

Étude de la Substitution du Groupement SiO_4 par $(\text{OH})_4$ dans les Composés $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$ de Type Grenat

PAR C. COHEN-ADDAD ET P. DUCROS

Laboratoire de Physique Générale et de Spectrométrie Physique associé au Centre National de la Recherche Scientifique, Faculté des Sciences, Grenoble, France

ET E. F. BERTAUT

Centre d'Études Nucléaires et Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble, France

(Reçu le 17 novembre 1966)

The $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$ substitution has been studied in the hydrogarnets of formula $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-4x}$, particularly in the compounds $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ and the solid solution $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$. Infrared spectroscopy at 300 and 4°K shows the existence of 'free' O-H groups (excluding hydrogen bonds) and suggests the importance of both the structural unity $\text{Al}(\text{OH})_6$ in $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ and the existence of SiO_4 groups with a disordered distribution in the solid solution. Neutron diffraction at low temperatures shows an O-H length from 0.93 to 0.95 Å and confirms a disordered distribution of silicon atoms in the solid solution. The structures of the two compounds have been refined. The location of hydrogen atoms in the solid solution is not well defined but is confirmed by study of nuclear magnetic resonance spectra of protons in this compound.

A comparative study of these structures with the structure of grossularite, $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$, shows that the dimensions of AlO_6 octahedra are not changed significantly during the substitution and that there is no formation of a structural entity $(\text{OH})_4$. The fundamental polyhedra are either $\text{Al}(\text{OH})_6$ or both SiO_4 and $\text{AlO}_{6-x}(\text{OH})_x$. These results are in agreement with the interpretation of infrared spectra. We propose $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_x[\text{Al}(\text{OH})_{6-2x}]_2$ as the formula for the solid solutions.

Introduction

Les grenats forment une grande famille de composés de la chimie minérale, allant des orthosilicates étudiés par Menzer (1926) aux grenats de terres rares découverts par Bertaut & Forrat (1956*a, b*).

Les grenats, de formule générale $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, appartiennent au groupe spatial $Ia3d$. Les huit molécules de la maille élémentaire se répartissent de la façon suivante:

16A	en	16(a)	(0, 0, 0)
24B	en	24(c)	$(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4})$
24X	en	24(d)	$(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4})$
96O	en	96(h)	(x, y, z)

Cette configuration comporte différents polyèdres de coordination: le tétraèdre XO_4 et l'octaèdre AO_6 indépendants, le dodécaèdre BO_8 , à faces triangulaire, proche d'un cube, ayant des arêtes communes avec les deux autres polyèdres. La Fig. 1 représente une telle structure (pour la clarté de la figure, seulement six faces du dodécaèdre ont été tracées).

Les silicates ($\text{X}=\text{Si}$) existent à l'état naturel avec de nombreuses substitutions sur les sites (a) et (c): $\text{A}=\text{Al}$, Cr , Fe ... et $\text{B}=\text{Ca}$, Mn , Mg ... Les substitutions sur le site (d) sont également possibles. Citons, par exemple, les composés:

$\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3$ (Thilo, 1941), $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)$ et $\text{Y}_3\text{Ga}(\text{GaO}_4)_3$ (Bertaut & Forrat, 1956*a, b*), $\text{Mg}_2\text{Ca}_2\text{Na}(\text{AsO}_4)$ et $\text{A}_2\text{B}_3(\text{GeO}_4)_3$ avec $\text{A}=\text{Ga}$, Al , Fe , Cr et $\text{B}=\text{Ca}$, Mn (Durif, 1959*a, b*; Gentile & Roy, 1960).

D'une façon générale, A. Durif a montré que la substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{XO}_4$ est toujours possible dans les

tétraédrique régulière et de compenser le déséquilibre de valence éventuellement produit. Il place ainsi le groupement SiO_4 sur le même plan que les autres anions complexes.

L'existence de très nombreuses séries solides a été montrée, notamment la série $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3-\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ (Geller & Miller, 1959).

Notre étude a porté sur la substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$ dans le grenat $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ isomorphe du grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$. Flint, McMurdie & Wells (1941) avaient déjà montré l'existence de cette substitution et obtenu une série d'hydrogrenats dont un, la plazolite, $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$, existant à l'état naturel, a été étudié par Pabst (1942).

Nous avons précédemment étudié la répartition des atomes d'hydrogène dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ par diffraction neutronique à température ordinaire et par résonance magnétique nucléaire (Cohen-Addad, Ducros, Durif, Bertaut & Delapalme, 1964). Afin de préciser les résultats obtenus, nous avons repris l'étude de cette substitution par diffraction neutronique et spectroscopie infrarouge à basse température, dans l'aluminate $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et dans un hydrogrenat mixte, synthétique, de composition voisine de celle de la plazolite.

1. ÉTUDE DE L'HYDROGRENAT $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$

Dans une précédente étude (Cohen-Addad *et al.*, 1964), nous avons obtenu, comme longueur du groupement hydroxyle O-H de ce composé, de maille 12,57 Å, la valeur de 1,13 Å. Cette longueur, valant en général de orthosilicates à condition de conserver une charpenet

0,96 à 1 Å, semble trop grande. Nous avons donc cherché à préciser la structure de ce composé par l'étude de son spectre d'absorption infrarouge et par diffraction neutronique à basse température, les résultats de l'affinement précédemment effectué sur des mesures peu précises et peu nombreuses paraissant contestables.

Étude de l'hydrogrenat par spectroscopie infrarouge

A. Dispositifs expérimentaux

Le spectre d'absorption infrarouge a été observé à 300, 77 et 4°K sur des pastilles de KBr contenant 0,5% d'aluminate, à l'aide des spectrographes Perkin-Elmer, modèles 221 et 237 pour la région spectrale 4000-650 cm^{-1} et du spectrographe Beckman, modèle IR5A pour la région 900-250 cm^{-1} . Des échantillons partiellement deutérés ont également été étudiés.

Deutération

Celle-ci est réalisée dans un tube scellé contenant l'aluminate et un excès d'eau lourde, chauffé à 200°C pendant huit jours puis refroidi très lentement. Le composé obtenu, $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{2,6}(\text{OD})_{9,4}$ a été contrôlé par diffraction des rayons X et dosé par spectroscopie infrarouge*. Cette méthode générale d'échange isotopique fut, par la suite, appliquée à d'autres hydroxydes. Cependant, nous n'avons pu éviter la formation d'un

* Nous remercions Mr Ceccaldi, du Laboratoire des Isotopes Stables du Centre d'Études Nucléaires de Saclay, qui a bien voulu effectuer ce dosage.

