

Recherche d'une description structurale des décompositions endothermiques solide 1 $\rightarrow$ solide 2 + gaz

IV. Cas de la réaction $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: Caractéristiques du réarrangement structural réel

M. BEN AMOR ET J. C. MUTIN*

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Associé au CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex, France

ET A. AUBRY ET A. COURTOIS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, BP 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France

Received September 22, 1982; in revised form February 1, 1983

The X-ray analysis of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals partially transformed into $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ leads to the specific reticular orientation relationships of the dehydration $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Their interpretation has been made by a plane-by-plane comparison of the dihydrate crystal structure with the monohydrate. The principal features of the ionic movements are described; they differ from those which are expected from a simple topological comparison of the structures. With the assumption of a displacive transformation, coherent or semicoherent interfaces seem to be built up from all invariant plane families, as deduced from the X-ray analysis.

Introduction

La comparaison des structures cristallines des hydrates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre clairement les "liens de parenté" qui unissent les deux phases (1). Elle confirme la "préexistence" de l'édifice du produit de la déshydratation dans celui de la phase initiale et la possibilité d'un mécanisme de réarrangement structural non-reconstructif donc non-diffusionnel.¹ Cette démarche comparative, souvent

employée, a ses limites comme le prouvent les résultats de l'analyse radiocristallographique des cristaux de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ partiellement déshydratés en $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cet examen a révélé que les caractéristiques cristallographiques de la transformation sont beaucoup plus complexes que celles qui avaient été prévues.

L'étude des pseudomorphes révèle que le réseau du monohydrate peut s'orienter d'une infinité de manières par rapport à celui du dihydrate, les relations d'orientation variant d'un pseudomorphe à l'autre. Mais comme l'indique le Tableau I, qui rassemble les coïncidences entre rangées et plans trouvées pour quelques uns des cristaux analysés, ces orientations peuvent être regroupées en deux familles types, désignées par "orientation A" et "orientation E."

* Correspondance à adresser à Monsieur J. C. Mutin.

¹ Les analogies structurales ne constituent pas le seul argument en faveur d'un mécanisme non-diffusionnel. Les caractéristiques morphologiques et cinétiques de la réaction en sont d'autres qu'il est indispensable de prendre en considération (2).

TABLEAU I

A	Pseudomorphe A	
	Rangées	$[00\bar{1}]_2//[110]_1$; $[100]_2//[011]_1$
	Plans	$(\bar{1}00)_2/(\bar{1}\bar{1}1)_1$ $(\bar{1}20)_2/(\bar{0}0\bar{1})_1$ $(010)_2/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ $(120)_2/(\bar{1}10)_1$ $(01\bar{1})_2/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ $(0\bar{2}1)_2/(\bar{1}00)_1$
	Pseudomorphe B	
E	Rangées	$[2\bar{1}3]_2/[001]_1$
	Plans	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_2/(\bar{1}10)_1$ $(120)_2/(\bar{1}10)_1$ $(12\bar{1})_2/(011)_1$ $(\bar{1}41)_2/(\bar{0}01)_1$
	Pseudomorphe E	
	Rangées	$[10\bar{1}]_2/[\bar{0}\bar{1}\bar{1}]_1$; $[120]_2/[100]_1$
	Plans	$(010)_2/(\bar{4}1\bar{1})_1$ $(\bar{2}10)_2/(010)_1$ $(\bar{1}0\bar{2})_2/(01\bar{1})_1$
	Pseudomorphe F	
	Rangées	$[100]_2/[\bar{1}42]_1$
	Plans	$(141)_2/(\bar{1}00)_1$ $(\bar{1}12)_2/(\bar{0}2\bar{1})_1$ $(\bar{1}11)_2/(011)_1$
	Pseudomorphe G	
	Rangées	$[10\bar{1}]_2/[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_1$
	Plans	$(120)_2/(\bar{4}10)_1$ $(\bar{1}21)_2/(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ $(10\bar{2})_2/(\bar{1}1\bar{2})_1$

