

Structure Cristalline du Bromoborate $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$

MM. D. J. LLOYD, A. LEVASSEUR, ET C. FOUASSIER

Service de Chimie Minérale Structurale de L'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33-Talence, France.

Received April 24, 1972

The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ has been solved from three-dimensional X-ray counter data (MoK α radiation) and refined by least-squares methods, with anisotropic thermal parameters for the heavy atoms, to a conventional agreement factor of $R = 0.034$. The crystals have pseudotetragonal, orthorhombic symmetry ($a = 11.397 \text{ \AA}$, $b = 11.255 \text{ \AA}$ and $c = 6.293 \text{ \AA}$), space group $Pnn2$ with four formula units per cell. The structure contains chains of corner-sharing BO_4 tetrahedra which run in the z direction. They are linked in the x and y directions by boron atoms which occupy the center of triangles of oxygen atoms. The bromine and calcium ions are located in tunnels which exist in the three-dimensional lattice so formed. Relationships to a number of other structures, including the pyrochlore structure, are discussed.

Les systèmes $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MO-MX}_2$ dans lesquels M est un élément divalent de rayon ionique inférieur à 1 Å et X un halogène, ont fait l'objet de diverses études (1, 2). Une phase ternaire isotype de la boracite $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ dont la structure a été déterminée par Ito, Morimoto et Sadanaga (3) a été mise en évidence dans chacun des systèmes comportant un élément de transition. Selon ces auteurs les atomes de bore et d'oxygène forment un réseau tridimensionnel covalent, assemblage de tétraèdres BO_4 et de pyramides à base triangulaire BO_3 très aplaties, qui constitue de larges cavités dans lesquelles s'insèrent le chlore et son environnement cationique.

Jona (4) a isolé dans le cas du plomb et du baryum [$r_{\text{Pb}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.36 \text{ \AA}$ selon Shannon et Prewitt (5)] une phase à laquelle il attribue la composition et la structure de la boracite. En fait Fouassier, Levasseur et Hagenmuller (6) ont montré que pour $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Eu et Pb la phase ternaire isolée dans chacun des systèmes $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MO-MX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) possédait une composition différente et qu'il convenait de lui attribuer la formule $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$. Parallèlement Peters et Baglio (7), se limitant aux systèmes comportant un élément alcalino-terreux aboutirent aux mêmes conclusions.

Ayant obtenu des cristaux de la plupart de ces phases, nous avons porté notre choix en vue

d'une étude structurale sur $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$: le calcium était parmi les éléments divalents celui qui possédait le plus faible facteur de diffusion et le brome plus susceptible d'en être différencié que le chlore.

Préparation des Cristaux

Un mélange en proportions stoechiométriques de CaO et de B_2O_3 est introduit dans un tube de silice avec un excès de CaBr_2 . Ce tube scellé sous vide est porté quelques heures à 1000°C , puis refroidi à $5^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 700°C . Les cristaux sont extraits par dissolution de l'excès de CaBr_2 dans l'eau chaude.

Données Cristallographiques

Tous les cristaux examinés étaient maclés; nous sommes parvenus en coupant l'un d'eux à isoler un fragment monocristallin ayant la forme d'un parallélépipède de $0.05 \times 0.05 \times 0.18 \text{ mm}^3$. L'examen des diagrammes de Bragg et de Weissenberg effectués avec la radiation $K\alpha$ du cuivre montre que $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ cristallise dans le système orthorhombique avec les groupes d'espace $Pnmm$ ou $Pnn2$.

L'indexation des diffractogrammes établis à une vitesse de $1/8^\circ/\text{mn}$ avec le germanium comme

étalon interne a permis une détermination précise des paramètres :

$$a = 11.397 \pm 0.002 \text{ \AA},$$

$$b = 11.255 \pm 0.002 \text{ \AA},$$

$$c = 6.293 \pm 0.001 \text{ \AA}.$$

Le dépouillement du spectre de poudre est donné au Tableau I.