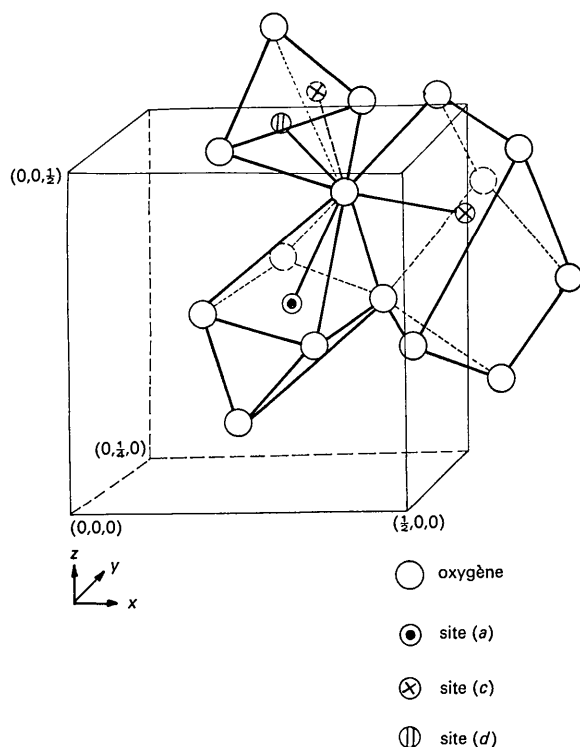


Fig.1. Les différents polyèdres de la structure grenat.

carbo-aluminate, impureté déjà signalée par d'autres auteurs entraînant l'apparition d'une bande d'absorption vers 1500 cm^{-1} .

Dispositif pour les basses températures

Un cryostat métallique à deux enceintes, construit selon un modèle utilisé par Veyssié (1966), permet d'obtenir la température de l'hélium liquide; la pastille contenant l'échantillon étudié est placée dans la partie inférieure du cryostat munie de fenêtres mobiles (lames de CaF_2 , CINa ...); son refroidissement est assuré par conduction.

B. Résultats

La Fig.2 représente les bandes d'absorption des groupements O-H et O-D†.

Les valeurs des principaux maxima d'absorption sont résumées dans le Tableau 1.

† Nous remercions Madame Veyssié, du Centre National de la Recherche Scientifique à Grenoble, Monsieur Cornu et sa collaboratrice, Madame Perroud, du Laboratoire de Spectrométrie de Masse du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, d'avoir bien voulu nous accepter dans leurs laboratoires pour y effectuer certains spectres.

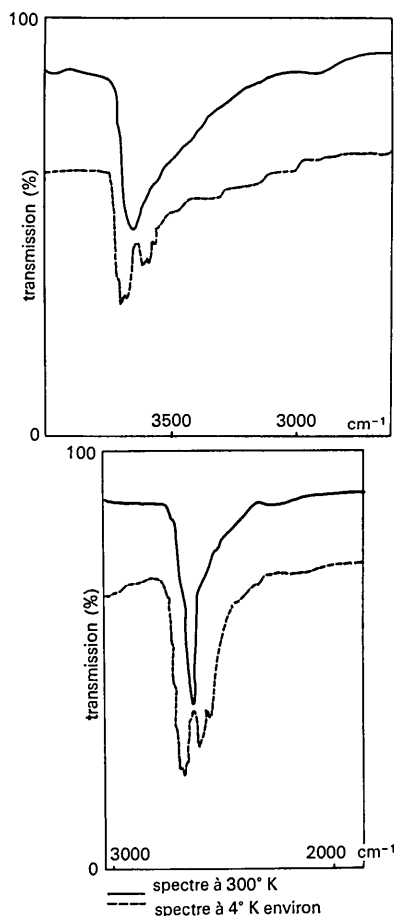


Fig.2. Bandes d'absorption infrarouge des groupements O-H et O-D dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$.

Tableau 1. Absorption infrarouge de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{2,6}(\text{OD})_{9,4}$

Température	$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$	$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{2,6}(\text{OD})_{9,4}$
300°K	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 3660 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 = 800 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 = 500 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2700 \text{ cm}^{-1} \\ - \\ 500 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$
77°K environ	mêmes résultats qu'à 300°K	
4°K environ	$\left\{ \begin{array}{l} 3680 \text{ cm}^{-1} \\ 3590 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2790 \text{ cm}^{-1} \\ 2640 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

A 300°K et à 77°K, les bandes sont larges; à 4°K, la bande de la vibration est résolue en deux groupes de bandes:

$$\begin{aligned} 3690, 3670 \text{ cm}^{-1} & \quad (\nu_{\text{O-D}} = 2720 \text{ cm}^{-1}) \\ 3600, 3580, 3560 \text{ cm}^{-1} & \quad (\nu_{\text{O-D}} = 2660, 2620 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

C. Interprétation

La complexité de la maille cristalline comportant 96 groupements O-H formant, autour des cations, des octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$, des dodécaèdres $\text{Ca}(\text{OH})_8$ et des tétraèdres $(\text{OH})_4$, entraîne une grande complexité du spectre de la vibration O-H.

La valeur élevée de ν_1 , vibration de valence du groupement O-H à 300°K montre qu'il n'y a pas de liaison hydrogène qui entraînerait la présence d'une vibration de valence vers 3100-3500 cm^{-1} . La longueur du groupement O-H doit être très proche la de valeur théorique 0,97 Å et la constante de force de la liaison O-H de l'ordre de $7,6 \cdot 10^5$ dynes.cm⁻¹. Un tel groupement sera, dans la suite, appelé 'libre'. Ce résultat est en accord avec de précédentes mesures (Hunt, 1959; Emschwiller, Henry, Rabot & Mounier, 1962). Nous avons interprété les autres vibrations à l'aide de données expérimentales antérieures.

Le grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$ présente dans la région 400-600 cm^{-1} un spectre d'absorption infrarouge assez complexe dû en partie à des bandes de vibration du groupement, en coordination 6, Al-O (Tarte, 1959; Kolesova, 1959).

Les stannates de métaux bivalents, hydroxydes cubiques de formule $\text{MSn}(\text{OH})_6$ présentent, comme $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$, des octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ de symétrie S_6 . Les principales bandes de vibration du spectre d'absorption infrarouge ont été interprétées de la façon suivante (Lorenzelli, Dupuis & Lecomte, 1964):

- 3100, 3200 cm^{-1} un doublet, vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ de type A_u et E_u
- 1170, 1100 cm^{-1} deux doublets, vibration de déformation O-H de type A_u et E_u
- 840, 740 cm^{-1} un doublet, vibration de valence $\nu_{\text{Sn-O}}$ de type A_u et E_u .

Ces résultats nous suggèrent une interprétation possible du spectre de l'aluminate:

- ν_3 indépendante de l'échange isotopique, peut être attribuée à une vibration de valence du groupement Al-O.

ν_2 dont la bande a une intensité faible, est attribuée à une vibration de déformation Al-O-H.

A 4°K, la résolution en deux groupes de bandes peut être attribuée aux deux vibrations de valence du groupement O-H, de type E_u et A_u dans l'octaèdre $\text{Al}(\text{OH})_6$ de symétrie S_6 (qui ne donneraient qu'une seule vibration F_u dans le cas d'un octaèdre régulier). La présence de plusieurs maxima dans chaque bande est probablement due à l'existence d'un champ cristallin important, entraînant le couplage des seize octaèdres de la maille élémentaire.

Ces résultats, concernant notamment la longueur du groupement hydroxyle, nous ont amenés à revoir l'affinement de la structure de l'aluminate par une étude de la diffraction neutronique à basse température.