En effet, s'il existe, à l'intérieur d'une même famille, des variantes dans les relations de coïncidence, on constate (1) qu'elles s'apparentent aux relations les plus simples trouvées dans le cas des pseudomorphes A et E.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme de réarrangement structural non-reconstructif on peut penser que les relations de coïncidence désignent les plans dont l'orientation et la composition atomique ne sont pas mo-

difiées par la transformation (plans invariants) et qui pourraient jouer le rôle d'interfaces cohérentes entre les deux phases lors de l'avancement de la réaction.

Le présent article résume les observations déduites de l'examen comparé des compositions atomiques de ces plans, elles visent à étayer cette hypothèse par les réponses à quatre questions essentielles:

(i) La nature et la disposition des atomes qui constituent le plan dans chaque phase caractérisent-elles un plan invariant? Peut-on, à partir de ces caractéristiques, décrire les mouvements atomiques au cours de la transformation?

(ii) La notion de plan invariant a-t-elle toujours un sens dans les cas, où la coïncidence intervient entre des plans dont l'un a des indices hkl élevés?

(iii) Est-il possible de différencier structuralement les deux orientations types "A" et "E"?

(iv) L'examen de l'ensemble des plans en coïncidence trouvés dans chaque orientation permet-il de préciser la nature de la transformation sans diffusion mise en jeu dans ce type de réactions à l'état solide?

Comparaison de la composition atomique des plans invariants—principe de l'étude

Il s'agit de déterminer quels sont les atomes situés dans le plan choisi ou les plus proches de celui-ci dans une portion de la maille d'épaisseur définie.

Dans le cas de structures de symétrie élevée et construites sur l'empilement compact d'ions simples (hydroxydes, carbonates, . . .) la recherche de la constitution atomique de plans (hkl) autres que les plans principaux est relativement aisée, si toutefois on se limite à des plans d'indices petits (3). Pour les structures étudiées les coordonnées des atomes dans le plan de projection ont été précisées à l'aide d'un programme de calcul automatique (4).

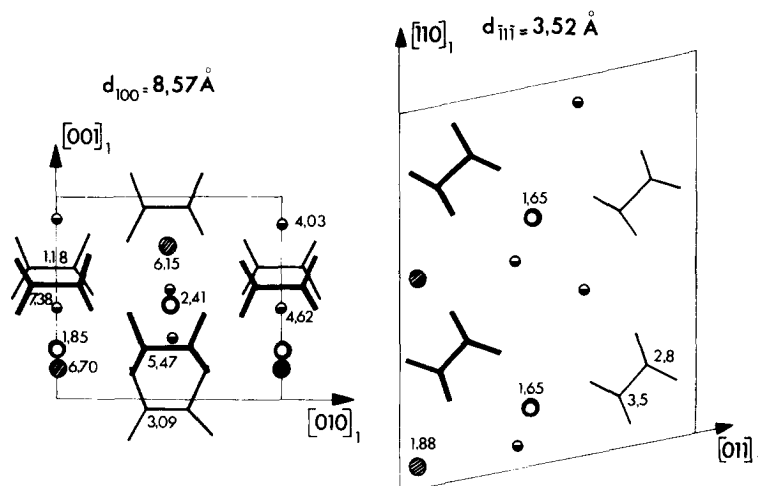


FIG. 1. Le contenu de la "maille" caractéristique de la projection de la structure de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ est identique à celui de la projection sur le plan (100) . Le nombre indiqué à côté de certains atomes (Ba et C des groupements C_2O_4) représente la hauteur (en Å) de ceux-ci selon les axes de projections. Ba^{2+} $\bigcirc$ ou $\bigcirc$; H_2O $\bullet$ ou $\bullet$. Les ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en traits épais et les atomes de baryum hachurés sont ceux qui sont les plus éloignés du plan de projection.

