



Efecto de la sustitución catiónica y aniónica en las transiciones de fase del LiNH_4SO_4

M.L. MARTÍNEZ SARRIÓN, L. MESTRES, A. BAKKALI Y E.H. BOCANEGRA*

Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Barcelona.

* Dpto. de Física Aplicada II. Universidad del País Vasco. Bilbao.

El β LiNH_4SO_4 (β LAS) presenta dos transiciones de fase, una alrededor de 10 °C y la otra a 186 °C. La fase intermedia es ferroeléctrica. En este trabajo se estudia el efecto que produce la sustitución parcial del catión amonio por rubidio y del anión sulfato por seleniato en dichas transiciones de fase. Se establece la zona de existencia de las soluciones sólidas $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ y $\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ en las que se mantiene la estructura del β LAS. La presencia de aniones seleniato o de cationes rubidio afecta a las transiciones de fase de alta y baja temperatura, por lo que, tanto los tetraedros sulfato como el catión amonio intervienen en dichas transiciones. Hay un efecto cooperativo entre el desorden de los grupos sulfato y las distorsiones de los tetraedros amonio. El mecanismo que puede explicar estas transiciones es del tipo orden-desorden.

Palabras clave: LAS, soluciones sólidas, transiciones de fase, ferroeléctrico.

The effect of cation or anion substitution in the LiNH_4SO_4 phase transitions

β LiNH_4SO_4 (β LAS) undergoes two phase transitions at about 10 °C and 186 °C. The intermediate phase is ferroelectric. In this paper we study the effect of the partial substitution of the ammonium cation by rubidium, and sulfate anion by selenate in β LiNH_4SO_4 , on these phase transitions. We establish the region of existence of the solid solutions $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ and $\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ which the structure of the β LAS is maintained. The presence of selenate anions or rubidium cations affects the temperatures of both phase transitions. Therefore the tetrahedron sulfate as well as the ammonium cations take part in these transitions. There is a cooperative effect between the disorder of the sulfate groups and the distortions of the ammonium tetrahedrons. The mechanism that best justifies these phase transitions is a order-disorder mechanism.

Keywords: LAS, solid solutions, phase transitions, ferroelectric.

1. INTRODUCCION

El sulfato de litio y amonio, LiNH_4SO_4 (LAS) lo describió por primera vez Wyrouboff en 1880 (1) como un cristal ortorrómbico, y lo presentó como una especie polimorfa, pero los aspectos estructurales y las transformaciones entre las modificaciones polimórficas se han estudiado recientemente. Sosnowska y colaboradores (2) afirman que hay una coexistencia de las modificaciones α y β , asignan a la fase α el grupo espacial Pmca o $\text{P2}_1\text{ca}$, y a la fase β el $\text{Pc2}_1\text{n}$. Ya con anterioridad se había observado que la modificación β se favorece a temperaturas más altas, mientras que la α se favorece a bajas temperaturas (3). La transformación de la fase α a la β se ha visto que tiene lugar calentando en corriente de aire húmedo (4).

En los últimos años son numerosos los estudios llevados a cabo para conocer mejor las transiciones de fase que presenta el LAS, y muchas de las conclusiones a las que se llega son contradictorias. Dollase muestra mediante análisis de rayos X que la fase a temperatura ambiente es polar, con grupo espacial $\text{Pc2}_1\text{n}$ (5). Yuzvak y colaboradores (6) quisieron verificar esta afirmación, e hicieron medidas de piroelectricidad por métodos estáticos, por encima y por debajo de la temperatura de la transición $\alpha \rightarrow \beta$ y afirmaron que la fase de baja temperatura también era polar. Mitsui y cola-

boradores (7) muestran, a través de estudios de curvas de histéresis que la fase a baja temperatura no es ferroeléctrica, por lo que esto es una contradicción con la propuesta de Yuzvak que afirma que las dos fases de alta y baja temperatura son polares.

Con posterioridad han aparecido diferentes trabajos en los que se estudia el polimorfismo del β LAS. Por debajo de -246 °C es monoclinico, grupo espacial Cc , a esta temperatura y hasta 10 °C aparece una nueva fase también monoclinica, pero con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, a 10 °C experimenta una nueva transición de fase, dicha fase es ortorrómbica con grupo espacial $\text{Pc2}_1\text{n}$, se trata de la fase ferroeléctrica y esta existe hasta 187 °C, en que sufre otra transición pasando a ser ortorrómbico pero con grupo espacial Pcmn^2 .