Étude de l'hydrogrenat par diffraction neutronique à basse température

A basse température, l'agitation thermique des atomes d'hydrogène diminue notablement, ce qui permet d'améliorer la qualité des spectres de diffraction neutronique; nous avons donc utilisé cette technique à 77°K et à 4°K.

A. Résultats expérimentaux

Des diagrammes de poudres réalisés à 77°K et 4°K sont sensiblement identiques et présentent une nette amélioration sur le spectre effectué à 300°K (Cohen-Addad *et al.*, 1964). Ils ont été exploités tous les deux afin d'obtenir la meilleure détermination possible des paramètres des atomes d'oxygène et d'hydrogène. La Fig. 3 représente le spectre obtenu à 4°K.

B. Affinement de la structure

Plusieurs affinements ont été effectués avec un nombre variable de données par la méthode des moindres carrés avec matrice complète. En effet, l'empiètement des raies d'indices élevés, les unes sur les autres, est une cause d'erreur importante dans la mesure de leurs intensités. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2. L'introduction, pour les mesures à 77°K, d'un facteur de température, de valeur très faible, pour l'atome d'hydrogène ne donne pas lieu, dans chaque cas, à une variation sensible des paramètres.

Les déviations standard sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \text{O } \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z &= 0,0012 \\ \text{H } \sigma_x = 0,003 \quad \sigma_y = \sigma_z &= 0,002. \end{aligned}$$

Nous constatons que les résultats diffèrent notablement les uns des autres dans les trois cas, mais sont tous compatibles. Compte tenu des résultats de la spectroscopie infrarouge indiquant une valeur de la liaison O-H égale à 0,97 Å, nous avons adopté, comme paramètres les plus probables, les valeurs suivantes, représentant une moyenne des divers raffinements:

$$\begin{aligned} \text{O en } 96(h) & 0,030 \quad 0,054 \quad 0,637 \\ \text{H en } 96(h) & 0,149 \quad 0,088 \quad 0,799 \end{aligned}$$

Pour les atomes d'oxygène, les valeurs sont en accord avec une étude du composé par diffraction des rayons X (Weiss, Grandjean & Pavin, 1964). Les intensités calculées et observées à 4°K sont indiquées dans le Tableau 3 et conduisent à un facteur de véracité:

$$R = \frac{\sum_{hkl} (pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2)}{\sum_{hkl} pF_{\text{obs}}^2} = 0,12.$$

Le Tableau 4 représente les distances interatomiques (en Å) pour les différents polyèdres du cristal.

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de distances égales. Les déviations standard sont de 0,015 et 0,03 Å respectivement pour les distances O-cation et O-O et de 0,03 et 0,06 Å pour les distances H-cation et H-H. La Fig. 4 représente les éléments caractéristiques de la structure.

C. Discussion des résultats

Les atomes d'hydrogène sont situés pratiquement dans les faces des tétraèdres constitués par les atomes d'oxygène (à 0,2 Å de celles-ci), et ne forment pas de

tétraèdres réguliers dont l'existence n'est d'ailleurs pas imposée par le groupe d'espace. Toutefois, la symétrie propre de chaque tétraèdre étant celle d'un axe 4 de rotation-inversion, elle impose des distances H-site (d) vide égales. Par ailleurs, les quatre groupements O-H associés aux tétraèdres (O_4) ne correspondent pas à une entité structurale remarquable. En effet, la plus courte distance entre deux protons de tétraèdres différents vaut 2 Å et est donc inférieure à deux des six distances H-H d'un groupe $(OH)_4$. Il y a une répartition à peu près uniforme de protons dans le cristal, leurs positions devant assurer une valeur minimale à l'énergie électrostatique du cristal. La comparaison de cette structure, avec celle du grossulaire étudié par Abrahams & Geller (1958), puis par Prandl (1966), dont les éléments essentiels sont reproduits dans le Tableau 5, montre que le polyèdre le plus déformé par la substitution $SiO_4 \rightarrow (OH)_4$ est le tétraèdre, la distance O-site (d) variant de 1,649 à 1,92 Å. Une telle variation de 1,649 à 1,88 Å est également observée dans la substitution $SiO_4 \rightarrow FeO_4$ effectuée entre le grossulaire

Tableau 2. Affinement de la structure de $Al_2Ca_3(OH)_{12}$

	Affinement 1 (77°K) ($h^2 + k^2 + l^2$) ≤ 128	Affinement 2 (77°K) ($h^2 + k^2 + l^2$) ≤ 52	Affinement 3 (4°K) ($h^2 + k^2 + l^2$) ≤ 70
O en 96(h)	{ 0,028 0,049 0,641	0,029 0,050 0,641	0,032 0,054 0,637
H en 96(h)	{ 0,142 0,087 0,798	0,153 0,082 0,804	0,153 0,092 0,799

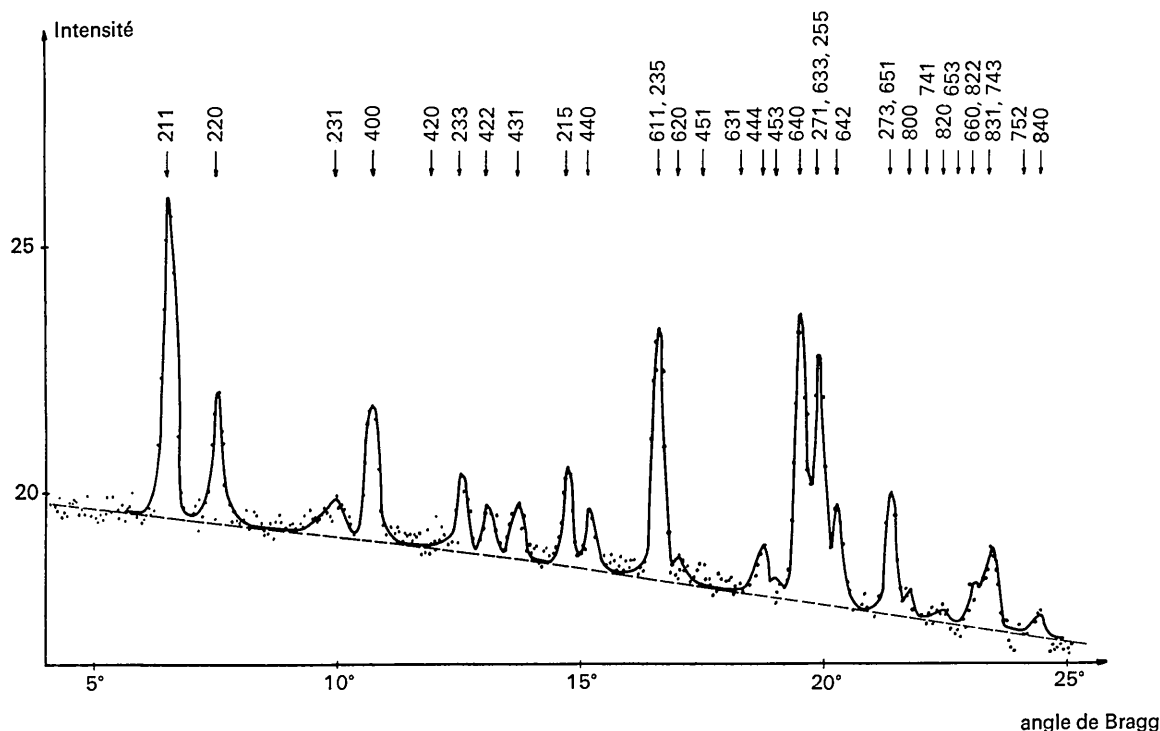


Fig. 3. Spectre de diffraction neutronique de $Al_2Ca_3(OH)_{12}$ à 4°K.

