

- STACKPOLE, C. W. & MIZELL, M. (1968). *Virology*, **36**, 63–72.
- TORPIER, G. & BOULANGER, P. A. (1971). *Ann. Inst. Pasteur Lille*, **22**, 269–282.
- TORPIER, G. & PETITPREZ, A. (1968). *J. Microsc.* **7**, 411–418.
- VALENTINE, R. C. & PEREIRA, H. G. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 13–20.
- WACHMAN, A. & LEVITZKI, A. (1972). *J. Theor. Biol.* **34**, 277–287.
- WAROCQUIER, R. & BOULANGER, P. A. (1973). *Arch. Ges. Virusforsch.* **41**, 371–381.
- WAROCQUIER, R., MÉNARD, D. & SAMAILLE, J. (1966). *Ann. Inst. Pasteur Lille*, **17**, 97–106.
- WEBER, J. & LIAO, S. K. (1969). *Canad. J. Microbiol.* **15**, 841–845.
- WEBER, J. & STICH, H. F. (1969). *J. Virol.* **3**, 198–204.
- WILLS, E. J., RUSSEL, W. C. & WILLIAMS, J. F. (1973). *J. Gen. Virol.* **20**, 407–412.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 445

Étude d'Arseniures et Phosphures Doubles. II. Structure de $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$ (et P_{16})

PAR MIREILLE HAMON, JEAN GUYADER, PAUL L'HARIDON ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 1 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

$\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/m$, with one formula unit in a cell of dimensions $a = 7.134$ (5), $b = 17.651$ (10), $c = 7.267$ (5) Å, $\beta = 111.74$ (5)°. The structure has been solved from 1167 non-zero independent reflexions. The atomic parameters and isotropic thermal coefficients were refined by the least-squares method, yielding a final R value of 0.060. The arsenic atoms have a slightly distorted cubic close packing. Of the 16 octahedral sites, 10 are occupied by calcium atoms. The other octahedral sites are filled with calcium or silicon-silicon pairs. $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{P}_{16}$ is isotopic with the arsenic compound. The monoclinic cell parameters are $a = 6.924$ (3), $b = 17.251$ (9), $c = 7.093$ (4) Å, $\beta = 111.81$ (4)°.

Introduction

L'étude structurale des composés $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$) montre qu'ils possèdent une structure tétraédrique qui dérive de celle de la sphalérite lorsque l'élément C^{V} est le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine (Parthé, 1972), et de celle de la wurzite pour les nitrures (Maunaye, Marchand, Guyader, Laurent & Lang, 1971). Lorsque l'élément A^{II} est le calcium, seuls sont connus CaSiN_2 (Laurent, 1968) et CaGeN_2 (Guyader, 1967). La structure de celui-ci diffère des précédentes (Maunaye, Guyader, Laurent & Lang, 1971). L'étude des systèmes ternaires Ca-Si-As et Ca-Si-P a permis de préciser les phases qui s'y manifestent (Hamon, Guyader & Lang, 1974). Les composés contenant du phosphore sont isotopes des équivalents arsénisés. L'obtention de monocristaux est plus facile pour ces derniers qui ont donc été choisis pour une détermination structurale.

Partie expérimentale

Préparation

On opère par chauffage en tubes de silice scellés sous vide des éléments en proportions variables (température 1000°C; durée: 24 h). On a mis en évidence deux phases: l'une, Ca_4SiAs_4 (ou P_4) dont l'étude structurale est en cours, l'autre, de formule variable selon les conditions expérimentales, peut s'écrire $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$

(ou P_{16}), formule en accord avec les résultats des analyses chimiques et structurale.

La présence d'un excès d'arsenic par rapport à la composition de $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$ favorise la formation de monocristaux. Un refroidissement lent programmé (5°C h⁻¹ de 1000 à 20°C) permet d'obtenir des cristaux de meilleure qualité.

Étude cristallographique

Afin d'éviter leur hydrolyse, les cristaux sont placés dans des tubes de Lindemann remplis de nujol puis scellés.

L'examen des clichés obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger permet de déterminer une maille triclinique dont les paramètres sont: $a = 12,0$, $b = 12,0$, $c = 11,9$ Å, $\alpha = 90,50$, $\beta = 89,50$, $\gamma = 84,80^\circ$, $V = 1700$ Å³.