En este trabajo estudiamos el efecto que sobre las transiciones de fase del β LAS ejerce la sustitución parcial de sulfato por seleniato y la sustitución parcial de amonio por rubidio, en un intento de profundizar en el mecanismo de las transiciones de fase en el sulfato de litio y amonio. Por otra parte, es bien conocido que ciertas propiedades de los materiales tales como la conductividad, la ferroelectricidad, etc, se pueden modificar por un cambio en la composición, de tal forma que la formación de soluciones sólidas es un buen método para diseñar materiales con propiedades específicas.

2. SINTESIS

2.1 Síntesis de los productos de partida

El sulfato de litio y amonio (LAS) y el sulfato de litio y rubidio (LRbS) se han preparado, el primero a partir de soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RA) y el segundo a partir de este último y Rb_2SO_4 (RA). El seleniato de litio y amonio (LASe) se ha preparado mezclando soluciones acuosas en cantidades estequiométricas de $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$.

Todos los seleniatos empleados se han preparado previamente a partir de las reacciones entre el carbonato de litio o carbonato de amonio con ácido selénico. Todos los productos se han cristalizado mediante evaporación lenta en termostato a 40 °C.

En el LAS el equilibrio entre los dos polimorfos α y β es muy lábil, por lo que después de diversas experiencias, llegamos a la conclusión de que se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de la fase β agitando durante el proceso de cristalización.

2.2 Síntesis de las soluciones sólidas.

Las soluciones sólidas de fórmula general: $\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ (LASse) y $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ (LARbs) se han preparado a partir de soluciones acuosas que contienen cantidades relativas de LAS-LASe y LAS-LRbS, termostatadas a 40 °C y con agitación hasta la aparición de cristales, una vez filtrados y secos estos son estables al aire

3. CARACTERIZACION

3.1 DRX

La simetría de los cristales mixtos (LASse) y (LARbs) a temperatura ambiente se confirma mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino. Las muestras se montaron en un difractómetro automático modelo Siemens D500-DACOMP. Va equipado con filtro de Ni, y utiliza la radiación $K\alpha$ del Cu. La velocidad de barrido fué de $1/2 \theta \text{ min}^{-1}$ en un rango de valores de θ entre 5 y 30 °. Todas las muestras se han medido a diferentes temperaturas en el rango de -5 a -20 °C y desde 160 a 200 °C según los resultados de DSC con el fin de estudiar las transiciones de fase de baja y alta temperatura. El proceso de calentamiento se llevó a cabo con una velocidad de 1 °C min^{-1} , dejando las muestras cinco minutos a cada temperatura con el fin de estabilizar el equipo y las muestras. Todas las medidas se han hecho durante el proceso de calentamiento. La indexación de las diversas especies se hizo a partir de las siguientes fichas ASTM: α LAS (PDF 29-795), β LAS (PDF 29-796) y LRbS (PDF 28-587). El cálculo de los parámetros de celda para cada especie se han realizado con el programa TREOR (8) o a partir de resultados previos afinados con el programa CELLREF (9)

3.2 Caracterización microscópica

El estudio mediante SEM y EDX se llevó a cabo con un microscopio Cambridge modelo S-120 y Jeol modelo JSM 840.

3.3 Caracterización térmica

La caracterización térmica se ha realizado en un calorímetro DSC7 Perkin Elmer. El peso de las muestras fué del orden entre 17

TABLA I: PARAMETROS DE LA CELDA UNIDAD, VOLUMEN Y TIPO DE ESTRUCTURA A TEMPERATURA AMBIENTE, DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE FORMULA GENERAL $\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ [LASse]

especie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	fase
LAS	9.123(3)	5.277(2)	8.776(2)	422.5	β
LASse-1	9.119(3)	5.274(2)	8.771(2)	421.8	β
LASse-2	9.127(3)	5.282(2)	8.780(3)	423.2	β
LASse-3	---	---	---	---	$\alpha+\beta$
LASse-4	---	---	---	---	$\alpha+\beta$
LASse-5	---	---	---	---	$\alpha+\beta$
LASse-6	10.384(4)	5.093(3)	17.275(5)	913.7	α
LASse-7	10.425(4)	5.105(6)	17.309(3)	921.3	α
LASse-8	10.528(5)	5.109(4)	17.381(3)	933.7	α
LASe	10.585(2)	5.119(3)	17.399(2)	942.8	α