Pour le tracé de chaque projection il convient de définir les limites de sa "maille" en précisant la direction et les indices des rangées les plus simples du plan et en vérifiant que son contenu est bien celui de la maille élémentaire (Fig. 1).

La comparaison peut être limitée aux seules parties des "mailles" qui, d'après la

disposition des couches d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et Ba^{2+} le long des axes de projection, se correspondent. Comme l'indiquent, à titre d'exemple, les schémas de la Fig. 2, dans le cas des plans $(010)_2$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$, la comparaison peut indifféremment être faite soit entre les projections des parties désignées I soit entre celles des parties II.

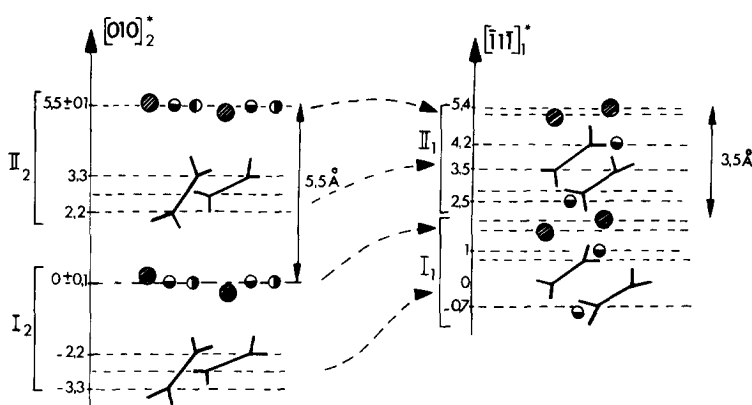


FIG. 2. La représentation de la disposition des couches d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et Ba^{2+} le long des axes de projection (axe réciproque $[\text{hkl}]^*$) permet de définir quelle partie de la maille il suffit de projeter pour effectuer la comparaison des compositions atomiques. Cas des plans $(010)_2$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ en coïncidence dans l'orientation type A (Tableau I). La position des groupements C_2O_4 est repérée par la hauteur (en Å) des atomes de C . Ba^{2+} $\bigcirc$; H_2O $\bullet$ ou $\bullet$.

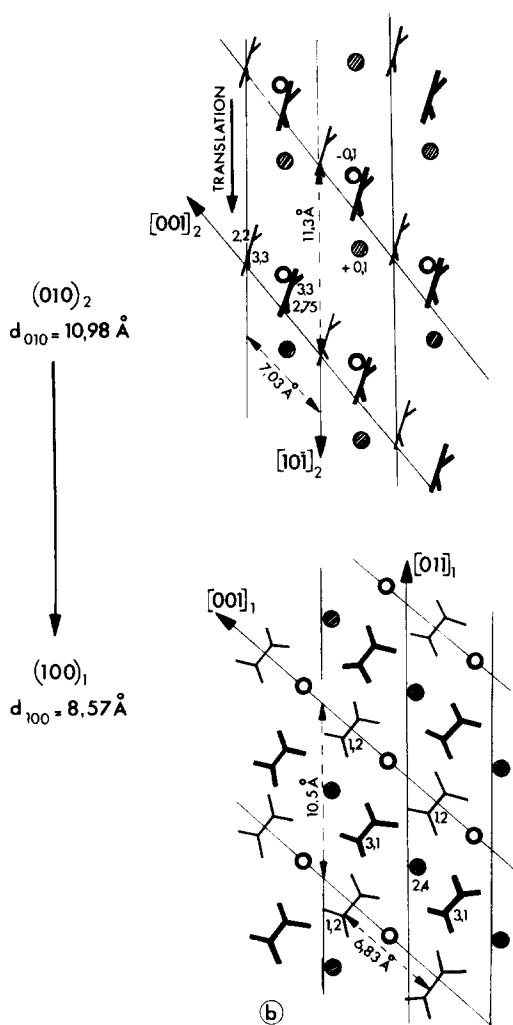


FIG. 3—Continued.