Les raies de diffraction les plus intenses du diagramme Debye-Scherrer de ce composé peuvent être comparées à celles d'un diagramme type NaCl en tenant compte de la déformation triclinique.

La maille réelle, de volume deux fois moindre, est monoclinique, l'axe b coïncidant avec l'axe [110] de la maille précédente pseudocubique.

La matrice de transformation monoclinique \rightarrow pseudo-cubique est:

$$\begin{pmatrix} -1 & \frac{1}{2} & -1 \\ 1 & \frac{1}{2} & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés à partir des données du diagramme de poudre sont :

	$\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$	$\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{P}_{16}$
<i>a</i>	7,134 (5) Å	6,924 (3) Å
<i>b</i>	17,651 (10)	17,251 (9)
<i>c</i>	7,267 (5)	7,093 (4)
β	111,74 (5)°	111,81 (4)°
<i>V</i>	850 Å ³	787 Å ³

La densité d'un monocristal a été mesurée par la méthode de flottation en utilisant la solution de Clérici. On trouve $d=3,68$. La mesure de la densité sur poudre par la méthode de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorométhane donne $d=3,72$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles qui sont calculées pour une unité formulaire par maille. La précision de nos mesures n'est pas suffisante pour déterminer la valeur de *x* mais les résultats des dosages des trois éléments montrent que, selon la composition des mélanges de départ et les conditions expérimentales, *x* a pour limites: 0,7 et 2,5. Les densités calculées pour $\text{Ca}_{10,7}\text{Si}_{10,6}\text{As}_{16}$ et $\text{Ca}_{12,5}\text{Si}_7\text{As}_{16}$ sont respectivement 3,761 et 3,701 g cm⁻³.

L'enregistrement de 2137 réflexions non nulles a été effectué avec un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 jusqu'à un angle $\theta=40^\circ$ (radiation $K\alpha$ du molybdène, monochromateur graphite). On a utilisé un balayage sur l'angle 2θ dont l'amplitude *s* est fonction de l'angle θ selon :

$$s=0,90+0,40 \operatorname{tg} \theta (^{\circ}) .$$

Le fond continu (F_1+F_2) est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion.

L'affinement de la structure a été effectué sur 1167 plans indépendants pour lesquels on a $I \geq \sigma(I)$ avec $\sigma(I)/I=[I_M - \tau^2(F_1+F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1+F_2)]$ où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu (F_1+F_2); dans le cas présent $\tau=2$.

La seule condition d'extinction observée est :

$$0k0, \quad k=2n+1 .$$

Elle implique l'un des deux groupes spatiaux $P2_1$ ou $P2_1/m$.

Les intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation sont mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1949). La forme irrégulière du cristal ne nous a pas permis d'effectuer les corrections d'absorption. Les modules des facteurs de structure normalisés ont été calculés afin d'avoir $\langle |E^2| \rangle = 1$ (Karle & Karle, 1966). Le Tableau 1 résume les résultats de moyennes statistiques obtenus à partir des facteurs de structure normalisés.

On a choisi le groupe spatial $P2_1/m$, centrosymétrique qui a été confirmé par l'analyse structurale.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution de *E*

	Expérimental	Valeur théorique	
		Cas centro	Cas non centro
$\langle E \rangle$	0,835	0,798	0,886
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,892	0,968	0,736
$ E > 3$	1,35 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	4,51 %	5,0 %	1,80 %
$ E > 1$	24,47 %	32,0 %	36,80 %

sont celles de Moore (1963). On a tenu compte de la dispersion anormale pour les atomes d'arsenic et de calcium ($f'_{\text{As}}=0,1$, $if''_{\text{As}}=2,1$; $f'_{\text{Ca}}=0,2$, $if''_{\text{Ca}}=0,4$).

Etude structurale

L'examen de la carte de Patterson tridimensionnelle a permis de situer tous les atomes d'arsenic et dix atomes de calcium. Leurs coordonnées sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Coordonnées des 16 atomes d'arsenic et de 10 atomes de calcium relevées sur la carte de Patterson

	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
As(1)	2(a)	0	0	0
As(2)	2(d)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
As(3)	4(f)	$\sim \frac{1}{2}$	$\sim \frac{1}{8}$	~ 0
As(4)	4(f)	~ 0	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{2}$
As(5)	2(e)	~ 0	$\frac{1}{4}$	~ 0
As(6)	2(e)	$\sim \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\sim \frac{1}{2}$
Ca(1)	2(e)	$\sim \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\sim \frac{1}{4}$
Ca(2)	4(f)	$\sim \frac{1}{4}$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{4}$
Ca(3)	4(f)	$\sim \frac{1}{4}$	~ 0	$\sim \frac{3}{4}$

Les atomes d'arsenic forment un empilement de type cubique à faces centrées dont 10 des 16 sites octaédriques sont occupés par des atomes de calcium. Les 6 autres sites encore vacants se répartissent de la façon suivante.