TABLA II: PARAMETROS DE LA CELDA UNIDAD, VOLUMEN Y TIPO DE ESTRUCTURA A TEMPERATURA AMBIENTE, DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE FORMULA GENERAL $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ [LARbs]

especie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)	fase
LAS	9.123(3)	5.277(2)	8.776(2)	90.00	422.5	β LAS
LARbs-1	9.125(3)	5.285(2)	8.762(2)	90.00	422.6	β LAS
LARbs-2	9.108(4)	5.285(2)	8.754(2)	90.00	421.4	β LAS
LARbs-3	9.131(3)	5.288(3)	8.732(4)	90.06	421.6	LRbS
LARbs-4	9.115(4)	5.290(2)	8.715(3)	90.07(3)	420.3	LRbS
LARbs-5	9.125(3)	5.288(2)	8.720(3)	90.10(3)	420.9	LRbS
LARbs-6	9.134(8)	5.290(4)	8.714(6)	90.10(4)	421.0	LRbS
LRbS	9.136(4)	5.290(2)	8.719(3)	90.12(3)	421.4	LRbS

TABLA III: ANALISIS Y COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE FORMULA GENERAL $\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ [LASse]

especie	%H	%N	%S	%Se	fórmula
LAS	3,31	11,6	26,5	---	LiNH_4SO_4
LASse-1	3,29	11,5	25,8	1,29	$\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{0,98}(\text{SeO}_4)_{0,02}$
LASse-2	3,26	11,4	25,0	2,57	$\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{0,96}(\text{SeO}_4)_{0,04}$
LASse-6	2,72	9,54	9,83	29,6	$\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{0,45}(\text{SeO}_4)_{0,55}$
LASse-7	2,60	9,10	6,25	35,9	$\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{0,30}(\text{SeO}_4)_{0,70}$
LASse-8	2,49	8,70	2,99	41,7	$\text{LiNH}_4(\text{SO}_4)_{0,15}(\text{SeO}_4)_{0,85}$
LASe	2,38	8,33	---	47,0	$\text{LiNH}_4\text{SeO}_4$

y 25 mg. La velocidad de calentamiento de las muestras fué de $10,0 \text{ °C min}^{-1}$, y la sensibilidad de la escala 0,4 mwats. Las medidas se llevaron acabo durante el proceso de calentamiento y en el de enfriamiento, y no se observó histéresis térmica. El rango de temperaturas medido fué desde -50 a +25 °C para el estudio de la tran-

TABLA IV: ANALISIS Y COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE FORMULA GENERAL $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ [LARbS]

especie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	fase
LAS	9.123(3)	5.277(2)	8.776(2)	422.5	β
LASSe-1	9.119(3)	5.274(2)	8.771(2)	421.8	β
LASSe-2	9.127(3)	5.282(2)	8.780(3)	423.2	β
LASSe-3	---	---	---	---	α+β
LASSe-4	---	---	---	---	α+β
LASSe-5	---	---	---	---	α+β
LASSe-6	10.384(4)	5.093(3)	17.275(5)	913.7	α
LASSe-7	10.425(4)	5.105(6)	17.309(3)	921.3	α
LASSe-8	10.528(5)	5.109(4)	17.381(3)	933.7	α
LASe	10.585(2)	5.119(3)	17.399(2)	942.8	α

TABLA V: T_c (°C) y ΔH (J/g) PARA CADA COMPUESTO

	T ₁ (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T ₂ (°C)	ΔH (J/g)
LAS	-21.2	0.2	14.7	2.2	186.2	7.5
LASSe-1	---	---	10.0	2.2	187.0	7.2
LASSe-2	---	---	6.10	1.7	183.7	7.4
LARbS-1	---	---	---	---	192.5	6.5
LARbS-2	---	---	---	---	195.0	4.4

sición de fase de baja temperatura, y desde +120 a +230 °C para seguir la transición de alta temperatura. Todas las medidas se hicieron sobre muestras policristalinas.