$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ (Geller & Gilleo, 1957; Geller & Miller, 1959). Le tétraèdre O_4 reste à peu près régulier au cours de la dilatation qui entraîne une déformation importante du dodécaèdre, les deux polyèdres ayant des arêtes communes. L'octaèdre, peu modifié, subit une contraction volumique de 10% environ.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge montrent que les différents groupements O-H sont libres. Ils interagissent très faiblement les uns avec les autres, un proton étant essentiellement lié à un atome d'oxygène. En effet, les distances d'un atome d'hydrogène aux atomes d'oxygène les plus proches (appartenant à une

face du tétraèdre O_4) valent 0,95 Å, 2,47 et 2,56 Å. La cohésion du cristal est assurée par les liaisons O-cation. La plus courte et la plus forte est Al-O. On peut donc considérer l'aluminate comme formé d'empilements d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$, cet octaèdre constituant l'unité structurale fondamentale de l'aluminate. L'interprétation des spectres d'absorption infrarouge à basse température n'est pas en contradiction avec cette conception.

Tableau 3. Diffraction neutronique de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ à 4°K: comparaison des intensités observées et calculées

hkl	$pF^2_{\text{observées}}$	$pF^2_{\text{calculées}}$
211	897	940
220	481	540
231	391	281
400	984	755
420	faible	5
233	566	532
422	347	271
431	585	479
215	1218	820
440	673	453
611	4029	3820
235	231	217
620	faible	43
451	faible	39
631	faible	107
444	944	823
453	faible	88
640	6796	6600
271	69	75
633	1596	1749
255	4257	4667
642	2011	2484
651	225	236
273	3455	3617
800	661	973
741	faible	23
820	245	79
653	faible	24
822	1358	1547
660	168	191
831	1183	1209
743	1921	1964
752	380	366
840	1323	749

Tableau 5. Distances interatomiques dans le grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$ (d'après Prandl)

Polyèdre	Liaison	Distance (Å)	Autre
Tétraèdre	Si-O	1,649	2,747
	O-O	2,582	
Octaèdre	Al-O	1,926	2,690
	O-O	2,758	
Dodécaèdre	Ca-O	2,328	2,484
	O-O	2,582	2,758
	O-O	2,852	2,972

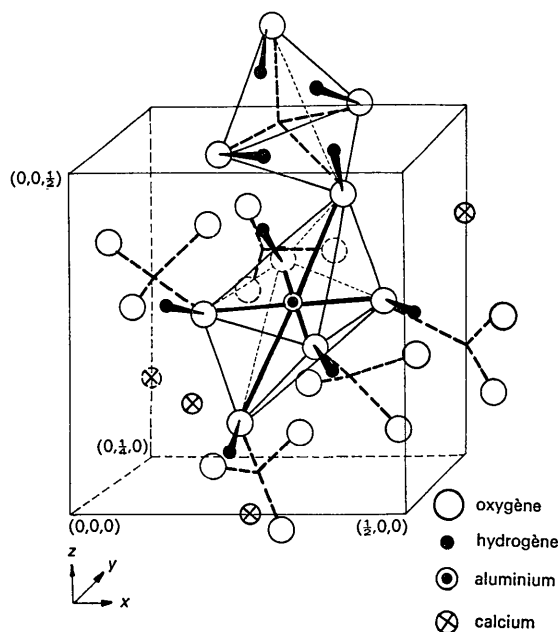
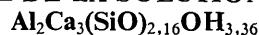


Fig.4. Structure de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$: l'octaèdre $\text{Al}(\text{OH})_6$ et son environnement.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$

Polyèdre de coordination	Atomes d'oxygène			Atomes d'hydrogène		
	Liaison	Distance (Å)	Autre	Liaison	Distance (Å)	Autre
Tétraèdre	O-site (d)	1,92 (4)	3,26 (2)	H-site (d)	1,29 (4)	2,53 (4)
	O-O	3,16 (4)		H-H	1,89 (2)	
Octaèdre	Al-O	1,89 (6)	2,77 (6)	H-O	0,95 (1)	2,47 (1)
	O-O	2,57 (6)		2,56 (1)	2,98 (1)	
Dodécaèdre	Ca-O	2,49 (1)	2,50 (1)	Al-H	2,47 (6)	2,83 (6)
	O-O	2,77 (4)	2,97 (2)	H-H	4,07 (6)	
		3,16 (2)	3,11 (4)	Ca-H	2,86 (1)	3,11 (1)
			3,51 Å	H-H	2,01 (2)	2,53 (2)
	Ca-Al			4,07 (4)	3,86 (4)	
	Angle Al-O-H					120°

2. ÉTUDE DE LA SOLUTION SOLIDE

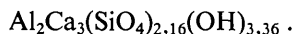


Nous avons cherché à étudier la répartition des atomes d'hydrogène dans le cas d'une substitution partielle $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$.

Préparation de l'hydrogrenat

La synthèse est réalisée par voie hydrothermale, selon une méthode utilisée par Flint & Wells (1941).

L'aluminate $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et la silice, SiO_2 , sont introduits en quantités stoechiométriques dans un autoclave et chauffés à 350°C sous 160 atmosphères pendant huit jours. Nous avons utilisé un autoclave de 125 cm³ afin de réaliser en une seule expérience, pour des raisons d'homogénéité, une quantité suffisante de produit (10 grammes environ) pour une étude par diffraction neutronique. Après lavage du produit à l'acide chlorhydrique dilué, un chauffage à 1200°C à la thermobalance* et une analyse chimique ont permis d'attribuer au composé la formule:



La diffraction des rayons X a confirmé l'appartenance de ce cristal au groupe d'espace $Ia3d$, le paramètre de la maille valant $11,94 \pm 0,01$ Å.

Étude préliminaire de la structure

Afin d'obtenir quelques données structurales avant d'entreprendre l'étude par la diffraction neutronique, nous avons étudié ce composé par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

A. Diffraction des rayons X

La comparaison des intensités calculées et observées des raies de diffraction de la poudre ont permis la détermination approchée de la position des atomes d'oxygène. Les paramètres suivants, choisis par comparaison des structures de l'aluminate $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et du silicate $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$ (Prandl, 1966) ont conduit à un bon facteur de véracité (Tableau 6):

$$x_0 = 0,033 \quad y_0 = 0,046 \quad z_0 = 0,645$$

$$R = \frac{\sum_{hkl} (pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2)}{\sum_{hkl} pF_{\text{obs}}^2} = 0,12$$

Nous avons supposé une répartition statistique des atomes de silicium sur le site 24(d).