Site octaédrique	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	2(e)	$\sim \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\sim \frac{3}{4}$
2	4(f)	$\sim \frac{3}{4}$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{3}{4}$

Un premier affinement des coordonnées atomiques données dans le Tableau 2 conduit à un facteur $R=0,17$. Des calculs de séries de Fourier des différences font apparaître des maxima de densité électronique dans les positions ci-dessous.

Site octaédrique	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Point représentatif (Fig. 1)
1	2(e)	0,25	0,25	0,25	ω
	4(f)	0,28	0,19	0,71	α
	4(f)	0,17	0,30	0,82	β
2	4(f)	0,75	0,125	0,75	ω
	4(f)	0,78	0,07	0,71	α
	4(f)	0,67	0,18	0,81	β

On a placé des atomes de silicium dans les positions α et β et des atomes de calcium dans les positions ω octaédriques.

L'affinement de la structure a été mené sur ordinateur CH 10070 avec le programme *SFLS5* (Prewitt, 1962). On a utilisé le schéma de pondération décrit par Stout & Jensen (1968) puis par Grant, Killean & Lawrence (1969).

Un premier calcul des taux d'occupation des différents atomes dans les positions ω , α et β donne les résultats suivants.

Site octaédrique	Position	Taux d'occupation
1	ω	~ 0
	α	$\sim 0,5$
	β	$\sim 0,5$
2	ω	$\sim 0,4$
	α	$\sim 0,6$
	β	$\sim 0,6$

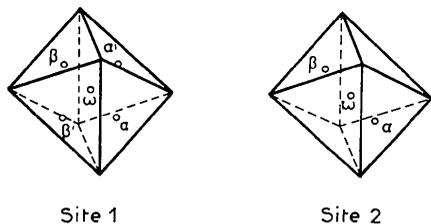


Fig. 1. Vue schématique de l'occupation des sites octaédriques 1 et 2.

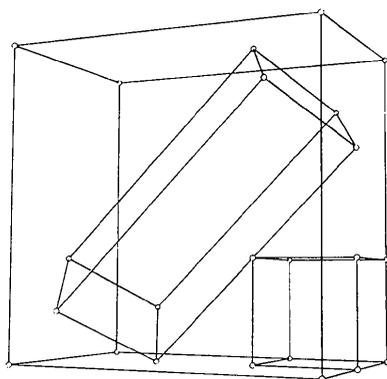


Fig. 2. Vue de la maille élémentaire monoclinique inscrite dans un réseau de cubes de type NaCl.

La valeur finale du facteur $R=0,060$ est obtenue pour les paramètres atomiques rassemblés dans le Tableau 3.*

On peut remarquer une dispersion des facteurs d'agitation thermique isotrope qui peut s'expliquer par les conditions de mesure des intensités. En effet, la technique d'échantillonnage des cristaux dans des tubes remplis de nujol augmente la valeur du fond continu. Le rapport intensité/fond continu est alors moins favorable.

Description et discussion

La Fig. 2 est une vue de la maille élémentaire monoclinique idéalisée inscrite dans un réseau de cubes dont chacun représente une maille unitaire NaCl.

La Fig. 3 est une représentation perspective de la maille monoclinique obtenue avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1971). Seuls sont dessinés les atomes d'arsenic et de calcium ayant un taux d'occupation fixe égal à 1.

Tous les atomes de calcium sont environnés octaédriquement par six arsenic. Les distances interatomiques de ces trois types d'octaèdres indépendants sont consignées dans le Tableau 4.

Les valeurs des distances Ca-As sont comprises entre 2,915 et 3,174 Å. La moyenne de l'ensemble des longueurs de liaison égale à 3,03 Å, est très proche de celle qu'ont trouvée Iandelli & Franceschi (1973): 3,02 Å, dans l'étude de CaAs.