tions différentes par rapport à celui de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on a examiné, à partir de la projection du dihydrate sur le plan $(010)_2$, la nature des modifications structurales qui accompagnent l'apparition du monohydrate selon l'orientation "A" (le plan $010)_2$ coïncide alors avec $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$; puis celles qui résultent de la transformation selon l'orientation "E" (le même plan coïncide cette fois avec $(100)_1$).²

² La coïncidence $(010)_2 // (100)_1$ n'a pas réellement été mise en évidence, ce sont en fait deux relations équivalentes qui l'ont été: $(010)_2 // (4\bar{1}\bar{1})_1$ (pseudomorphe E) et $(141)_2 // (100)_1$ (pseudomorphe F).

Dans le cas de l'orientation "A," la recherche des corrélations entre les projections sur $(010)_2$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ est faite en tenant compte, d'une part, des deux relations d'orientation entre rangées $[00\bar{1}]_2 // [110]_1$ et $[100]_2 // [011]_1$; d'autre part, de la répartition des couches d'ions le long des axes $[010]^*$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ (Fig. 2).

L'examen de la Fig. 3a révèle l'excellente correspondance tridimensionnelle entre les compositions atomiques des deux plans:

(i) Les ions Ba^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ s'alignent parallèlement à $[100]_2$ et $[00\bar{1}]_2$ dans

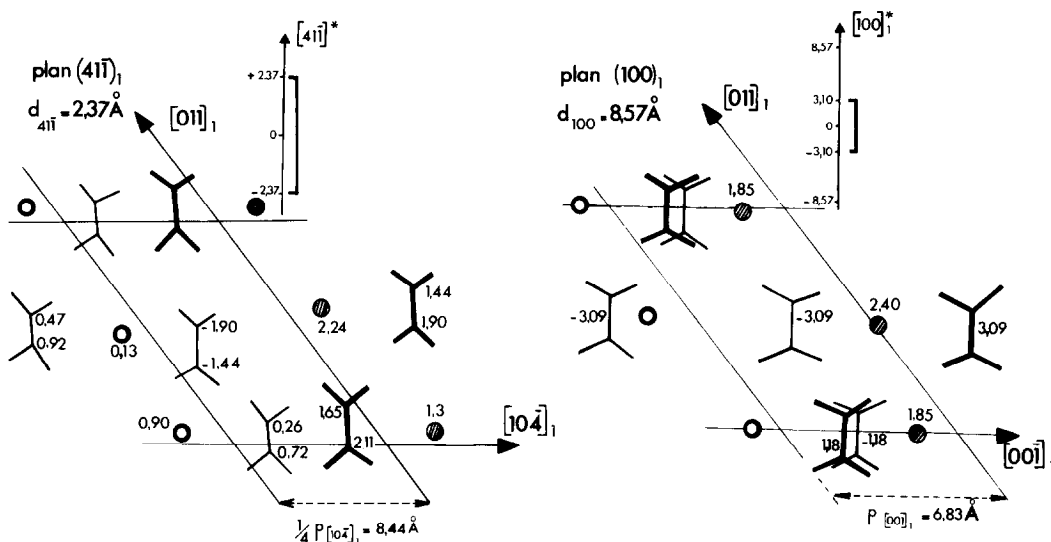


FIG. 4. Si l'on projette, sur des portions des plans $(41\bar{1})_1$ et $(100)_1$ de dimensions voisines ($\frac{1}{4} p_{104}$ pour le premier et p_{100} pour le second), les ions disposés de part et d'autre de ces plans à des distances équivalentes (ions compris entre deux plans symétriques $(41\bar{1})_1$ et ions éloignés au maximum de ± 3.10 Å de $(100)_1$), on obtient des répartitions comparables des ions.