3.4 Análisis

El análisis por absorción atómica se realizó en un espectrofotómetro PYE UNICAM S P. 1900. El análisis elemental en un analizador Carlo Erba NA 1500, y los análisis por ICP en un espectrómetro Jobin-Yvon 38-VHR.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Para las dos series estudiadas LASe y LARbS se han indexado los difractogramas de todas las composiciones preparadas a partir de los extremos correspondientes (LAS, LAsE y LRbS) con el fin de identificar las diferentes fases. Los valores de los parámetros y volumen de las celdas unidad se dan en las Tablas I y II.

Se puede observar en la Tabla I que en la serie LASe, sólo se mantiene la estructura de la fase β del LAS cuando la cantidad de sulfato sustituido por seleniato es pequeña, para valores interme-

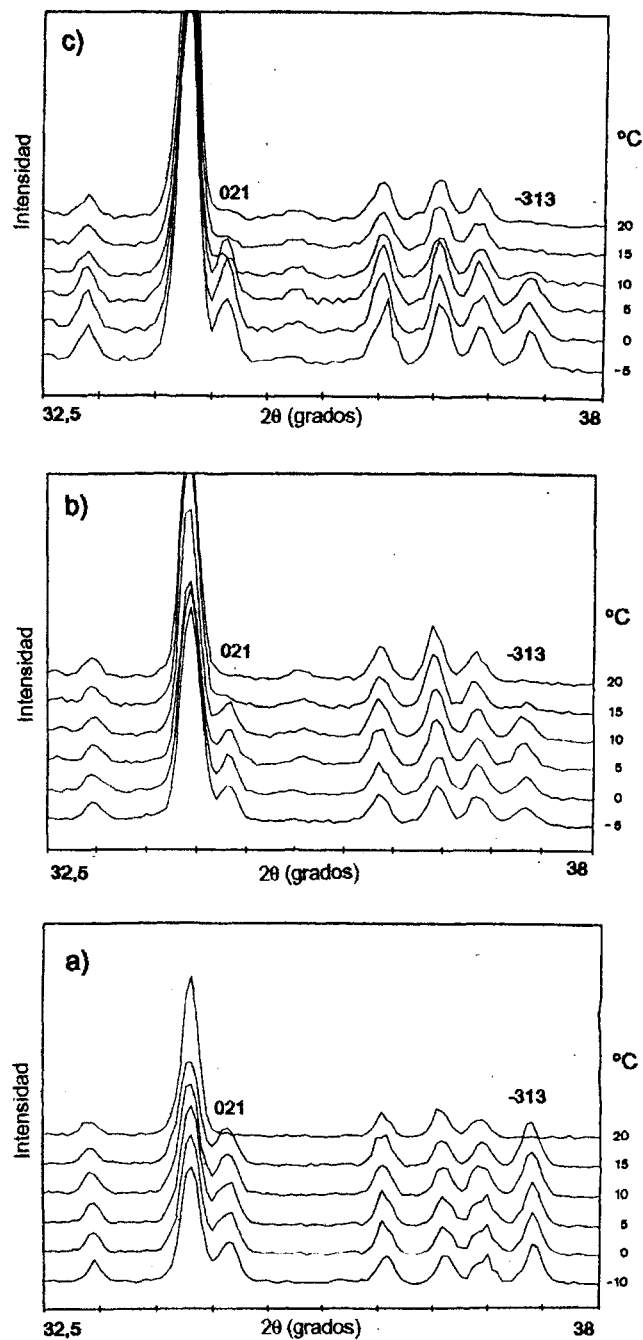


Fig. 1: Difracción de rayos X a bajas temperaturas, evolución de las reflexiones 021 y -313 para: a) LAS, b) LASSe-1 y c) LASSe-2

dios de sustitución las especies corresponden a mezclas del α LAS y del β LAS, por lo que al no tratarse de especies únicas no se indexan. Cuando el contenido de seleniato es mayoritario la fase que cristaliza tiene la estructura del α LAS. Este comportamiento era de esperar ya que el β LAS y el LAsE no son isoestructurales, el LAsE a temperatura ambiente presenta la misma estructura que el α LAS.