TABLEAU I
SPECTRE DE POUDRE DE $\text{Ca}_2\text{B}_3\text{O}_9\text{Br}$

<i>h k l</i>	d_{obsd} (Å)	d_{calcul} (Å)	
2 0 0	5.70	5.69	tff
0 2 0	5.64	5.63	tff
1 0 1	5.50	5.51	F
0 1 1	5.48	5.49	F
2 1 1	3.96	3.95	m
1 2 1	3.93	3.94	m
3 1 0	3.59	3.59	tff
1 3 0	3.54	3.56	tff
2 2 1	3.378	3.378	tf
3 0 1	3.254	3.252	F
0 3 1	3.224	3.222	F
3 2 0	3.147	3.148	tff
3 1 1	3.122	3.124	tff
1 3 1	3.095	3.100	f
1 1 2	2.919	2.928	F
4 0 0	2.848	2.849	F
0 4 0	2.813	2.814	F
2 3 1	2.804	2.805	tf
2 0 2	2.754	2.754	tf
0 2 2	2.744	2.746	f
2 1 2	2.673	2.675	tf
3 3 0	2.668	2.669	tf
4 2 0	2.541	2.542	f
4 1 1	2.531	2.529	m
2 4 0	2.523	2.523	m
1 4 1	2.503	2.505	f
2 2 2	2.473	2.474	tf
3 3 1	2.456	2.457	tf
3 1 2	2.365	2.369	f
1 3 2	2.358	2.358	f
3 4 0	2.259	2.261	tff
5 0 1	2.143	2.143	f
4 3 1	2.134	2.134	f
3 4 1	2.126	2.127	f
0 5 1	2.118	2.119	f
4 0 2	2.108	2.112	f
5 1 1	2.104	2.105	f
1 5 1	2.082	2.083	f
4 1 2	2.071	2.075	f
0 1 3	2.057	2.062	m
3 3 2	2.032	2.035	m
1 1 3	2.025	2.029	f

Techniques Expérimentales

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD 3. L'utilisation d'un monochromateur à lame de graphite permet d'isoler la radiation $K\alpha_1$ émise par l'anticathode de molybdène. Les intensités intégrées ont été obtenues par balayage $\theta-2\theta$. Le fond continu de part et d'autre de la réflexion est mesuré pendant un temps $2t'$ et la réflexion elle-même pendant un temps t tel que $t/2t' = 1$. Les mesures ont porté sur 1251 réflexions indépendantes. L'intensité I de 798 d'entre elles satisfait au critère $I > 2\sigma(I)$. Parmi les 453 réflexions restantes l'intensité mesurée de 253 d'entre elles a été maintenue, une intensité relative de 8 étant affectée aux réflexions très faibles.

Le coefficient d'absorption linéaire du cristal étant seulement de 66 cm^{-1} pour la radiation $K\alpha$ du molybdène, la correction d'absorption n'a pas été effectuée. Les facteurs de diffusion du bore et de l'oxygène neutres, du calcium et du brome ionisés donnés par Cromer et Waber (8) ont été utilisés.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur IBM 360/44. Les programmes de correction des intensités par le facteur de Lorentz-polarisation, de calcul des fonctions de Patterson et de Fourier, d'affinement par la méthode des blocs diagonaux et des distances interatomiques ont été mis au point au laboratoire par Saux. Nous avons utilisé dans la phase finale de nos calculs une version du programme d'affinement par matrice complète de Busing, Martin et Levy (9).

Détermination de la Structure

Des calculs de facteurs de structure effectués pour diverses hypothèses basées sur l'examen des pics les plus intenses de la fonction de Patterson tridimensionnelle ont conduit à retenir le groupe spatial $Pmn2$, les atomes de calcium et de brome comportant les positions suivantes :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ca_1	0.03	0.25	0.0
Ca_2	0.25	0.46	0.71
Br_1	0.0	0.0	0.11
Br_2	0.5	0.0	0.35

Le coefficient de reliabilité $R = \frac{\sum |KF_0| - |F_c|}{\sum |KF_0|}$ est de 0.30 (les facteurs d'agitation thermique isotropes étant arbitrairement fixés à