BaC_2O_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ et parallèlement à $[011]_1$ et $[110]_1$ dans BaC_2O_4 , H_2O . Ceci, ajouté à la disposition des liaisons C–C des groupements oxalates, justifie les relations d'orientation trouvées entre ces rangées.

(ii) La modification la plus importante apparaît dans la disposition des ions C_2O_4 par rapport au plan de projection: quasiment perpendiculaires à $(010)_2$, ils s'orientent parallèlement à $(1\bar{1}\bar{1})_1$.

Ce mouvement entraîne un déplacement des rangées d'oxalate et de baryum dans la direction $[100]_2$ (la distance entre les ions de la même couche passe dans cette direction de 7,4 à 10 Å, alors que parallèlement à $[001]_2$ elle est peu modifiée), et un tassement important de l'édifice selon $[010]_2$ (la distance entre deux couches d'ions Ba^{2+} passe de 5,5 Å dans le dihydrate à 3,5 Å dans le monohydrate).

Dans le cas de l'orientation "E," les projections sur les plans $(010)_2$ et $(100)_1$ sont comparées en tenant compte de la relation d'orientation entre les rangées $[10\bar{1}]_2/[0\bar{1}\bar{1}]_1$ (Fig. 3b).

La description que l'on peut faire des

modifications qui résultent de la transformation est très semblable à celle donnée dans le cas de l'orientation "A."

Les ions Ba^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ restent alignés selon les deux rangées $[10\bar{1}]_2$ et $[001]_2$ d'une part et $[0\bar{1}\bar{1}]_1$ et $[001]_1$ de l'autre. Les liaisons C–C des groupements C_2O_4 conservent la même orientation par rapport à ces directions. Par contre les ions pivotent autour de cette liaison pour se disposer parallèlement au plan $(100)_1$, en même temps ils se déplacent selon $[10\bar{1}]_2$ (les rangées d'ions oxalates superposées le long de $[001]_2$ se disjoignent et s'espacent régulièrement le long de $[011]_1$). L'espacement entre les ions de la même couche n'est pas beaucoup modifié par ces déplacements, par contre l'empilement des couches d'ions le long de $[010]_2$ subit un tassement de près de 2 Å (il passe de 6 à 4,3 Å). Quant aux ions Ba^{2+} leur déplacement est associé à celui des ions $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$.

³ Ceci n'est bien entendu qu'une façon de parler. Il est en effet impossible de dire si c'est le déplacement des $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ qui induit celui des Ba^{2+} ou l'inverse. Les mouvements des uns et des autres sont interdépendants et coopératifs.

Ainsi donc la famille de plans atomiques (010) du dihydrate peut coïncider de manière comparable avec l'une ou l'autre des familles de plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou (100) du monohydrate. Par ailleurs, que la transformation conduise à l'orientation A ou à l'orientation E, les mouvements des ions sont de même nature (rotation et translation), ils ne diffèrent que dans la direction selon laquelle se fait la translation: parallèlement à $[\text{100}]_2$ pour A, parallèlement à $[\text{10}\bar{1}]_2$ pour E.

Les modifications que subissent les distances interatomiques sont équivalentes, mais rien ne permet de dire, pour quelles raisons la transformation se produit selon l'un ou l'autre des deux "chemins" apparemment *équiprobables*.

Caractéristiques des variantes d'orientations

Ces variantes peuvent intervenir soit dans l'orientation des rangées dans des plans en coïncidence, soit au niveau des plans eux-mêmes. Le cas des rangées $[\text{00}\bar{1}]_2$ et $[\text{110}]_1$ qui, dans le pseudomorphe B font entre elles un angle de 17° alors qu'elles coïncident dans le cristal A, a été examiné en comparant les compositions des plans $(120)_2$ et $(\bar{1}\bar{1}0)_1$ en coïncidence dans A et B.

