

Un niobate de rubidium d'un type structural nouveau: Rb₄Nb₆O₁₇·3H₂O

MADELEINE GASPERIN ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received March 20, 1979; in revised form August 3, 1979

Un nouvel oxyde double: Rb₄Nb₆O₁₇·3H₂O a été synthétisé en monocristaux. Il cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial *Pmnb* avec $a = 7,83(1)$, $b = 39,06(5)$, $c = 6,57(1)$ Å, $Z = 4$. La structure a été résolue par diffraction des rayons X à partir de 811 réflexions mesurées sur films, par étude des séries de Patterson et de Fourier à trois dimensions. L'affinement par moindres carrés conduit à un facteur $R = 0,124$ pour les 581 réflexions telles que $F > F_{\max}/20$. L'édifice cristallin se compose de feuilletés constitués par deux plans d'octaèdres NbO₆ reliés par la moitié des alcalins. Les deux autres atomes de rubidium, situés en surface et entre les neuillets, sont entourés de molécules d'eau qui assurent seules la cohésion de l'ensemble au moyen de liaisons Rb-H₂O-Rb, et par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des feuilletés. Cet arrangement explique le clivage et l'aspect des cristaux qui rappelle celui des micas.

A new double oxide, Rb₄Nb₆O₁₇·3H₂O, has been synthesized as single crystals. It crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pmnb*, with unit-cell dimensions $a = 7.83(1)$, $b = 39.06(5)$, $c = 6.57(1)$ Å, $Z = 4$. The structure was solved by X-ray diffraction using three-dimensional Patterson and Fourier techniques with 811 reflections collected on films. The least-squares refinement gives $R = 0.124$ for the 581 reflections with $F > F_{\max}/20$. The structure consists of sheets made of two planes of NbO₆ octahedral linked with one-half of the Rb atoms. The two other Rb atoms, placed on the surface and between the sheets, are surrounded with water molecules which, alone, provide the cohesion of the whole structure by Rb-H₂O-Rb bonds and by two H bonds with the oxygen atoms of the sheets. This disposition explains the cleavage and the mica-like appearance of the crystals.

Introduction

L'intérêt suscité par les conducteurs ioniques aboutit actuellement à de nombreuses recherches sur les oxydes mixtes que forment les alcalins avec le niobium ou le tantalé.

Celui qui fait l'objet de cet article a été signalé par Reisman et Holtzberg dans les composants du système Rb₂O-Nb₂O₅ (1). Sa morphologie, sa composition et ses paramètres l'apparentent à la série K₄Nb₆O₁₇·*x*H₂O dont seules les propriétés

physiques ont été étudiées (2). Il est probable que l'aspect des monocristaux—de fines plaquettes flexibles—a été jusqu'ici un obstacle à l'étude structurale de cette famille cristallographique.

Synthèse et description

Les monocristaux ont été synthétisés par la méthode du flux en présence d'acide borique. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'un mélange Nb₂O₅, Rb₂CO₃, H₃BO₃ réalisé dans les proportions

atomiques 4 : 2 : 8 et chauffé à 900°C dans un creuset de platine. Après un refroidissement lent (6°/heure) et la dissolution du verre au bore par l'eau bouillante, on se trouve en présence de deux phases faciles à séparer: l'une, RbNbB_2O_6 a fait l'objet d'une étude antérieure (3); l'autre se présente sous forme de minces plaques rectangulaires incolores, striées de multiples fentes et facilement clivables dont l'aspect rappelle celui du mica.

Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg révèlent une symétrie orthorhombique avec $a = 7,83$, $b = 39,06$, $c = 6,57 \text{ \AA}$. Les extinctions— $h0l$ n'existe que pour $h + l = 2n$ et $hk0$ n'existe que pour $k = 2n$ —impliquent les groupes $Pmnb$ ou $P2_1nb$. Les cristaux, très aplatis selon b , peuvent être allohégés indifféremment selon a ou c et présentent une surface de l'ordre du mm^2 .

Les résultats de l'analyse chimique: 45,29% Nb et 27,14% Rb sont compatibles avec la formule $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le dosage du rubidium a été effectué par absorption atomique; celui du niobium par polarographie.

La possibilité de la présence de bore a été éliminée par l'analyse des spectres d'arc donnés par les cristaux. D'autre part, le mélange $2\text{CO}_3\text{Rb}_2 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ chauffé à 900°C pendant 12 heures conduit à un cliché de poudre identique à celui des cristaux écrasés, mais son indexation est rendue difficile par la largeur des raies.