1 Å²); après quelques cycles d'affinement utilisant la méthode des blocs diagonaux il s'abaisse à 0.25. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée en donnant leur signe aux facteurs de structure des atomes de calcium et de brome laisse apparaître la position des neuf atomes d'oxygène et des cinq atomes de bore. Nous avons affiné ces positions atomiques en ne prenant en considération que les 798 réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$. Après quelques cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à $R = 0.065$. Au stade final nous avons utilisé le programme à matrice complète de Busing et coll. (9) qui nous a permis de déterminer les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de calcium et de brome. Après trois cycles de calcul le coefficient de reliabilité prend la valeur finale: $R = 0.034$.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée au tableau.¹ Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique avec leurs déviations standards sont rassemblés au tableau II.

Description de la Structure

Le bore possède à la fois les coordinences 4 et 3. Les atomes B (1), B (2), B (3) sont au centre de tétraèdres oxygénés qui, liés par des sommets communs, forment des chaînes parallèles à l'axe Oz. Les atomes B (4) et B (5) lient ces chaînes entre

¹ For detailed paper extended version or supplementary material, order NAPS Document from ASIS National Auxiliary Publications Service, c/o CCM Information Sciences, Inc., 22 W. 34th Street, New York N.Y. 10001; remitting \$2.00 for microfiche or \$5.00 for photocopies.

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES ET COEFFICIENT D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES AVEC LEURS DÉVIATIONS STANDARDS

Positions	x	y	z	B (Å ²)
4c Ca ₁	0.0334 (1)	0.2551 (2)	0.0399 (5)	— ^a
4c Ca ₂	0.2527 (2)	0.4615 (1)	0.7061 (5)	—
2a Br ₁	0.	0.	0.1215 (4)	—
2b Br ₂	0.5	0.	0.3570 (4)	—
4c B ₁	0.4725 (7)	0.2473 (13)	0.9986 (26)	0.57 (23)
4c B ₂	0.1937 (10)	0.2207 (10)	0.5446 (24)	0.65 (27)
4c B ₃	0.2747 (9)	0.1785 (11)	0.9004 (25)	0.84 (28)
4c B ₄	0.3072 (9)	0.2908 (10)	0.2291 (25)	0.55 (25)
4c B ₅	0.2359 (8)	0.0137 (9)	0.6656 (21)	0.38 (26)
4c O ₁	0.2490 (5)	0.1911 (5)	0.1236 (13)	0.47 (14)
4c O ₂	0.4358 (6)	0.2813 (6)	0.2006 (14)	0.99 (18)
4c O ₃	0.0871 (5)	0.2566 (6)	0.4317 (12)	0.73 (17)
4c O ₄	0.2896 (5)	0.2947 (6)	0.4551 (13)	0.59 (16)
4c O ₅	0.2148 (5)	0.0927 (5)	0.5064 (14)	0.59 (16)
4c O ₆	0.1865 (5)	0.2451 (6)	0.7719 (13)	0.55 (16)
4c O ₇	0.3937 (5)	0.2171 (5)	0.8457 (14)	0.54 (14)
4c O ₈	0.2647 (5)	0.0501 (5)	0.8651 (15)	0.92 (18)
4c O ₉	0.2654 (5)	0.3965 (5)	0.1066 (13)	0.98 (18)

	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Ca ₁	185 (12)	144 (12)	357 (80)	57 (11)	69 (21)	-10 (28)
Ca ₂	132 (10)	131 (10)	243 (73)	-17 (13)	40 (27)	-47 (23)
Br ₁	126 (10)	146 (11)	1752 (68)	3 (8)	0	0
Br ₂	164 (10)	168 (11)	1374 (62)	-27 (8)	0	0

Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) qui dans ce cas sont de la forme

$$\exp[-(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{13}hl)].$$

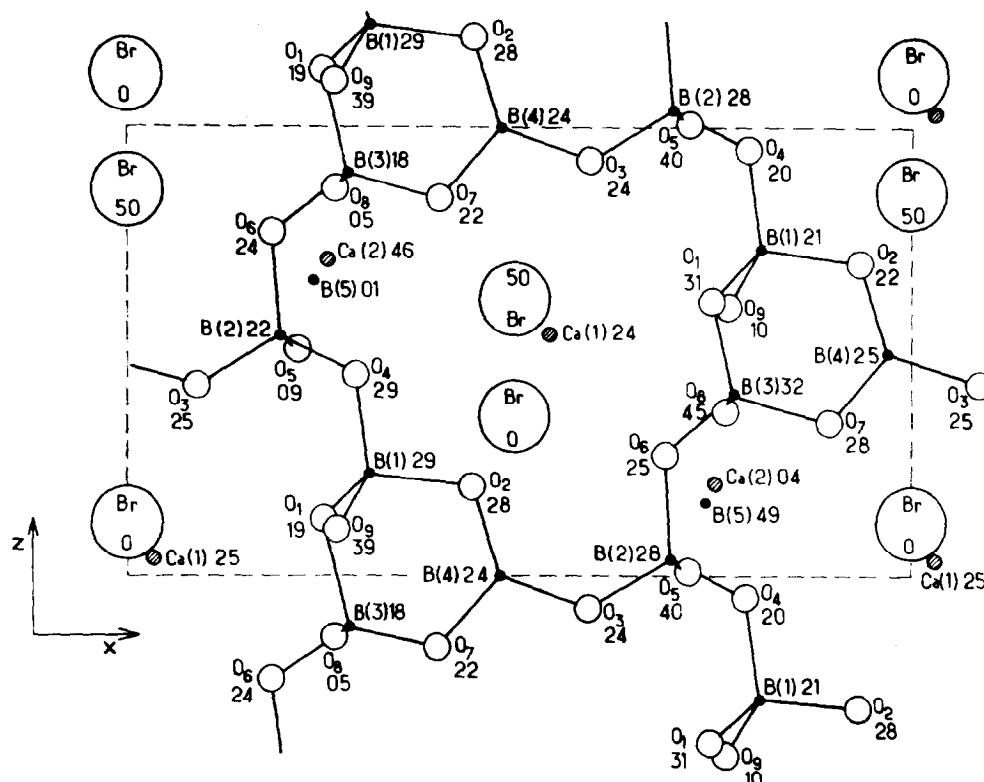


FIG. 1. Projection d'une demi maille sur le plan xOz . Les coordonnées réduites des atomes sont multipliées par 100.

elles suivant les directions x et y ; ils comportent une coordination triangulaire. La projection d'une demi-maille sur le plan xOz laisse apparaître ces chaînes et les triangles $B(4)O_3$ (Fig. 1). La projection sur le plan xOy montre les tunnels constitués par cet assemblage au sein desquels s'insèrent les atomes de brome (Fig. 2).

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés au tableau III. La distance moyenne bore-oxygène pour les coordinences tétraédriques et triangulaires sont respectivement de 1.47 et de 1.37 Å. Ces valeurs sont très proches de celles calculées avec les données de Shannon et Prewitt (5) qui sont respectivement de 1.50 et 1.38 Å.

Les atomes de calcium alternent suivant z avec les triangles BO_3 et suivant x et y avec les atomes de brome. Ils se répartissent dans deux types de sites très voisins (Figs. 1-3) que l'on peut décrire comme des bipyramides distordues à base hexagonale dont deux halogènes occupent les sommets et six oxygènes constituent la base.

Les atomes de brome sont entourés par quatre atomes de calcium qui forment des tétraèdres aplatis. Ceux-ci, réunis par des sommets com-

muns, constituent un réseau bidimensionnel parallèle au plan xOy .

On peut noter l'analogie entre l'environnement du calcium dans $Ca_2B_5O_9Br$ et celui des cations A dans la structure pyrochlore $A_2B_2X_6Y$. Dans cette dernière en effet six anions X et deux anions Y constituent également autour des cations A des bipyramides à base hexagonale. Comme les atomes de brome dans $Ca_2B_5O_9Br$, les anions Y ont une coordination tétraédrique mais le mode d'assemblage des tétraèdres YA_4 , qui est tridimensionnel et de type anticristoballite, diffère de celui, bidimensionnel, observé ici pour les tétraèdres $BrCa_4$.