En la Tabla II se dan igualmente los valores de los parámetros y los volúmenes para la serie LARbS. Se puede observar que hasta la composición LARbS-2 se mantiene la estructura de la fase β del LAS, y cuando aumenta el grado de sustitución las fases que se obtienen presentan la estructura del LRbS. Este comportamiento

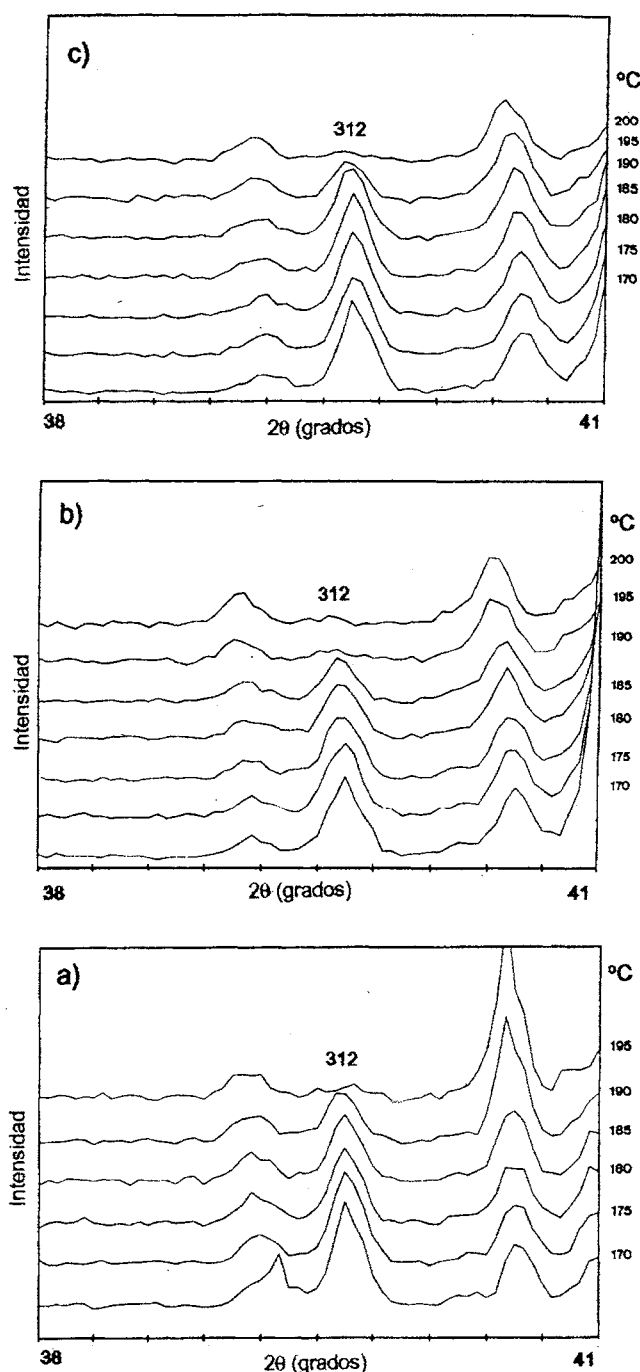


Fig. 2: Difracción de rayos X a altas temperaturas, evolución de la reflexión 312 para: a) LAS, b) LASSe-1 y c) LASSe-2

también lo justificamos desde la no isoestructuralidad entre el β LAS y el LRbS, ya que este último compuesto a temperatura ambiente presenta la estructura monoclínica de la fase α del LAS.

En las cuatro nuevas fases preparadas LASSe-1, LASSe-2, LARbS-1 y LARbS-2 con estructura del β LAS se ha comprobado la presencia de los elementos minoritarios (Se y Rb), utilizando SEM y EDX. Se ha detectado la presencia de dichos elementos en todos los casos, y del análisis de los mapas de distribución de Se y Rb respectivamente, se deduce que en todos los casos la distribución es homogénea.

En las tablas III y IV se dan los resultados del análisis de las nuevas especies y se asignan las diferentes fórmulas. Se observa que

cuando el β LAS está sustituido por seleniato el grado de sustitución experimental es inferior al esperado para especies ricas en sulfato; por el contrario, cuando el contenido de seleniato aumenta y es mayoritario con respecto al de sulfato, los resultados experimentales se aproximan bastante a los esperados. A partir de la presencia de una determinada cantidad de seleniato se produce el desmezcle con la aparición de fase α LAS junto con β LAS, hasta que se estabiliza la estructura de la fase α del LAS, isoestructural con LASE, cuando aumenta el contenido de seleniato. Las fases intermedias que son mezcla de α y β pueden ser especies sustituidas, pero como se ha dicho anteriormente, las fases que son mezclas no interesan a la hora de hacer el estudio propuesto.