L'analyse thermopondérale confirme, entre 20 et 300°C une perte de poids correspondant à 4 molécules d'eau. Toutefois, l'étude de la courbe montre que le départ de l'eau se fait en trois étapes: d'abord, un départ progressif d'environ $1\text{H}_2\text{O}$ entre 30 et 70°, puis une brusque perte de poids de $2\text{H}_2\text{O}$ entre 70 et 110° à laquelle correspond, à 100°, un pic endothermique; enfin, une perte lente de $1\text{H}_2\text{O}$ s'échelonnant jusqu'aux environs de 300°C. Nous verrons que les résultats de l'étude structurale sont tout à fait conformes à cette courbe; entre autres, la perte de poids enregistrée entre 30 et 70° correspond à de

l'eau non liée qui n'intervient pas dans la structure. La formule du composé étudié est donc $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 1$).

La densité n'a pas pu être mesurée avec précision. Elle se situe aux environs de 4 g/cm^3 , ce qui correspond à 4 groupements formulaires par maille ($d_{\text{th}} = 4,02 \text{ g/cm}^3$).

Enfin, les tests de mise en évidence de la piézoélectricité se sont révélés négatifs.

Etude aux rayons X

1. Données expérimentales

La mauvaise qualité des cristaux obligeant à renoncer à l'utilisation du diffractomètre automatique, les intensités ont été collectées sur films. Les spectres des strates ($0kl$), ($1kl$), ($2kl$), ($hk0$) et ($hk1$) ont été enregistrées en équi-inclinaison sur chambre de Weissenberg intégrante, selon la technique des films multiples, avec la radiation K_α du cuivre. Pour chaque strate du réseau réciproque, trois poses différentes ont été effectuées avec trois films superposés. Les intensités correspondant aux taches indexées sur ces films ont été mesurées à l'aide d'un micro-densitométrètre Nonius; 811 réflexions indépendantes ont ainsi été recueillies. Il a été impossible d'obtenir davantage d'informations, les strates ($3kl$) et ($hk2$) s'avérant inutilisables du fait de la très grande déformation des taches de diffraction.

La valeur élevée du coefficient d'absorption ($\mu = 423 \text{ cm}^{-1}$ pour le cuivre) et les contours assez irréguliers du cristal utilisé ont rendu nécessaire une correction statistique de l'absorption. La méthode employée, dont le but est de minimiser globalement l'ensemble des erreurs systématiques, permettra, en outre, d'obtenir pour chaque strate du réseau réciproque un facteur d'échelle absolue doté d'une bonne précision. Après les corrections de Lorentz-polarisation, on dispose pour chaque réflexion des valeurs $(F_{\text{obs}}^2)_{hkl}$ et $(\sum_j f_j^2)_{hkl}$. La méthode consiste, au lieu d'effectuer glo-

bablement la correction de Wilson, à déterminer pour chaque strate prise séparément un grand nombre de "coefficients de Wilson" calculés chacun à partir d'un nombre suffisant de réflexions (au moins vingt) toutes contenues à l'intérieur d'un cercle. La valeur du coefficient $\omega = \sum(\sum_i f_i^2) / \sum F_{\text{obs}}^2$ est affectée au point du réseau réciproque correspondant au centre du cercle considéré. On doit avoir un grand nombre de cercles empiétant les uns sur les autres. L'ensemble des valeurs ω obtenues permet de tracer des courbes statistiques d'isovaleur et, par interpolation, de connaître la correction à apporter à chaque F_{obs}^2 . Les cinq strates ont été corrigées de cette manière et les tracés obtenus sont compatibles, compte tenu de l'influence de l'angle d'équi-inclinaison. A titre d'exemple, cette correction fait passer le facteur "R" de la strate (0kl) de 0,17 à 0,12.