Dans la boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$ en revanche les atomes de chlore ont un environnement octaédrique. Les octaèdres $ClMg_6$ s'associent dans les trois directions de l'espace grâce à des sommets communs.

$Ca_2B_5O_9Br$ présente une grande analogie structurale avec la variété haute pression du borate CaB_2O_4 dont la structure a été déterminée par Marezio, Remeika et Dernier (10). CaB_2O_4 cristallise dans le système orthorhombique

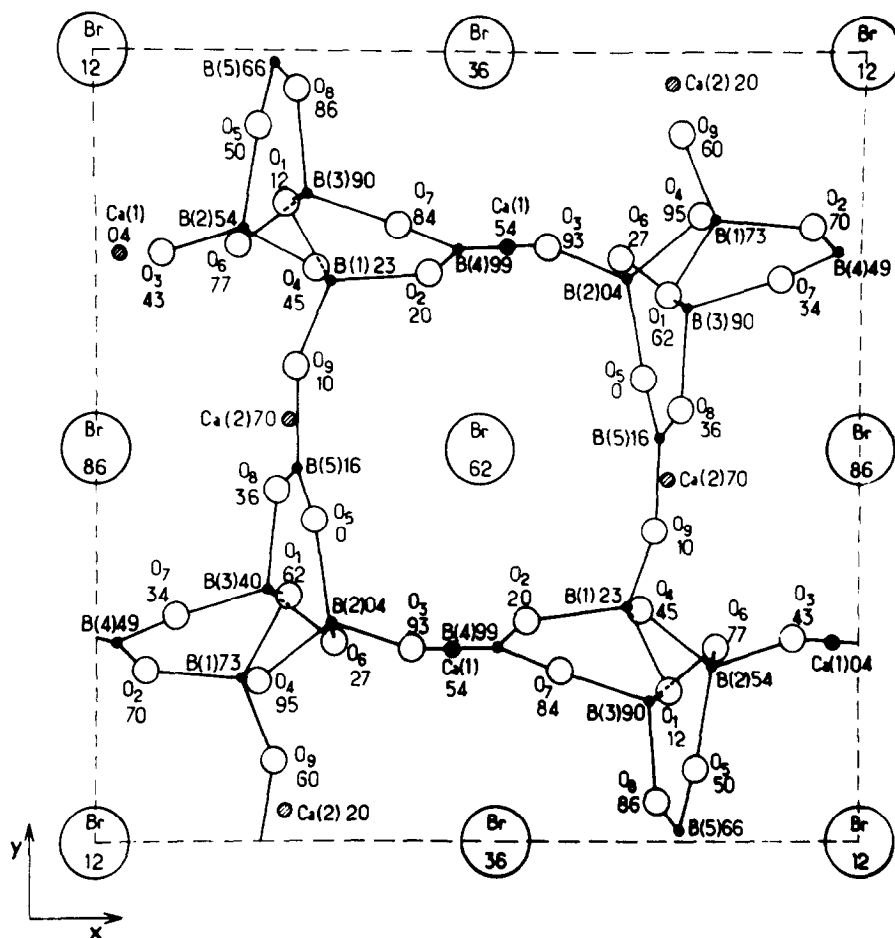


FIG. 2. Projection de la maille sur le plan $x0y$. Les coordonnées réduites des atomes sont multipliées par 100.