Toutefois, compte tenu de la précision des mesures (10%) et du faible facteur de diffusion atomique de l'atome d'oxygène, nous n'avons pas entrepris l'affinement de la structure à l'aide de ces mesures.

* Nous remercions Monsieur Moreau, de la Section de Métallurgie du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, qui a bien voulu effectuer cette mesure, et Madame Michel-Lévy-Christophe, du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de la Sorbonne, qui a contribué à la réalisation des synthèses hydrothermales.

Tableau 6. Diffraction des rayons X de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$: comparaison des intensités calculées et observées

<i>hkl</i>	$pF_{\text{observés}}^2$	$pF_{\text{calculés}}^2$
400	229	210
420	800	654
233	66	46
422	160	133
431	177	160
215	288	292
440	46	51
611	299	269
235	240	216
620	0	35
451	0	1,2
631	0	0,2
444	314	331
453	0	23
640	685	709
271	7,3	4,5
633	6,1	3,7
255	148	91
642	1048	1103
651	87	63
273	4,3	3,1
800	261	390
741	0	38
820	0	9,8
653	0	2,7
840	480	482
842	664	629
664	346	356

B. Étude du composé par absorption infrarouge à température ordinaire

Les spectres (Fig. 5) réalisés sur des pastilles de KBr, de 4000 à 650 cm⁻¹, à l'aide du spectrographe Perkin Elmer, modèle 237, présentent une bande à 3600 cm⁻¹, caractéristique de la vibration de valence du groupement O-H libre, de longueur 0,97 Å environ. Cette bande est large. Une bande intense, double, à 850 cm⁻¹ et 940 cm⁻¹, est caractéristique des vibrations du tétraèdre SiO_4 isolé. Une bande très large vers 450 cm⁻¹ peut être attribuée, comme dans l'hydrogrenat $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ à une vibration Al-O.

Spectre à basse température

A 77°K et à 4°K, aucun affinement de la bande de vibration des hydroxyles n'est observé. Ceci peut être interprété par l'hypothèse de la répartition désordonnée des atomes de silicium. Cela crée une dissymétrie du champ cristallin au niveau des protons qui vibrent selon un grand nombre de fréquences et l'on observe une bande large, quelle que soit la température.

Détermination de la structure par diffraction neutronique

A. Résultats expérimentaux

Le spectre d'un diagramme de poudre, enregistré à 4°K, est représenté sur la Fig. 6.

B. Détermination de la structure par la diffraction neutronique

Hypothèse préliminaire

Une première hypothèse a consisté à utiliser les données du paragraphe 1 et à placer les atomes d'hydro-

gène sur des positions analogues à celles qu'ils occupent dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$:

$$x_{\text{H}}=0,16 \quad y_{\text{H}}=0,05 \quad z_{\text{H}}=0,83 .$$

Dans ce cas, la longueur du groupement O-H et la distance H-site (d) valent respectivement 0,98 et 1,2 Å. L'affinement effectué à partir de ces valeurs localise les protons nettement à l'extérieur des tétraèdres O_4 avec une distance H-site (d) valent 1,6 Å. Mais la convergence de cet affinement n'est pas satisfaisante. On obtient, en effet, une valeur peu vraisemblable pour la longueur O-H (1,25 Å). D'autre part, l'introduction d'un facteur de température relatif à l'hydrogène tend à 'effacer' la contribution des atomes d'hydrogène, ce facteur prenant une valeur très grande.

Recherche de la position des atomes d'hydrogène par le calcul de sections de Fourier

Nous avons donc entrepris la détermination des positions des protons par le calcul de sections de Fourier par différents plans du cristal. Nous avons attribué aux facteurs de structure observés le signe des facteurs de structure calculés sans les atomes d'hydrogène. Une normalisation des intensités par la méthode des poids statistiques (Bertaut & Dulac, 1956) a permis de leur soustraire la contribution des atomes d'oxygène. Ceci fait apparaître nettement les atomes de silicium dans le site $24(d)$ (Fig. 7). Par l'étude d'un grand nombre de sections calculées autour des pics négatifs observés, attribuables aux atomes d'hydrogène, nous avons obtenu les paramètres:

$$x_{\text{H}}=0,11 \quad y_{\text{H}}=0,08 \quad z_{\text{H}}=0,61 .$$

Un tel pic, dont le maximum réel est dans le plan $z=0,14$, est visible sur la Fig. 7(b).

Affinement

Un affinement par la méthode des moindres carrés avec matrice complète a conduit aux valeurs:

				Écarts standard
96 O en 96(h)	$x=0,038$	$y=0,048$	$z=0,645$	0,0015
28 H en 96(h)	$x=0,11$	$y=0,06$	$z=0,616$	0,009
$R = \frac{\sum_{hkl} (pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2)}{\sum_{hkl} pF_{\text{obs}}^2} = 0,15 .$				

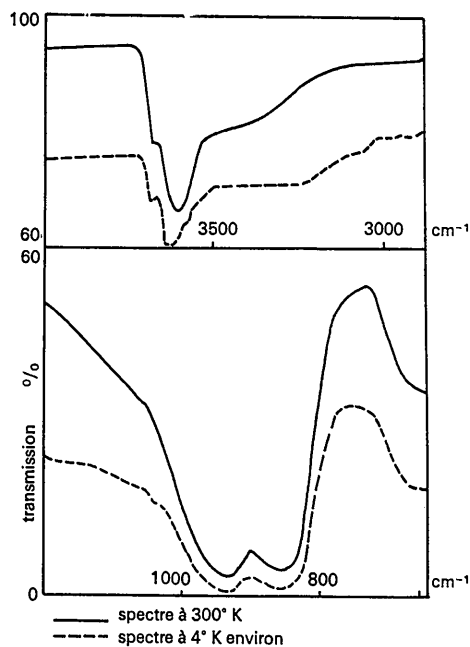


Fig. 5. Spectres d'absorption infrarouge de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$ à 300°K et à 4°K.