2. Détermination de la structure et affinement

Les projections de Patterson sur les plans (100) et (001) ont été calculées, ainsi que les deux projections généralisées (1kl) et (2kl). Le repérage des pics de Harker permet de localiser 2 atomes en position générale du groupe *Pmnb* et deux autres en positions particulières dans les miroirs *m*, respectivement aux niveaux $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$. Des projections de Fourier 0kl élaborées à partir de cette hypothèse mettent en évidence quatre autres atomes lourds. L'introduction de ces positions dans des sections différences effectuées perpendiculairement à *ox* entre les niveaux 0 et $\frac{1}{4}$ fait alors apparaître les atomes d'oxygène et les molécules d'eau. Compte tenu de l'entourage octaédrique habituel du niobium, il est à ce moment possible d'attribuer aux atomes lourds leur table de diffusion respective, la similitude des courbes $f(\text{Nb}^{5+})$ et $f(\text{Rb}^+)$ ne rendant pas cette distinction évidente au début du travail.

Les coordonnées atomiques ainsi déterminées ont été affinées par moindres carrés, en tenant compte de la dispersion anormale

pour le niobium et pour le rubidium. Dans un premier temps, seules les réflexions non nulles ont été incluses dans les calculs au cours desquels les facteurs de température isotrope individuels ont également été affinés. Une seconde série d'itérations, prenant en compte toutes les observations, conduit à déterminer les coefficients d'anisotropie thermique des atomes lourds. Le calcul final, effectué sans pondération, aboutit à un facteur $R = 0,124$ pour les 581 réflexions supérieures à $F_{\text{obs max}}/20$.

De nouveaux affinements ont été tentés dans le groupe non centré $P2_1nb$. La très faible amélioration obtenue pour le facteur *R* étant liée au déplacement de quelques atomes d'oxygène conduisant à des distances O–O anormalement courtes, il faut conclure à la seule validité du groupe spatial *Pmnb*.

Les résultats sont consignés dans le Tableau I.

Les facteurs de structure calculés et observés ont été déposés.

Description de la structure

Le Tableau III indique l'entourage des cations, avec les distances cation–oxygène correspondantes et la distance moyenne pour chaque polyèdre de coordination.

L'ensemble de deux octaèdres NbO_6 liés par une arête constitue l'élément de base de cette structure. Ces éléments s'associent par un sommet parallèlement au vecteur période *c* pour former des chaînes infinies de composition $(\text{Nb}_2\text{O}_6)_\infty$ (Fig. 1); ces chaînes,

¹ See NAPS document No. 3542 for 3 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York 10017. Remit in advance for each NAPS Accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering, however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE (ISOTROPE
ÉQUIVALENT POUR LES CATIONS)

	x	y	z	B (Å^2)
Nb(1)	-31(7)	1824(1)	1039(7)	0,7
Nb(2)	-109(7)	1424(1)	6599(7)	0,6
Nb(3)	2500	1167(2)	366(11)	0,6
Nb(4)	2500	780(2)	5817(12)	0,6
Rb(1)	2500	2238(2)	5500(16)	1,3
Rb(2)	7500	2230(2)	5411(16)	1,6
Rb(3)	7500	920(3)	2185(18)	2,4
Rb(4)	2500	107(4)	754(31)	10,2
O(1)	396(58)	2239(10)	1783(71)	2,6(0,9)
O(2)	48(58)	1638(9)	4065(64)	1,9(0,7)
O(3)	4860(72)	933(11)	5976(79)	3,9(1,1)
O(4)	32(56)	1862(8)	8031(59)	1,3(0,7)
O(5)	130(72)	1308(11)	9917(81)	4,2(1,1)
O(6)	2500	1366(17)	7096(119)	2,5(1,6)
O(7)	7500	1398(11)	7089(85)	0,5(0,9)
O(8)	2500	772(16)	8834(115)	3,3(1,5)
O(9)	7500	1793(21)	1104(143)	5,3(2,1)
O(10)	2500	1708(18)	1229(120)	3,9(1,6)
O(11)	2500	329(18)	4972(120)	4,1(1,8)
O(12)	2500	958(11)	3142(81)	0,0(0,9)
W(1)	5508(126)	183(55)	2638(162)	15,5(3,0)
W(2)	7500	564(27)	7599(190)	10,2(3,2)

se lie par les sommets selon le vecteur période \mathbf{a} , de telle sorte que deux chaînes consécutives soient symétriques par rapport à un des miroirs m situés en $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$. Sur le plan d'octaèdres ainsi formé, viennent se greffer de nouvelles chaînes $(\text{Nb}_2\text{O}_9)_\infty$ comme le montre la Fig. 2. L'édifice struc-