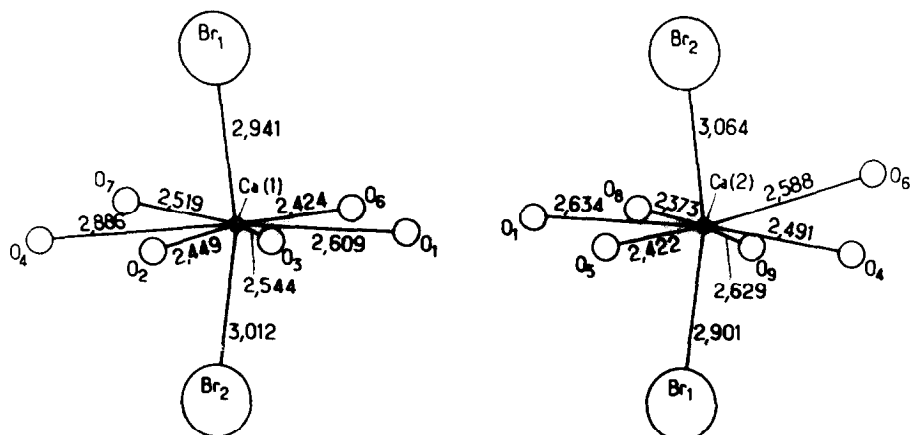


FIG. 3. Environnement des ions $\text{Ca}(1)^{2+}$ et $\text{Ca}(2)^{2+}$ (distances en Å).

TABLEAU III
DISTANCES (Å) ET ANGLES INTERATOMIQUES

Tétraèdre 1			
	O ₁ -O ₂	2.41 ± 0.01	O ₄ -B ₁ -O ₂ 105 ± 2°
B ₁ -O ₁ 1.46 ± 0.03	O ₁ -O ₉	2.32	O ₄ -B ₁ -O ₉ 116
B ₁ -O ₂ 1.48	O ₁ -O ₄	2.43	O ₄ -B ₁ -O ₁ 114
B ₁ -O ₄ 1.44	O ₂ -O ₄	2.32	O ₁ -B ₁ -O ₂ 110
B ₁ -O ₉ 1.49	O ₂ -O ₉	2.40	O ₂ -B ₁ -O ₉ 108
moyenne 1.47	O ₄ -O ₉	2.49	O ₉ -B ₁ -O ₁ 103
Tétraèdre 2			
	O ₃ -O ₄	2.35 ± 0.01	O ₆ -B ₂ -O ₃ 112 ± 2°
B ₂ -O ₃ 1.46 ± 0.03	O ₃ -O ₅	2.38	O ₆ -B ₂ -O ₄ 108
B ₂ -O ₄ 1.47	O ₃ -O ₆	2.43	O ₆ -B ₂ -O ₅ 110
B ₂ -O ₅ 1.49	O ₆ -O ₅	2.42	O ₅ -B ₂ -O ₄ 112
B ₂ -O ₆ 1.47	O ₆ -O ₄	2.38	O ₄ -B ₂ -O ₃ 107
moyenne 1.47	O ₄ -O ₅	2.45	O ₃ -B ₂ -O ₅ 108
Tétraèdre 3			
	O ₇ -O ₈	2.39 ± 0.01	O ₁ -B ₃ -O ₇ 112 ± 2°
B ₃ -O ₁ 1.45 ± 0.03	O ₁ -O ₆	2.40	O ₁ -B ₃ -O ₈ 103
B ₃ -O ₆ 1.48	O ₁ -O ₇	2.42	O ₁ -B ₃ -O ₆ 110
B ₃ -O ₇ 1.47	O ₁ -O ₈	2.28	O ₆ -B ₃ -O ₇ 111
B ₃ -O ₈ 1.47	O ₆ -O ₇	2.43	O ₇ -B ₃ -O ₈ 109
moyenne 1.47	O ₆ -O ₁	2.44	O ₈ -B ₃ -O ₆ 111
Triangle 1			
B ₄ -O ₂ 1.38 ± 0.03	O ₂ -O _{3<i>i</i>}	2.45 ± 0.01	O ₂ -B ₄ -O ₇ 121 ± 2°