On constate (Fig. 6a) que la déviation de 17° intervient (plan $(120)_2$) dans la direction où l'arrangement des ions est le moins serré. Or c'est précisément dans cette direction que se produit la translation des couches d'ions et que la contraction de l'édifice est la plus importante.

La variante d'orientation entre les plans peut être discutées dans le cas des coïncidences équivalentes $(010)_2 // (41\bar{1})_1$ et $(141)_2 // (100)_1$ trouvées dans les pseudomorphes E et F, respectivement.

La similitude des compositions atomiques des plans $(100)_1$ et $(41\bar{1})_1$ (Fig. 4) d'une part, et $(010)_2$ et $(141)_2$ d'autre part, explique l'aptitude qu'ont les deux édifices à s'orienter l'un par rapport à l'autre de manières différentes quant aux plans

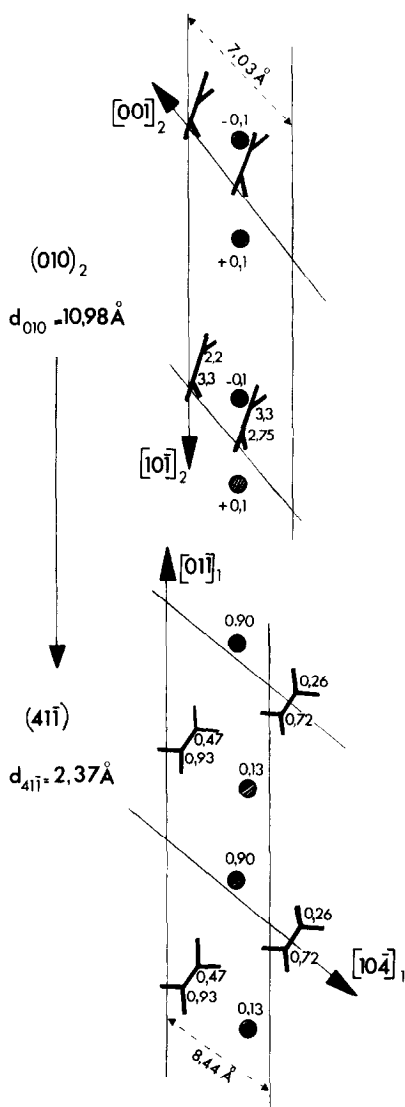


FIG. 5. La "maille" sur le plan $(010)_2$ coïncide avec $\frac{1}{2}$ seulement de la "maille" sur le plan $(41\bar{1})_1$, compte tenu de cette différence, $\frac{1}{2}$ seulement des ions de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est projeté.

réticulaires concernés mais cependant équivalentes quant à la nature et à l'importance des modifications mises en jeu.

La Fig. 5 montre la corrélation entre les répartitions atomiques dans le cas de la coïncidence $(010)_2 // (41\bar{1})_1$.

On note que la déviation entre les plans "proches parents" $(41\bar{1})_1 - (100)_1$ apparaît