Comme nous l'avons vu précédemment, les deux types d'octaèdres indépendants d'arsenic non encore décrits sont occupés de façon statistique soit par du silicium (site 1), soit par du silicium et du calcium (site 2) (Fig. 1).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30671: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation des atomes d'arsenic, de calcium et de silicium

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	Position	x	y	z	B	τ
As(1)	2(a)	0	0	0	0,20 (3)	1,0
As(2)	2(d)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,00 (3)	1,0
As(3)	4(f)	0,4808 (2)	0,1379 (1)	0,0022 (2)	0,89 (3)	1,0
As(4)	4(f)	-0,0081 (4)	0,1244 (1)	0,5263 (3)	2,24 (6)	1,0
As(5)	2(e)	-0,0190 (3)	$\frac{1}{2}$	0,0031 (3)	0,78 (4)	1,0
As(6)	2(e)	0,4652 (3)	$\frac{1}{2}$	0,5410 (3)	0,00 (3)	1,0
Ca(1)	2(e)	0,7410 (7)	$\frac{1}{2}$	0,2938 (6)	0,70 (7)	1,0
Ca(2)	4(f)	0,2333 (6)	0,1196 (2)	0,2617 (5)	0,95 (5)	1,0
Ca(3)	4(f)	0,2567 (4)	-0,0045 (2)	0,7638 (3)	0,29 (4)	1,0
Ca(4)	4(f)	0,7525 (15)	0,1250 (6)	0,7600 (14)	0,69 (16)	0,36 (3)
Si(1)	4(f)	0,7791 (10)	0,0663 (4)	0,7115 (9)	0,87 (10)	0,64 (1)
Si(2)	4(f)	0,6681 (10)	0,1767 (4)	0,8121 (10)	0,94 (11)	0,62 (1)
Si(3)	4(f)	0,2780 (11)	0,1939 (5)	0,7114 (11)	0,36 (11)	0,51 (1)
Si(4)	4(f)	0,1688 (11)	0,3041 (5)	0,8176 (11)	0,28 (11)	0,49 (1)

Tableau 4. Distances Ca-As dans les trois octaèdres indépendants (Å)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Ca(1 ¹)-As(3 ¹)	2,990 (3)
Ca(1 ¹)-As(3 ^{1v})	2,990 (3)
Ca(1 ¹)-As(4 ¹)	2,955 (3)
Ca(1 ¹)-As(4 ^{1v})	2,955 (3)
Ca(1 ¹)-As(5 ¹)	3,174 (6)
Ca(1 ¹)-As(6 ¹)	3,117 (6)
Moyenne	3,03 Å
Ca(2 ¹)-As(1 ¹)	2,915 (3)
Ca(2 ¹)-As(2 ¹)	2,938 (3)
Ca(2 ¹)-As(3 ¹)	3,041 (4)
Ca(2 ¹)-As(4 ¹)	3,020 (5)
Ca(2 ¹)-As(5 ¹)	3,092 (3)
Ca(2 ¹)-As(6 ¹)	3,109 (3)
Moyenne	3,02 Å
Ca(3 ¹)-As(1 ¹)	2,938 (2)
Ca(3 ¹)-As(2 ¹)	3,026 (2)
Ca(3 ¹)-As(3 ¹)	3,134 (3)
Ca(3 ¹)-As(3 ^{1v})	3,096 (3)
Ca(3 ¹)-As(4 ¹)	3,051 (3)
Ca(3 ¹)-As(4 ^{1v})	3,049 (3)
Moyenne	3,05 Å

On peut interpréter les résultats de la façon suivante.

Site 1 [position 2(e)]

Les éléments de symétrie du groupe spatial impliquent que les positions α' et β' se déduisent respectivement des positions α et β (Fig. 1). Les distances α - α' (1,98 Å) et β - β' (1,91 Å) sont nettement plus courtes que les distances Si-Si trouvées dans la littérature. Il faut donc admettre que les atomes de silicium occupent statistiquement les positions α et β , α' et β' étant inoccupées, ou l'inverse.

On peut imaginer trois cas pour répartir ces deux doublets de silicium sur quatre positions.