B ₄ -O _{3<i>i</i>} 1.37	O ₂ -O ₇	2.39	O ₇ -B ₄ -O _{3<i>i</i>} 114
B ₄ -O ₇ 1.36	O _{3<i>i</i>} -O ₇	2.29	O ₃ -B ₄ -O ₂ 125
moyenne 1.37			
Triangle 2			
B ₅ -O ₉ 1.38 ± 0.03	O _{5<i>ii</i>} -O _{8<i>ii</i>}	2.38 ± 0.01	O ₉ -B ₅ -O _{5<i>ii</i>} 114 ± 2°
B ₅ -O _{8<i>ii</i>} 1.35	O _{5<i>ii</i>} -O ₉	2.31	O _{5<i>ii</i>} -B ₅ -O _{8<i>ii</i>} 122
B ₅ -O _{5<i>ii</i>} 1.37	O _{8<i>ii</i>} -O ₉	2.40	O _{8<i>ii</i>} -B ₅ -O ₉ 123
moyenne 1.37			
Ca ₁ -Br ₁	2.941 ± 0.004	Ca ₂ -Br ₁	2.901
Ca ₁ -Br ₂	3.012	Ca ₂ -Br ₂	3.064
Polyèdre Ca ₁ -O _x		Polyèdre Ca ₂ -O _x	
Ca ₁ -O ₇	2.52 ± 0.02	Ca ₂ -O ₉	2.63 ± 0.02
Ca ₁ -O ₂	2.45	Ca ₂ -O ₄	2.49
Ca ₁ -O ₄	2.89	Ca ₂ -O ₆	2.59
Ca ₁ -O _{6<i>i</i>}	2.42	Ca ₂ -O _{8<i>ii</i>}	2.37
Ca ₁ -O _{3<i>i</i>}	2.54	Ca ₂ -O _{5<i>ii</i>}	2.42
Ca ₁ -O _{1<i>i</i>}	2.61	Ca ₂ -O _{1<i>ii</i>}	2.63
moyenne 2.57		moyenne 2.52	
Passage d'un atome en position générale aux atomes notés <i>i</i> et <i>ii</i> :			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1/2 - <i>x</i>	1/2 + <i>y</i>	1/2 + <i>z</i> <i>i</i>
	1/2 + <i>x</i>	1/2 - <i>y</i>	1/2 + <i>z</i> <i>ii</i>