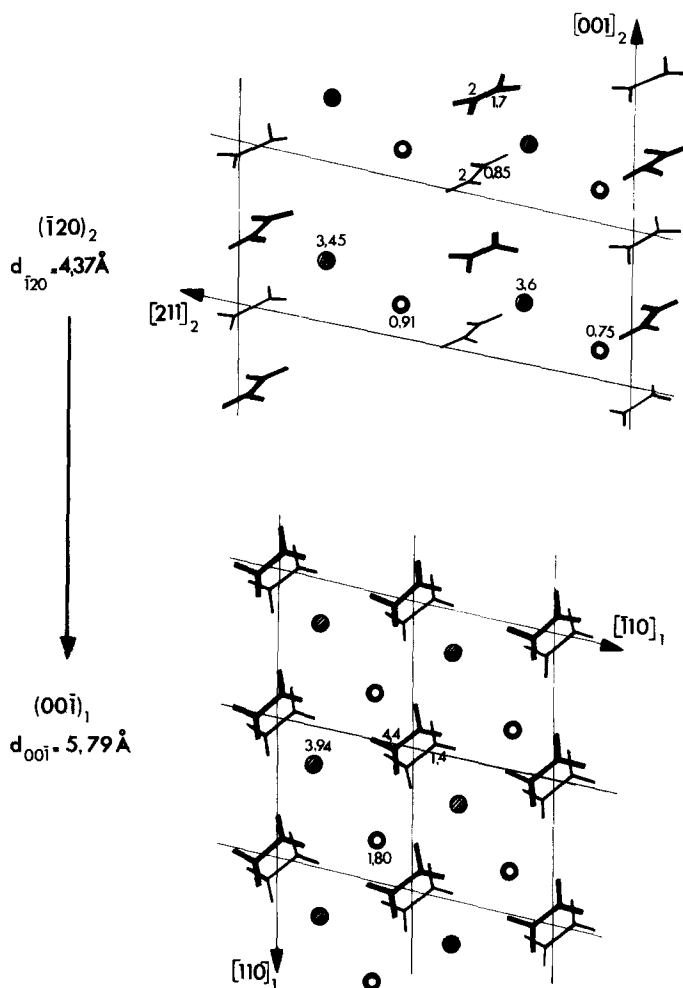


FIG. 6. Comparaison des compositions atomiques des plans concernés par les coïncidences $(120)_2//(\bar{1}10)_1$ et $(\bar{1}20)//(00\bar{1})_1$ dans l'orientation "A." On note qu'à la différence de ce qui est caractéristique des modifications entre $(010)_2$ et $(\bar{1}1\bar{1})_1$ (Fig. 2a), les mouvements atomiques sont plus importants dans le plan de la projection (forte contraction selon $[2\bar{1}\bar{1}]_2$) que dans la direction perpendiculaire (distances entre les couches d'ions plus grandes le long de $[\bar{1}10]^*$ que selon $[120]^*$). Par contre, les mouvements des ions sont de même nature.

également dans la direction selon laquelle se produit la plus forte modification des distances entre les ions (selon $[010]^*/[100]_1$ le tassement consécutif à la transformation est de l'ordre de 2 Å).

Comparaison des différents plans invariants

Il s'agit de rechercher si parmi les plans

invariants observés pour chaque orientation type il en existe un qui, par les caractéristiques géométriques de sa composition atomique, se distingue nettement des autres et puisse jouer le rôle d'une interface cohérente dans un processus de transformation par cisaillement.

La conservation d'une relation de coïncidence d'un pseudomorphe à l'autre ($(120)_2//(\bar{1}10)_1$ —commune aux pseudomorphes A et