En la tabla V se dan los resultados del estudio mediante DSC de las transiciones de fase de baja y alta temperatura para el LAS, LASSe-1, LASSe-2, LARbS-1 y LARbS-2. Sólo en el LAS aparece una transición de fase alrededor de -21°C , esta transición está descrita en la bibliografía como el paso a una estructura no polar, monoclínica $\text{P2}_1/\text{c}$. Se ha visto que en torno a esta temperatura se producen anomalías en la constante dieléctrica (10). En todas las especies sustituidas desaparece esta transición. El β LAS presenta la temperatura de transición a la fase ferroeléctrica ligeramente superior al dato de la bibliografía y esta temperatura disminuye conforme aumenta el grado de sustitución de sulfato por seleniato. La variación de entalpía observamos que no se modifica o se modifica muy poco con la sustitución.

Los resultados de la difracción de rayos X a bajas temperaturas para LAS, LASSe-1 y LASSe-2 se representan en la figura 1. Hemos elegido una zona del difractograma con el fin de seguir la evolución de los máximos más significativos, concretamente las reflexiones 021 y -313 . Para el β LAS, estas dos reflexiones desaparecen entre 15 y 20°C , para LASSe-1 desaparecen entre 10 y 15°C y para LASSe-2 entre 5 y 10°C . Estas temperaturas son perfectamente comparables con las obtenidas por DSC.

El β LAS a $14,7^\circ\text{C}$ presenta una transición de fase ferroeléctrica. La presencia de tetraedros seleniato sustituyendo al azar tetraedros sulfato, produce una disminución de la temperatura de la transición a la fase ferroeléctrica y una ligera disminución de la entalpía. Esto se puede justificar porque la presencia de selenio en la estructura del β LAS (5) implica un enlace más débil Li-O-Se que cuando todos los enlaces son Li-O-S, debido al mayor radio del selenio. La debilidad en el enlace que supone la presencia de selenio facilita la transición de fase, y esta tiene lugar a temperatura más baja.

Para la transición de alta temperatura, figura 2, hemos elegido otra zona del difractograma y hemos seguido la variación de la reflexión 312 con la temperatura. Este máximo que en el β LAS desaparece entre 190 y 195°C desaparece a temperaturas ligeramente más altas en el LASSe-1 y LASSe-2.

Esta segunda transición de fase supone el paso de una estructura ortorrómbica $\text{Pc2}_1\text{n}$ a otra también ortorrómbica pero con grupo espacial Pmcn , esta transición conlleva la aparición de un plano especular de simetría perpendicular al eje c y la subsiguiente pérdida del carácter ferroeléctrico. Este comportamiento es similar al que presenta el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (11)

La transición de fase que experimenta el β LAS a $186,2^\circ\text{C}$ (ligeramente superior al dato de la bibliografía) pasando de ferroeléctrica a paraeléctrica, supone un desdoblamiento de las posiciones de los átomos de oxígeno, acompañado de una gradual rotación de los tetraedros sulfato con el aumento de la temperatura (12). El mecanismo que puede explicar la desaparición de la ferroelectricidad del β LAS se podría justificar como debido a distorsiones de los tetraedros amonio, acompañado de distorsiones y rotaciones de los tetraedros sulfato, esto supone un debilitamiento de los

enlaces de hidrógeno lo que conlleva a la desaparición de la polarización. La presencia de tetraedros seleniato sustituyendo al azar tetraedros sulfato produce un aumento de la temperatura de la transición. El anión seleniato con mayor masa, necesita mayor energía para que se produzca la distorsión y rotación de los aniones, que es lo que provoca la desaparición de la polarización.

La transición de fase de baja temperatura del β LAS desaparece cuando se sustituye parte de amonio por rubidio para las composiciones estudiadas, esto parece lógico que sea así ya que en el caso de la sustitución del anión sulfato por seleniato la sustitución es mucho menor y aunque la temperatura se modifica sigue apareciendo la transición. Por otra parte, la sustitución de amonio por rubidio produce más distorsión de los tetraedros NH_4 y la desaparición de un elevado número de enlaces de hidrógeno hasta un 50% en el LARbS-2, lo cual provoca la desaparición de la polarización.