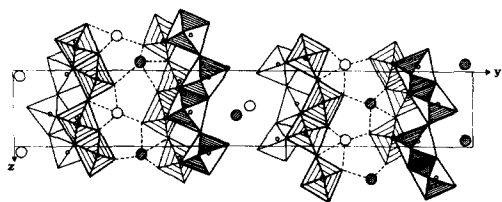


FIG. 1. Enchaînement des polyèdres dans le plan (100) entre les niveaux $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$. Les atomes Rb(3), W(1) et W(2) ne sont pas figurés. \bigcirc , Rb en $x = \frac{1}{4}$; \bullet , Rb en $x = \frac{3}{4}$; \boxtimes , NbO_6 en $x = \frac{1}{4}$; \boxtimes , NbO_6 en $x = \frac{3}{4}$.

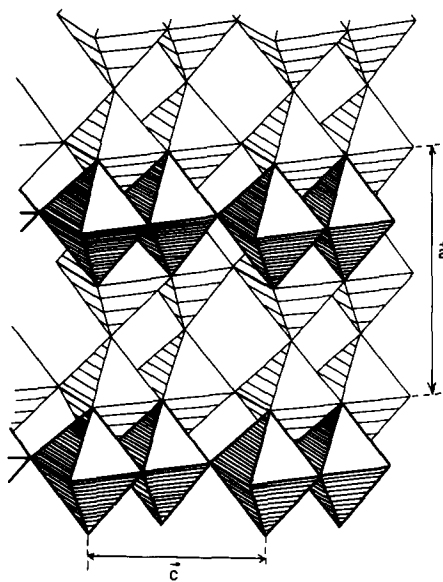


FIG. 2. Aspect d'un plan "crénelé" constitué par l'association de chaînes infinies (Nb_2O_9) .

tural apparaît alors constitué de plans "crénelés", normaux au vecteur \mathbf{b} , disposés de façon telle que deux de ces plans symétriques par rapport au miroir n se trouvent fortement liés par les atomes Rb(1) et Rb(2) (Fig. 1). Cet assemblage constitue un feuillet et la maille contient deux feuillets symétriques par rapport au centre. Les atomes de rubidium Rb(3) se fixent sur les parois externes de chaque feuillet, comme l'indique la Fig. 3. La liaison entre les feuillets est assurée par les atomes Rb(4) et les molécules d'eau. La Fig. 3 met en évidence les chaînes infinies $-\text{Rb}(4)-(\text{W}(1))_2-\text{Rb}(4)-$ s'étendant selon ox ; elles assurent seules la cohésion interfoliaire grâce aux liaisons fortes que chaque atome Rb(4) échange d'une part avec les sommets O(8) et O(11) des octaèdres formant les créneaux des feuillets et d'autre part avec la seconde molécule d'eau W(2), elle-même liée à un atome Rb(3).

Les distances calculées entre W(1) et les atomes d'oxygène les plus proches ont révélé deux valeurs faibles dont l'une (2,98 Å) est compatible avec l'existence d'une liaison

TABLEAU II
DISTANCES CATIONS-ANIONS (EN Å)

Nb(1)-O(1)	1,725(40)	Rb(1)-O(4)	2,944(40)×2
Nb(1)-O(9)	1,938(8)	Rb(1)-O(1)	2,946(47)×2
Nb(1)-O(4)	1,982(39)	Rb(1)-O(1)	3,166(44)×2
Nb(1)-O(10)	2,097(17)	Rb(1)-O(2)	3,173(40)×2
Nb(1)-O(2)	2,117(41)	⟨Rb(1)-O⟩	3,06
Nb(1)-O(5)	2,151(48)		
⟨Nb(1)-O⟩	1,99		
Nb(2)-O(2)	1,868(41)	Rb(2)-O(1)	2,797(43)×2
Nb(2)-O(7)	1,902(11)	Rb(2)-O(4)	2,994(40)×2
Nb(2)-O(3)	1,955(33)	Rb(2)-O(2)	3,179(40)×2
Nb(2)-O(6)	1,970(44)	Rb(2)-O(1)	3,290(47)×2
Nb(2)-O(5)	2,081(15)	Rb(2)-O(9)	3,305(90)
Nb(2)-O(12)	2,234(53)	⟨Rb(2)-O⟩	3,09
⟨Nb(2)-O⟩	2,00		
Nb(3)-O(8)	1,841(70)	Rb(3)-O(5)	2,960(54)×2
Nb(3)-O(5)	1,958(56)×2	Rb(3)-O(3)	3,237(54)×2
Nb(3)-O(12)	1,998(52)	Rb(3)-W(1)	3,287(90)×2
Nb(3)-O(10)	2,186(71)	Rb(3)-W(2)	3,318(122)
Nb(3)-O(6)	2,285(77)	⟨Rb(3)-O⟩	3,18
⟨Nb(3)-O⟩	2,04		
Nb(4)-O(11)	1,846(72)	Rb(4)-W(1)	2,677(101)×2
Nb(4)-O(12)	1,891(53)	Rg(4)-W(2)	2,837(110)
Nb(4)-O(3)	1,945(55)×2	Rb(4)-O(8)	2,888(70)
Nb(4)-O(8)	1,983(76)	Rb(4)-O(11)	2,903(85)
Nb(4)-O(6)	2,440(68)	Rb(4)-W(1)	2,947(103)×2
⟨Nb(4)-O⟩	2,01	⟨Rb(4)-O⟩	2,84