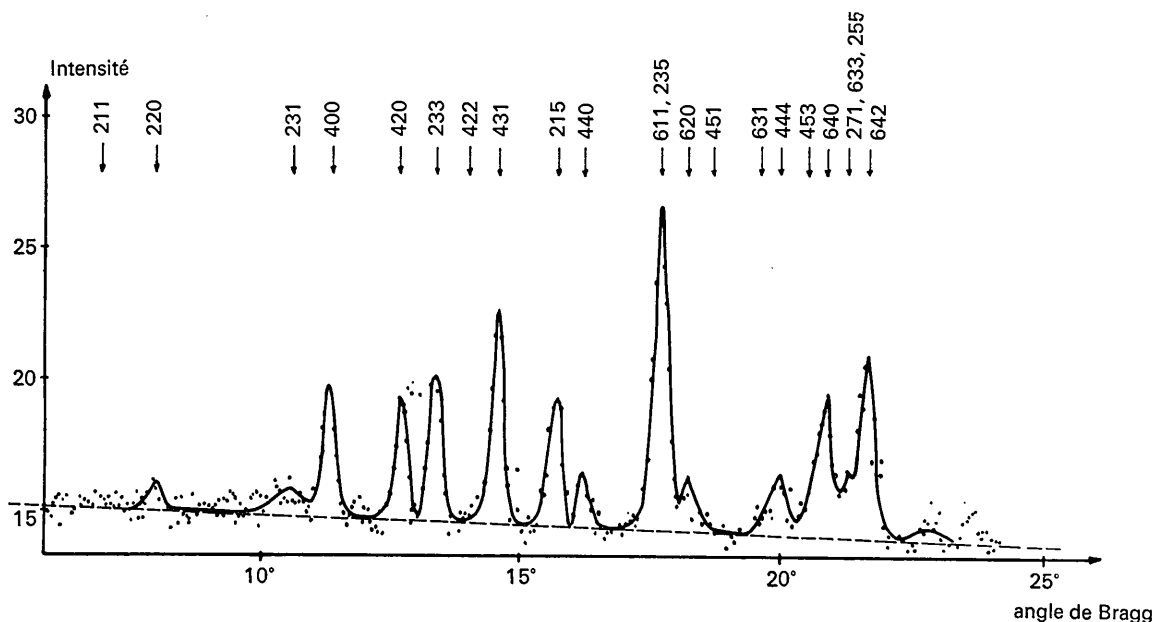


Fig. 6. Spectre de diffraction neutronique de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$ à 4°K.

Les intensités calculées et observées sont indiquées dans le Tableau 7.

La grande incertitude sur les paramètres des protons est liée à la médiocre précision des mesures: le fond continu important du spectre, dû à la diffusion incohérente des protons, limite le nombre des intensités des raies de diffraction mesurables. Ce défaut est inhérent au spectre d'une poudre contenant des atomes d'hydrogène. Mais le cas de l'hydrogrenat mixte est moins favorable que celui de l'aluminat $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ à cause du petit nombre de protons mis en jeu (trois fois moins que dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$) et, par conséquent, de leur faible contribution à l'intensité totale des raies de diffraction. Toutefois, une distance O-H convenable et l'obtention d'un faible facteur de Debye relatif à l'hydrogène, de l'ordre de $1,5 \text{ \AA}^2$, au cours d'un ultime affinement permettent de conclure que ces valeurs constituent une approche correcte de la structure mais très imprécise pour la position des atomes d'hydrogène. Les principales distances interatomiques sont représentées dans le Tableau 8.

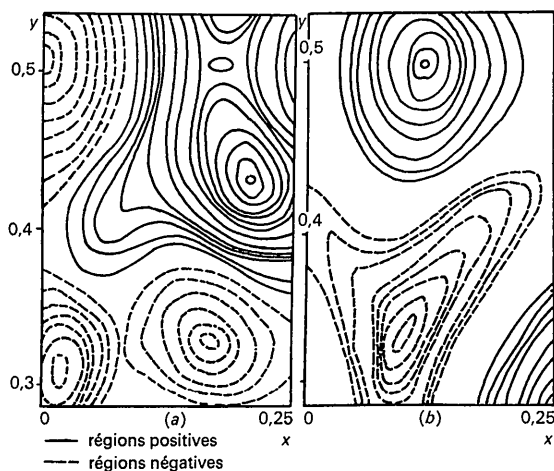
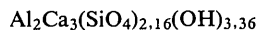


Fig. 7. Détermination de la structure de



par la diffraction neutronique: section de Fourier par le plan $z=0,25$. (a) avec la contribution des atomes d'oxygène. (b) sans leur contribution.

Les écarts standard sont respectivement de $0,015$ et $0,03 \text{ \AA}$ sur les distances O-cation et O-O et de $0,1$ et $0,2 \text{ \AA}$ sur les distances H-cation et H-H.

Étude de la répartition atomique sur la droite formée par le groupement O-H

Afin de vérifier les paramètres attribués, après affinement, aux atomes d'hydrogène, nous avons calculé à l'aide des facteurs de structure observés, la série de Fourier sur la droite O-H au voisinage de ces deux atomes. L'équation de cette droite s'écrit:

$$\frac{x-0,038}{0,072_j} = \frac{y-0,048}{0,012_j} = \frac{z-0,645}{-0,029} = t.$$

La Fig. 8 représente la densité atomique expérimentale selon la droite O-H. Mais, à cause des effets de sommation finie des pics de l'atome d'oxygène pour $t > 0$ et de l'atome de calcium pour $t < 0$ (le point correspondant à $t = -1,6$ est à $0,9 \text{ \AA}$ d'un atome de calcium), cette courbe ne représente pas la densité réelle. Il faut

Tableau 7. Diffraction neutronique de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$: comparaison des intensités observées et calculées

hkl	$pF^2_{\text{observés}}$	$pF^2_{\text{calculés}}$
211	0	7
220	69	59
231	211	10,5
400	754	548
420	883	714
233	1271	1291
422	171	52
431	1843	1613
215	1442	1110
440	652	639
611	2304	2779
235	1651	1992
620	532	744
451	122	30
631	233	246
444	869	1118
453	644	629
640	2260	2148
271	0,1	0,1
633	73	84
255	1073	1244
642	3244	3263

Tableau 8. Distances interatomiques (Å) dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$

Polyèdre de coordination	Atomes d'oxygène		Atomes d'hydrogène		
Tétraèdre	{	Si-O	1,72 (4)	H-site (d)	1,8 (4)
		O-O	2,76 (2)	H-H	2,5 (4)
Octaèdre	{	Al-O	1,89 (6)	H-O	0,93 (1)
		O-O	2,63 (6)		3,1 (1)
Dodécaèdre	{	Ca-O	2,40 (1)	Al-H	2 (6)
		O-O	2,69 (4)	H-H	2,2 (6)
			2,76 (2)	Ca-H	2,6 (1)
			3,04 (4)	H-H	3,4 (4)
			3,35 (6)		4,4 (4)
	Ca-Al	3,35 (6)			
	Si-Al	3,35 (6)			
	Si-Ca	1,49 (2)		3,5 (2)	
				2,5 (2)	

donc corriger la courbe expérimentale des effets d'empatement pour déceler la position du minimum vrai dû à l'atome d'hydrogène. Ce minimum, dû à un plus grand nombre de protons dans le cas de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$, donc plus intense, n'est pas masqué par ces effets. Nous avons pour cela utilisé la procédure suivante:

Les valeurs théoriques de $\rho_{\text{Ca}}(t)$ ont été calculées à partir de celles de $\rho_{\text{O}}(t)$ au voisinage du maximum central par la relation:

$$\frac{\rho_{\text{Ca}}(t)}{\rho_{\text{O}}(t)} = \frac{f_{\text{Ca}}}{f_{\text{O}}}$$

où f_{Ca} et f_{O} sont les facteurs de diffusion. Ceci permet d'obtenir des valeurs approchées de $\rho_{\text{O}}(t)$ et de les retrancher aux ordonnées de la courbe pour $t > 0$. Nous obtenons $\rho_{\text{H}}(t)$ et constatons la présence d'un minimum assez plat à la position déduite de l'affinement; l'écart entre les rapports $(\rho_{\text{H}}/\rho_{\text{O}})_{\text{max}}$ et $\rho_{\text{H}}/\rho_{\text{O}}$ peut s'expliquer par l'existence probable d'un minimum secondaire dû à l'atome de silicium.