- Les doublets obéissent à un opérateur de symétrie qui ne peut être le miroir, mais le centre ou l'axe 2_1 . On ne voit pas de taches $0k0$ pour $k=2n+1$ si faibles soient-elles; on pense donc que l'axe 2_1 est rigoureux. Un essai dans le groupe $P2_1$ n'a pas permis d'améliorer l'affinement.

- Les doublets peuvent se correspondre par l'axe 2_1 dans une maille et par le centre $\bar{1}$ dans les mailles adjacentes. Ceci se traduirait par un pavage introduisant une surstructure que des clichés très posés n'ont pas révélée.

- Enfin, il peut y avoir répartition au hasard des doublets sans qu'aucun ordre n'intervienne.

Il faut toutefois remarquer que le nombre d'électrons de ces doublets, 56, est faible par rapport au nombre total d'électrons dans la maille, 885, et que des phénomènes tels qu'une éventuelle surstructure seraient très peu visibles.

Site 2 [position 4(f)]

Il existe deux possibilités d'occupation de ce site: soit un atome de calcium en ω , soit deux atomes de silicium en α et β . Dans ce dernier cas, la distance

minimale entre atomes de silicium déduite par la symétrie du groupe (2,588 Å) est compatible avec des distances Si-Si.

La Fig. 4 montre l'occupation possible d'un octaèdre d'arsenic par deux silicium.

L'environnement des atomes de silicium est identique dans les sites 1 et 2: chaque Si est entouré tétraédriquement par trois As et un Si. Cette configuration a déjà été décrite par Wadsten (1965) dans l'étude de SiAs. Les longueurs de liaisons concernant les diff-

Tableau 5. Distances Si-As et Si-Si (Å)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Si(1 ¹)-As(1 ¹)	2,409 (5)	Si(3 ¹)-As(3 ¹)	2,296 (7)
Si(1 ¹)-As(2 ¹)	2,330 (6)	Si(3 ¹)-As(4 ¹)	2,334 (7)
Si(1 ¹)-As(4 ¹)	2,585 (8)	Si(3 ¹)-As(6 ¹)	2,350 (9)
Si(1 ¹)-Si(2 ¹)	2,321 (10)	Si(3 ¹)-Si(4 ¹)	2,331 (12)
Si(2 ¹)-As(3 ¹)	2,352 (8)	Si(4 ¹)-As(3 ^{1v})	2,364 (7)
Si(2 ¹)-As(5 ¹)	2,508 (6)	Si(4 ¹)-As(4 ^{1v})	2,385 (7)
Si(2 ¹)-As(6 ¹)	2,353 (6)	Si(4 ¹)-As(5 ¹)	2,421 (9)
Si(2 ¹)-Si(1 ¹)	2,321 (10)	Si(4 ¹)-Si(3 ¹)	2,331 (12)

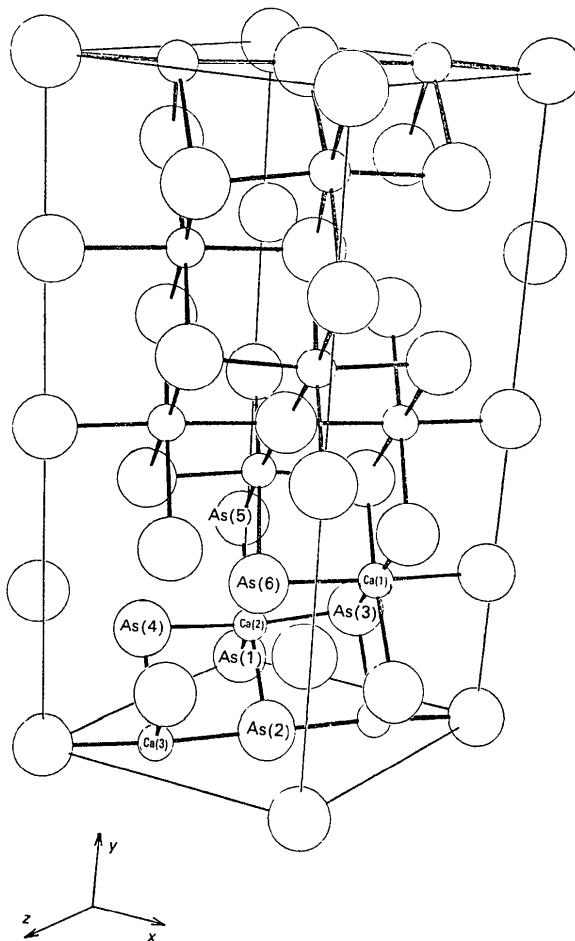


Fig. 3. Représentation perspective de la structure de $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$. Les atomes de calcium et de silicium ayant un taux d'occupation fractionnaire ne sont pas représentés.