Al estudiar el efecto de la sustitución de amonio por rubidio en la transición de fase de alta temperatura en el LARbS-1 y LARbS-2, se observa mediante DSC un aumento de la temperatura de la transición de fase y una ligera disminución de ΔH con respecto al β LAS. Esta transición de fase en el β LAS supone, como ya se ha dicho, el paso a una especie paraeléctrica no polar. La sustitución de amonio por rubidio, de mayor radio iónico, dificulta el paso de una estructura ordenada a otra más desordenada, ya que las interacciones Rb-SO_4 son más fuertes que las interacciones $\text{NH}_4\text{-SO}_4$. Esto se puede justificar a partir de datos experimentales, en el LiRbSO_4 las distancias Rb-O (13) son menores que las distancias $\text{NH}_4\text{-O}$ en el LiNH_4SO_4 .⁵

De los resultados obtenidos al sustituir el amonio por un catión más voluminoso y el sulfato por un anión también más voluminoso en las transiciones de alta y baja temperatura del β LAS proponemos que el mecanismo mediante el cual tienen lugar las transiciones de fase es como consecuencia de la existencia de distintas disposiciones para cada átomo de oxígeno, lo que supone un mecanismo del tipo orden-desorden. La presencia de aniones seleniato y cationes rubidio afecta a las transiciones de fase, por lo que,

tanto los tetraedros sulfato como el catión amonio intervienen en las transiciones. Hay un efecto cooperativo entre el desorden de los grupos sulfato y las distorsiones de los tetraedros amonio.

Con la sustitución en el β LAS de sulfato por seleniato y rubidio por amonio, se amplía el rango de temperaturas en las que el material es ferroeléctrico.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con el Proyecto MAT 95-0218. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Min.*, **3**, 199 (1880); **5**, 38 (1882); **13**, 219 (1890).
2. I. Sosnowska, B. Hlilczar and P. Piskunowicz, «Polymorphism of LiNH_4SO_4 Single Crystals», *Solid State Commun.* **74**, 1249-1251 (1990).
3. P. Groth, *Chemische Kristallographie*, Verlag von Wilhelm Englemann, Leipzig, **2**, 330-332 (1908).
4. «Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie», Springer-Verlag, Berlin. System Nummer **23**, Lfg 2, 465-466 (1974).
5. W. A. Dollase, « NH_4LiSO_4 : A variant of the General Tridymite», *Structure «Acta Cryst.»*, **B25**, 2298-2302 (1969).
6. V. I. Yuvak, L. I. Zhrebstosova, V. B. Shkuryaeva and I. P. Aleksandrova, «Ferroelectric Phase Transition in LiNH_4SO_4 », *Sov. Phys. Cryst.*, **19**, 480 (1975).
7. T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Iio and S. Sawada, «Ferroelectricity in NH_4LiSO_4 », *J. Phys. Soc. Japan*, **39**, 845-846 (1976).
8. P. E. Werner, L. Eriksson and M. Westdhal, «TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries», *J. Appl. Cryst.* **18**, 367 (1985).
9. J. Laugier, A. Filhol, «Programme Cellref», (1978).
10. X. Gerbaux, J. Mangin, A. Hadni, D. Perrin and C. D. Tran, «Electrical properties and Infrared Spectra of LiNH_4SO_4 between 4 and 300K», *Ferroelectrics* **40**, 53-59 (1982).
11. M. L. Martínez Sarrión, A. Rodríguez, L. Mestres, A. Lozano and X. Solans, «Ferroelectric Phase Transition and Crystal Structure of the mixed crystals $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SeO}_4$ », *Ferroelectrics* **120**, 271-279 (1991).
12. K. Itoh, H. Ishikura and E. Nakamura, «Disordered Structure of Ferroelectric Ammonium Lithium Sulphate in the High-Temperature Phase», *Acta Cryst.* **B37**, 664-666 (1981).
13. W. Steurer, H. Wittmann and H. Jagodzinski, «Phase Transitions in RbLiSO_4 », *Acta Cryst.*, **B42**, 11-16 (1986).