C. Discussion de la structure

Étude des différents polyèdres

La substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$ entraîne une répartition statistique des atomes de silicium et d'hydrogène respectivement sur les sites $24(d)$ et $96(h)$. Les atomes d'hydrogène sont situés à l'extérieur des tétraèdres à peu près réguliers constitués par les atomes d'oxygène (à 0,8 Å environ de leurs faces) et ne forment pas de groupements $(\text{OH})_4$, isolés. Les tétraèdres formés par les atomes d'hydrogène sont, comme dans l'aluminate, très irréguliers. Un proton a un premier voisin dans le dodécaèdre à 1,4 Å. Le Tableau 9 résume l'évolution des différents polyèdres de coordination au cours de la substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$.

On constate que, dans la solution solide, la présence du silicium entraîne la contraction des tétraèdres O_4 . Le spectre d'absorption infrarouge du groupement SiO_4 ainsi formé est analogue à celui du grossulaire $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$ qui présente deux bandes à 900 cm^{-1} et 850 cm^{-1} (Tarte, 1959), et à celui des orthosilicates en général comportant deux à quatre bandes dans la région 1000–800 cm^{-1} . Il montre donc que la liaison

Si-O est fortement covalente comme dans tous les orthosilicates. Cependant, la présence de groupements OH entraîne, comme dans l'aluminate $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$, une dilatation des tétraèdres O_4 et une valeur de la distance Si-O un peu supérieure aux valeurs généralement observées dans les silicates (1,55 à 1,69 Å), la variation de cette distance étant proportionnelle au rapport $\text{SiO}_4/(\text{OH})_4$, au cours de la substitution.

Nous avons exclu l'hypothèse d'une répartition désordonnée d'atomes d'aluminium sur les positions vides du site d , donc en coordination 4 comme cela est le cas dans de nombreux aluminosilicates, ce qui laisserait des octaèdres vides; en effet, nous n'observons pas la bande d'absorption infrarouge vers 720–780 cm^{-1} caractéristique d'une liaison covalente Al-O et du groupement AlO_4 dans les aluminosilicates (Kolesova, 1959). D'autre part, dans ce cas, le calcul des intensités des raies de la diffraction des rayons X ne concorde pas du tout avec les valeurs observées (le facteur de

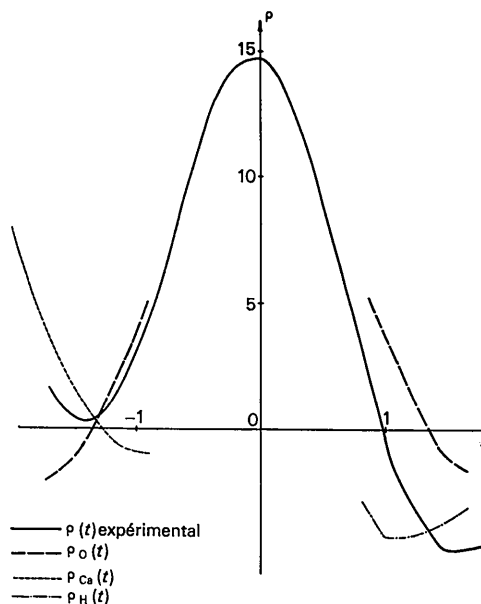


Fig. 8. Densité atomique sur la droite formée par le groupement O-H dans $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.36}$.

Tableau 9. Variation des polyèdres de coordination dans les composés $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-4x}$

Polyèdre	$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$		$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.36}$		$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$	
Tétraèdre						
O-site d	1,92 Å		1,72 Å		1,649 Å	
O-O	3,16	3,26	2,76	2,84	2,582	2,747
H-site d	1,29		1,8			
Octaèdre						
Al-O	1,89		1,89		1,926	
O-O	2,57	2,77	2,63	2,69	2,690	2,758
Al-H	2,47	2				
Dodécaèdre						
Ca-O	2,49	2,50	2,40	2,47	2,328	2,484
O-O	2,77	2,97	2,69	2,76	2,582	2,758
	3,16	3,11	2,76	3,04	2,852	2,972
Ca-H	2,86	3,11	2,6	3,3		
O-H	0,95		0,93			

véracité R varie de 0,12 à 0,20). Il faut donc considérer l'hydrogrenat mixte comme un empilement de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres $\text{AlO}_{6-x}(\text{OH})_x$ avec x voisin de 3,36. Le Tableau 9 montre que l'octaèdre est le polyèdre le moins déformé en moyenne, dans cette série et constitue donc l'élément structural le plus stable.

Confirmation de la structure par la résonance magnétique nucléaire des protons

Pour vérifier l'existence d'une très courte distance H-H dans le dodécaèdre, nous avons observé le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons; comme pour le composé $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$, (Cohen-Addad *et al.*, 1964), nous avons comparé le second moment mesuré de la raie de résonance au second moment théorique calculé à partir des distances H-H. La Fig. 9 représente la raie de résonance, enregistrée au spectromètre Varian, à 60 MHz.

On observe une largeur de raie de $10,5 \pm 0,3$ G; on en déduit un second moment expérimental de 14 ± 2 G². La présence inévitable d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon donne une contribution supplémentaire de 1 G². La largeur de la raie de résonance, due à l'interaction dipolaire entre spins, compte tenu de la répartition statistique des protons sur un site partiellement occupé s'exprime à l'aide de la formule de van Vleck (Abragam, 1961):

$$\overline{\Delta H^2} = 360 f \sum_k \frac{1}{r_{ik}^6} + 126 \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6}$$

$\overline{\Delta H^2}$ = second moment de la raie de résonance

f = concentration des protons

r_{ik} = distances H-H

r_{jk} = distances H-Al.

Avec les distances du Tableau 8, connues avec une faible précision, nous obtenons, pour le second moment, la valeur calculée $\Delta H^2 = 20$ G², cohérente avec la valeur expérimentale. La contribution la plus impor-

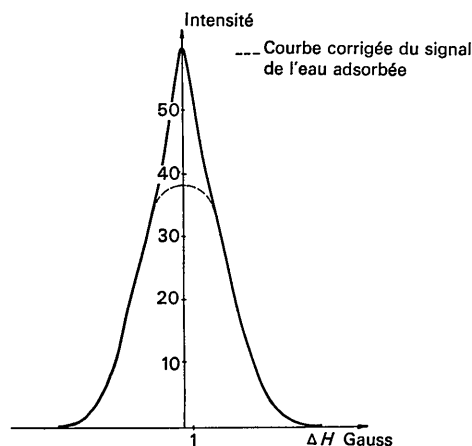


Fig. 9. Résonance magnétique nucléaire des protons de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$: Courbe d'absorption.

tante au second moment provient des premiers voisins: l'interaction d'un proton avec son premier voisin à une distance de 1,4 Å donne une contribution de 14 G²; mais, pour une distance de 1,7 Å, cette contribution ne vaudrait plus que 4,4 G², valeur incompatible avec le résultat expérimental. On peut donc en déduire l'existence d'une courte distance H-H comprise entre 1,45 et 1,6 Å; ceci est en accord avec les résultats de la diffraction neutronique.