hydrogène forte reliant ces molécules d'eau aux atomes O(11) des deux feuilletts voisins. Ce réseau de liaisons hydrogène assure seul la cohésion de deux chaînes Rb(4)-W(1) consécutives.

De la même manière, les distances entre W(2) et les atomes d'oxygène font apparaître la possibilité d'une liaison-H avec l'atome O(3). Ce cas sera abordé dans la discussion.

Discussion

Les distances $M-O$ et $O-O$ ont été calculées pour chaque polyèdre de coordination. Trois remarques s'imposent:

(1) Les distances $O-O$ s'échelonnent de 2,49 à 3,96 Å, les plus faibles valeurs ($O(4)-$

$O(5) = 2,49$ et $O(6)-O(8) = 2,58$ Å) correspondant aux arêtes communes des éléments de base (Nb_2O_{10}) de la structure.

(2) Les contraintes que crée l'association des octaèdres par les arêtes sont compensées par la distorsion notable de ces octaèdres, mise en évidence par la forte dispersion des valeurs $Nb-O$, comprises entre 1,72 et 2,44 Å (Tableau II).

(3) Bien que les distances $M-O$ dans leur ensemble diffèrent sensiblement de celles attendues d'après les rayons ioniques de Shannon et Prewitt (4), la moyenne des valeurs, calculée pour chaque polyèdre, est en excellent accord avec les valeurs théoriques. En outre, l'examen critique du Tableau II montre que trois distances $Nb-O$

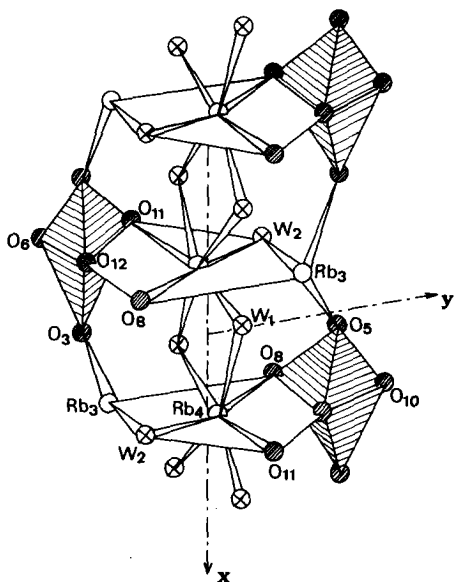


FIG. 3. Environnement des atomes Rb(3) et Rb(4). Mise en évidence des chaînes infinies $\text{Rb(4)-(W(1))}_2\text{-Rb(4)}$.

se situent hors des valeurs habituellement admises; ce sont: $\text{Nb(1)-O(1)} = 1,72 \text{ \AA}$, $\text{Nb(3)-O(6)} = 2,29 \text{ \AA}$ et $\text{Nb(4)-O(6)} = 2,44 \text{ \AA}$. Or, il se trouve que les atomes O(1) et O(6) sont ceux pour lesquels on trouve respectivement la plus faible et la plus forte valeur numérique lors de l'établissement, pour ce composé, du bilan des valences de liaison selon la méthode de Pauling effectuée sans corrections. Des corrections, calculées en fonction des longueurs de liaisons selon la méthode de Donnay et Allmann (5), permettent d'obtenir pour tous les atomes d'oxygène des valeurs $\sum_c v$ (somme des valences de liaison émanant des cations et aboutissant à un atome d'oxygène) beaucoup plus proches de 2. On a par exemple:

	valeur sans correction	valeur corrigée
O(1)	1,305	2,08
O(6)	3,333	2,38

L'imprécision sur les distances interatomiques, révélée par le calcul d'erreurs, explique l'écart encore important à la valeur 2 observé pour quelques cas. Cette imprécision est la conséquence de celle entachant les mesures d'intensités, mais elle résulte aussi de l'agitation thermique importante des atomes des espaces interfoliaires (Rb(4), W(1), W(2)). Il faut noter aussi que, dans le cas des atomes O(3) et O(11), l'introduction des transferts de valence résultant des liaisons-H émanant de W(1) ou de W(2) est nécessaire pour amener les $(\sum_c v)$ correspondantes à des valeurs acceptables.

Pour mettre en évidence la présence des liaisons-H dans la structure, deux critères classiques ont été appliqués:

(1) la distance entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et un autre atome d'oxygène est inférieure à $3,10 \text{ \AA}$ (certains auteurs prennent $3,20 \text{ \AA}$, mais il faut tenir compte de l'imprécision sur les distances);

(2) la liaison O-O ne constitue pas une arête d'un polyèdre de coordination.

Selon ces règles, deux types de liaison-H sont possibles dans ce composé:

— les liaisons $\text{O}_{\text{W(1)}}\text{-O(II)}$ pour lesquelles chaque molécule d'eau W(1) échange un seul de ses protons avec un atome O(11);

— les liaisons $\text{O}_{\text{W(2)}}\text{-O(3)}$, beaucoup plus fortes que les précédentes ($\text{O}_{\text{W(2)}}\text{-O(3)} = 2,73 \text{ \AA}$), pour lesquelles chaque molécule d'eau W(2) engage ses deux protons pour former deux liaisons-H avec deux atomes O(3). L'angle $\text{O(3)-O}_{\text{W(2)}}\text{-O(3')}$ mesure $98,2^\circ (\pm 4,2^\circ)$, ce qui semble impliquer, pour ce type de liaison, un écart à la linéarité de l'ordre de $10^\circ (\pm 4^\circ)$. Ces molécules d'eau, fortement liées aux atomes Rb(4), se rattachent ainsi aux feuillettes par deux liaisons-H fortes et une liaison W(2)-Rb(3) assez faible. Ces trois liaisons sont sensiblement plus importantes que les deux liaisons par lesquelles les molécules W(1) se rattachent au même feuillet (une liaison-H et une liaison W(1)-Rb(3) , toutes deux assez faibles). Ceci, corroboré par l'agitation

considérable de W(1), explique les résultats de l'analyse thermopondérale: départ très rapide des 2/3 de l'eau (W(1)) à 100°, le dernier tiers, W(2), ne quittant la structure que beaucoup plus lentement et à température plus élevée.

Le fait que les seules liaisons rattachant les atomes Rb(4) aux feuillets soient situées dans des plans normaux à **a** explique la forte anisotropie de vibration de ces atomes.

Enfin, on peut remarquer sur quelques échantillons un phénomène de surstructure doublant le paramètre *a*. Les taches de diffraction correspondantes apparaissant très diffuses, ce problème n'a pas été abordé.

En conclusion, la croissance et l'étude structurale de ce composé lamellaire conduisent à la description d'un nouveau type d'enchainement d'octaèdres NbO₆: ils se groupent en feuillets rigides composés de deux plans encastrant la moitié des atomes alcalins. En bordure des feuillets et entre eux se trouve l'autre moitié des atomes de rubi-

dium dont la sphère de coordination est complétée par les molécules d'eau. Celles-ci, en créant des liaisons hydrogène, augmentent la cohésion interfoliaire. Sous cet angle, on comprend que l'aspect des cristaux rappelle celui des micas.

Remerciement

Nous remercions M. Guidi-Morosini pour sa participation aux mesures d'intensité.

Bibliographie

1. A. REISMAN ET F. HOLTZBERG, *J. Phys. Chem.* **64**, 748 (1960).
2. K. NASSAU, J. W. SHIEVER, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 348 (1968).
3. A. BAUCHER, M. GASPERIN, ET B. CERVELLE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2211 (1976).
4. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
5. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Amer. Mineral.* **55**, 1003 (1970).