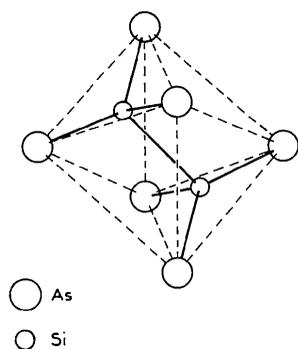


Fig. 4. Environnement des atomes de silicium à l'intérieur d'un octaèdre d'arsenic.

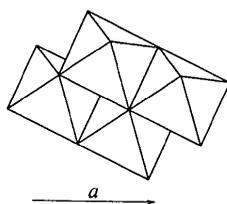


Fig. 5. Enchaînement des octaèdres d'arsenic formant les sites 1 et 2.

rents atomes de silicium indépendants sont rassemblées dans le Tableau 5.

Les valeurs moyennes des distances Si-As et Si-S sont identiques à celles qui ont été déterminées dans SiAs₂ (Wadsten, 1965): Si-As = 2,39 Å et Si-Si = 2,33 Å. Cette dernière longueur s'accorde avec les valeurs des distances Si-Si connues (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965).

Composé	Si-Si
Si diamant	2,352 Å
Cl ₃ Si-SiCl ₃	2,33
H ₃ Si-SiH ₃	2,32

Lorsque le site 2 est occupé par l'atome de calcium Ca(4), celui-ci est environné par 6 atomes d'arsenic aux distances suivantes (en Å).

Ca(4)-As(1 ¹)	2,957 (9)	Ca(4)-As(4 ¹)	2,820 (12)
Ca(4)-As(2 ¹)	3,027 (9)	Ca(4)-As(5 ¹)	2,918 (9)
Ca(4)-As(3 ¹)	3,071 (12)	Ca(4)-As(6 ¹)	3,031 (9)

La Fig. 5 schématise l'arrangement des octaèdres d'arsenic formant les sites 1 et 2. Ces octaèdres forment un enchaînement infini s'étendant parallèlement à **a**. Il existe deux chaînes de ce type dans la maille élémentaire à $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ qui se déduisent l'une de l'autre par les opérations de symétrie du groupe spatial.

La distribution des atomes dans les différentes positions permet de définir la formule de cette phase. Le nombre d'atomes de calcium possédant un taux d'occupation de 1 est de 10. Il s'y ajoute x atomes (position ω , site 2, Fig. 1). Les positions α et β des sites 1 et 2 sont des positions générales du groupe spatial. Le taux d'occupation moyen de celles-ci pour le site 1 ne peut dépasser 0,5. Il en résulte que le nombre maximal d'atomes de silicium est 12. Chaque fois que le site 2 est occupé par un atome de calcium, on ne peut y placer deux atomes de silicium. La formule doit donc s'écrire Ca_{10+x}Si_{12-2x}As₁₆ avec $0 \leq x \leq 4$.

Cette formulation est en excellent accord avec les résultats des analyses chimiques. Les limites expérimentales de x sont 0,7 et 2,5. Pour le monocristal étudié, x est égal à $4 \times 0,36 = 1,44$.

Nous remercions Mademoiselle M. Th. Le Bihan du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris VI pour ses conseils et les discussions que nous avons eues sur ce travail.

Références

- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374.
- GUYADER, J. (1967). *Rev. Chim. Min.* **4**, 937-954.
- HAMON, M., GUYADER, J. & LANG, J. (1974). *Rev. Chim. Min.* Sous presse.
- IANDELLI, A. & FRANCESCHI, E. (1973). *J. Less Common Met.* **30**, 211-216.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- LAURENT, Y. (1968). *Rev. Chim. Min.* **5**, 1019-1050.
- MAUNAYE, M., GUYADER, J., LAURENT, Y. & LANG, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 347-352.
- MAUNAYE, M., MARCHAND, R., GUYADER, J., LAURENT, Y. & LANG, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 561-564.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PARTHÉ, E. (1972). *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*. Paris: Gordon & Breach.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WADSTEN, T. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1232-1238.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.