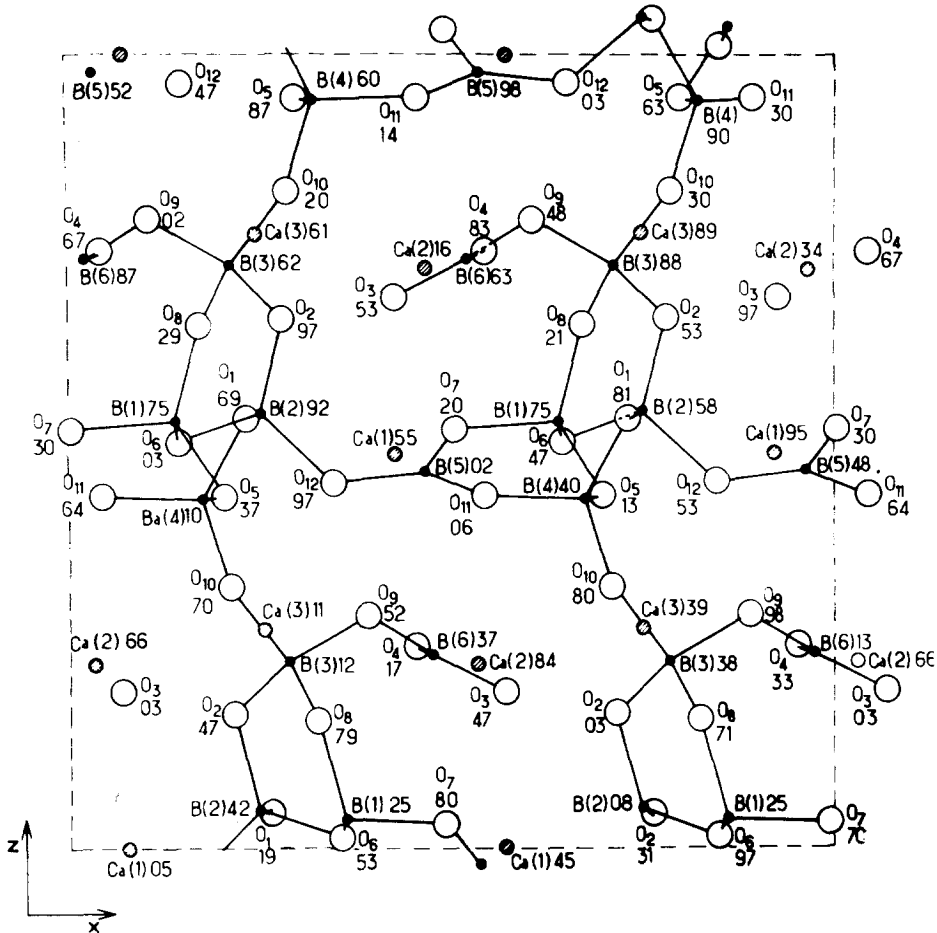


FIG. 4. Projection de la maille de $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$ sur xOz . Les coordonnées réduites des atomes sont multipliées par 100.

(groupe d'espace $Pna2_1$) avec des paramètres $a = 11.380 \text{ \AA}$; $b = 6.382 \text{ \AA}$ et $c = 11.304 \text{ \AA}$ très voisins de ceux de $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$. Une projection de la maille élémentaire est représentée à la Fig. 4. Des files de tétraèdres (BO_4) similaires à celles observées dans $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ sont liées entre elles par des tétraèdres suivant z et des triangles

suivant x . Les tunnels sont occupés par une succession de groupements triangulaires BO_3 et d'ions calcium. Le passage de la structure de $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$ à celle de $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ s'effectue donc par substitution d'un ion Br^- à un motif $[\text{Ca}(2)\text{B}(6)\text{O}_3]^-$ au sein des tunnels. Elle entraîne un réarrangement du réseau au voisinage de l'atome de bore B(3) auquel était lié le triangle (BO_3) enlevé. Les trois oxygènes qui participaient au tétraèdre de coordination de cet atome se disposent alors de manière à lui conférer la coordinence triangulaire.

On peut noter également que le spectre de poudre du minéral hilgardite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$, H_2O qui cristallise dans le système monoclinique ou triclinique (9, 10) présente une très grande ressemblance avec celui de $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$. Le tableau IV permet de comparer les paramètres de ces phases. Il est légitime de penser que leurs structures ne diffèrent que par l'insertion d'une

TABLEAU IV

$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ orthorhombique	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ monoclinique	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ triclinique
$a = 11.26$	$a = 11.35$	$a = 11.24$
$b = 11.13$	$b = 11.12$	$b = 22.28$
$c = 6.30$	$c = 6.20$	$c = 6.20$
	$\beta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
		$\beta = 90^\circ$
		$\gamma = 91^\circ 12'$

molécule d'eau au sein des tunnels qui entraîne ainsi un abaissement de symétrie.

Remerciements

Nous remercions la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et le Centre International des Stages pour l'aide matérielle qu'ils ont apportée à ce travail.

Bibliographie

1. J. W. GRUNER, *Amer. Mineral.* **13**, 481 (1928).
2. H. SCHMID, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 973 (1965).
3. T. ITO, N. MORIMOTO, AND R. SADANAGA, *Acta Crystallogr.* **4**, 310 (1951).
4. F. JONA, *J. Phys. Chem.* **63**, 1750 (1959).
5. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 955 (1969).
6. C. FOUASSIER, A. LEVASSEUR, AND P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 206-208 (1971).
7. T. E. PETERS AND J. BAGLIO, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1089 (1970).
8. D. T. CROMER AND J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
9. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, AND H. A. LEVY, 1962-ORNL report TM305 Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge TN.
10. M. MAREZIO, J. P. REMEIKA, AND P. D. DERNIER, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
11. C. S. HURLBUT AND R. E. TAYLOR, *Amer. Mineral.* **22**, 1052 (1937).
12. C. S. HURLBUT, *Amer. Mineral.* **23**, 765 (1938).