3. CONCLUSION

Nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales très différentes afin d'étudier la répartition des atomes d'hydrogène au cours de la substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$ dans deux hydroxydes cubiques, appartenant à la famille des grenats. Par suite de la diffusion incohérente des protons importante dans la diffraction par une poudre, la diffraction neutronique ne permet pas l'obtention d'une bonne précision sur la position des atomes d'hydrogène. Dans le cas de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ où il y a beaucoup de protons par maille élémentaire, la structure a été affinée; cependant, l'écart standard sur la position des atomes d'hydrogène est supérieur à celui obtenu sur les atomes d'oxygène. La spectroscopie infrarouge a conduit à des résultats cohérents avec ceux de la diffraction neutronique. Dans le cas de la solution solide, nous n'avons obtenu qu'une approche très imprécise de la position des atomes d'hydrogène, à cause du petit nombre de protons mis en jeu. Cependant, la spectroscopie infrarouge, qui nous a renseignés sur la nature des groupements O-H et le désordre des tétraèdres SiO_4 , et la résonance magnétique nucléaire ont conduit à des résultats compatibles avec la structure proposée.

A l'aide de toutes ces études, nous pouvons énoncer quelques règles concernant la substitution $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$ dans les orthosilicates de type grenat:

(a) Elle entraîne la formation d'hydroxydes cubiques à groupements hydroxyles libres, sans liaison hydrogène.

(b) Il y a, au cours de la substitution, conservation d'une charpente de tétraèdres indépendants à peu près réguliers d'atomes d'oxygène. La dilatation de ce polyèdre est compatible avec celle que l'on observe dans d'autres substitutions, par exemple, $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{FeO}_4)$ (le rayon ionique de l'atome central variant dans ce cas de 0,41 à 0,64 Å).

(c) Il y a conservation, au cours de la substitution, sans déformation importante de l'octaèdre AlO_6 .

(d) Il n'y a pas de groupement privilégié H_4 de quatre protons à l'intérieur des tétraèdres O_4 car les distances H-H entre deux tétraèdres voisins valant 2 Å sont plus courtes que deux des distances H-H d'un même tétraèdre (2,5 Å). Dans le cas de l'échange total, les protons sont pratiquement dans les faces de ces tétraèdres, ce qui conduit à une répartition à peu près uniforme dans le cristal. On peut donc considérer l'aluminate comme un empilement d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ reliés entre

eux par des ions Ca^{2+} , l'octaèdre étant le polyèdre fondamental de la structure.

Dans le cas de la substitution partielle, les deux polyèdres fondamentaux sont l'octaèdre $\text{AlO}_{6-x}(\text{OH})_x$ et le tétraèdre SiO_4 ; celui-ci confère une grande stabilité aux silicates hydrogrenats (ainsi, la plazolite existe à l'état naturel).

La présence d'atomes de silicium tend à donner aux tétraèdres O_4 les dimensions qu'ils ont dans tous les silicates. Les atomes d'hydrogène sont à l'extérieur des cages tétraédriques ainsi formées, leurs positions devant assurer le minimum de l'énergie électrostatique du cristal. Nous proposons donc, pour traduire ces propriétés, comme formule chimique générale des silicates hydrogrenats: $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_x(\text{Al}(\text{OH})_{6-2x})_2$.

Ce travail, qui constitue avec un précédent article (Cohen-Addad *et al.*, 1964) une partie d'une thèse de Doctorat d'État entreprise par C. Cohen-Addad, a été effectué au Laboratoire de Physique Générale et de Spectrométrie Physique, en collaboration avec le Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, où ont été réalisés les spectres de diffraction neutronique, et le Centre National de la Recherche Scientifique à Grenoble, où ont été effectués les calculs sur machine selon des programmes établis par Monsieur Bassi.

Tous nos remerciements vont à Monsieur le Professeur Soutif qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire.

Nous remercions bien vivement tous les chercheurs et techniciens qui nous ont aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier, Monsieur Delapalme, Ingénieur du C.E.A., qui a bien voulu contribuer à l'affinement de $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$, Monsieur Bassi, Ingénieur du C.E.A., et ses collaborateurs, pour leur aide indispensable et efficace, Madame Lajzéro-wicz, Maître-Assistante, pour ses encouragements et ses suggestions toujours fructueuses, Monsieur Kahane, Maître de Conférences, qui nous a accueilli dans son laboratoire où ont été effectués les spectres d'absorption infrarouge à basse température et qui a porté un grand intérêt à ces recherches, Monsieur Durif, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui a contribué par ses utiles conseils à la réalisation de ce travail, Madame Bordeaux,

Ingénieur-Chimiste, et Monsieur Charbit, Ingénieur, pour leur collaboration technique.

Ce travail a été fait dans le cadre de la Recherche Coopérative sur Programme no. 14 du Centre National de la Recherche Scientifique. Les discussions avec les autres participants ont été particulièrement utiles dans la présente étude.

Références

- ABRAGAM, A. (1961). *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, chap. 4. Paris: P.U.F.
- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
- BERTAUT, E. F. & DULAC, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 322.
- BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956a). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **242**, 282.
- BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956b). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **243**, 1219.
- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P., DURIF, A., BERTAUT, E. F. & DELAPALME, A. (1964). *J. Phys. Fr.* **25**, 478.
- DURIF, A. (1959a). *Symposium on Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*. Londres: Acad. Press.
- DURIF, A. (1959b). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **82**, 285.
- EMSWILLER, G., HENRY, L., RABOT, R. & MOUNIER, M. T. (1962). *J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol.* **4**, 419.
- FLINT, E. P., McMURDIE, F. & WELLS, S. (1941). *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **26**, 13.
- FLINT, E. P. & WELLS, S. (1941). *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **27**, 171.
- GELLER, S. & GILLES, M. A. (1957). *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 30.
- GELLER, S. & MILLER, C. E. (1959). *Amer. Min.* **44**, 1115.
- GENTILE, A. L. & ROY, R. (1960). *Amer. Min.* **45**, 701.
- HUNT, C. M. (1959). Univ. of Maryland, Ph. D. Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Mich. L C, card no. MIC 59 2792.
- KOLESOVA, V. A. (1959). *Opt. i Spectrosk. SSSR*, **6**, 20.
- LORENZELLI, V., DUPUIS, T. & LECOMTE, J. (1964). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **259**, 1057.
- MENZER, G. (1926). *Z. Kristallogr.* **63**, 157.
- PABST, A. (1942). *Amer. Min.* **27**, 783.
- PRANDL, W. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 81.
- TARTE, P. (1959). *Journées d'Etudes Céramique, Verre, Énergie, Énergie Atomique*. Bruxelles.
- THILO, E. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 329.
- VEYSSIE, M. (1966). Thèse Doctorat d'État, no. A O-1007, C.N.R.S., Paris.
- WEISS, R., GRANDJEAN, D. & PAVIN, J. L. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1329.