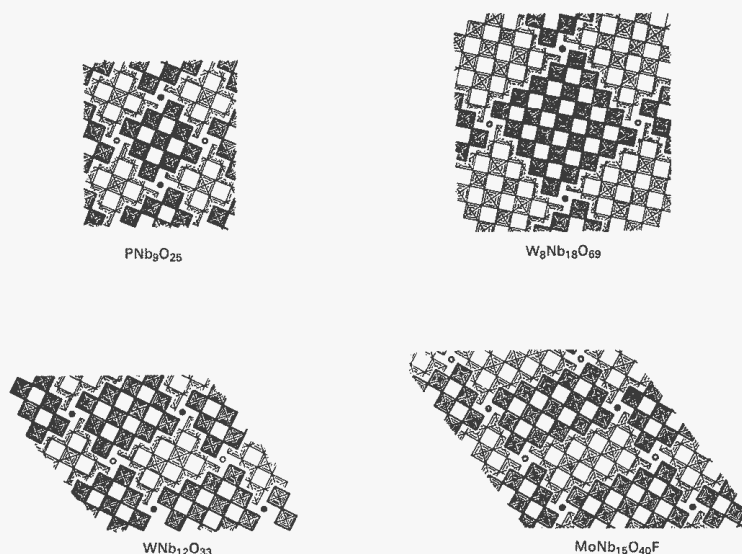
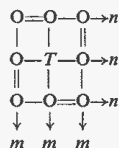


Fig. 3. Structures idéalisées de  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$  (blocs  $3 \times 3 \times \infty$ ),  $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$  (blocs  $3 \times 4 \times \infty$ ),  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  (blocs  $3 \times 5 \times \infty$ ) et  $\text{W}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{69}$  (blocs  $5 \times 5 \times \infty$ ). Les cercles représentent les atomes en site tétraédrique.

distances Nb–O observées dans  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (1,99 Å) par Gatehouse & Wadsley (1964) ou dans  $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$  (2,01 Å) par Andersson (1967).

La moyenne des distances interatomiques Mo–O (1,67 Å) correspondant à l'environnement tétraédrique est en bon accord avec les résultats précédemment obtenus pour ce type de sites dans  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (Nb–O = 1,67 Å).

Reprenant la formulation structurale d'Andersson (1965*b*),  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  peut être représenté par le symbole structural:



avec le molybdène dans le site tétraédrique  $T$ , la dimension des blocs de type  $\text{ReO}_3$  étant indiquée par  $m$  et  $n$  ( $m=3$  et  $n=5$  dans  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$ ). La structure de  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  apparaît extrêmement originale parmi les composés appartenant à ce type structural; en effet on connaissait:

	$m \times n$	Symétrie
$\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (Fig. 3)	$3 \times 3$	Quadratique
$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ (Fig. 3)	$3 \times 4$	Monoclinique
$\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$	$4 \times 4$	Quadratique
$\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$	$4 \times 5$	Monoclinique
$\text{W}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{69}$ (Fig. 3)	$5 \times 5$	Quadratique

mais dans ces structures la différence maximum entre longueur et largeur des blocs de type  $\text{ReO}_3$  était tout au plus d'une unité.  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  est le premier exemple où  $n-m > 1$  ( $n-m=2$ ).

L'impossibilité d'obtenir un composé isostructural en remplaçant  $\text{NbO}_2\text{F}$  par  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  nous incite à accorder au fluor un rôle non négligeable dans la stabilisation de cette structure.

J. Galy voudrait remercier le Professeur Arne Magnéli, Institut de Chimie Minérale, Université de Stockholm, Suède, pour son hospitalité durant le stage qu'il a effectué à Stockholm, stage au cours duquel ce travail a été réalisé.

#### Références

- ANDERSSON, S. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2339.  
 ANDERSSON, S. (1965*a*). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1401.  
 ANDERSSON, S. (1965*b*). *Bull. Soc. chim. France*, 1088.  
 ANDERSSON, S. (1967). *Z. anorg. allg. Chem.* **351**, 106.  
 ANDERSSON, S. & WADSLY, A. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 194.  
 ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2233.  
 GATEHOUSE, B. M. & WADSLY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1545.  
 ROTH, R. S. & WADSLY, A. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 26, 32, 38, 42.  
 SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.  
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.  
 ÅSTRÖM, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 969.