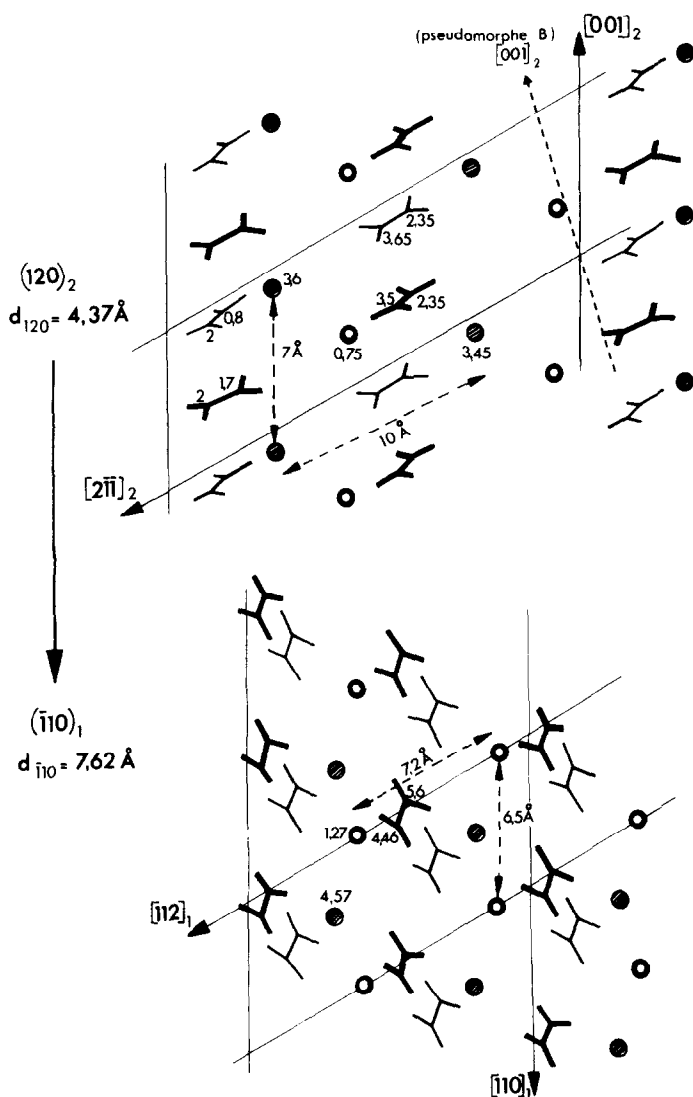
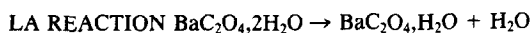


FIG. 6—Continued.

B; (010)₂//(100)₁—commune aux pseudomorphes E et F) semblant désigner le plan recherché, on a d'abord examiné ces coïncidences.

La Fig. 6a révèle, dans le cas de l'orientation "A" la bonne similitude des compositions atomiques des plans $(120)_2$ et $(\bar{1}10)_1$. Cependant rien dans leurs caractéristiques dimensionnelles et géométriques ne singularise cette corrélation de celle trouvée entre $(010)_2$ et $(\bar{1}1\bar{1})_1$ (Fig. 2a).

L'impossibilité de distinguer l'un des plans invariants des autres apparaît encore plus nettement lorsque l'on compare les deux transformations: $(120)_2 \rightarrow (\bar{1}10)_1$ et $(\bar{1}20)_2 \rightarrow (00\bar{1})_1$.

Les schémas de la Fig. 6 prouvent que les répartitions des ions dans les plans $(110)_1$ et $(001)_1$ sont presque aussi semblables que le sont celles des plans $(120)_2$ et $(\bar{1}20)_2$ symétriques l'un de l'autre par rapport au miroir de la maille.

Conclusion

L'étude de la réaction $\text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ apporte plusieurs informations intéressantes sur les caractéristiques cristallographiques et structurales de la déshydratation de sels minéraux de symétrie cristalline faible—et sur le mécanisme possible de ce type de transformation.

(1) Pour chacune des coïncidences réticulaires révélées par l'analyse radiocristallographique on a constaté une similitude remarquable de l'arrangement des ions dans les deux plans concernés. Même dans le cas où l'un de ces plans est d'indices *hkl* élevés, la notion de plan invariant demeure significative.

Il ressort clairement de l'ensemble des informations tirées de l'analyse des plans invariants, que le réarrangement structural est fortement influencé par le mode d'empilement des deux hydrates, lui-même étroitement lié à la géométrie des ions Ba^{2+} mais surtout $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (5).

Deux faits remarquables viennent à l'appui de cette constatation:

(i) Tous les plans invariants coïncident avec une disposition en couches des ions. Dans les couches d'ions oxalates les groupements sont toujours orientés de la même manière: ils sont, dans le dihydrate, fortement inclinés par rapport au plan; dans le monohydrate au contraire, ils lui sont parallèles.

(ii) Conséquence de ce type d'arrangement, les mouvements qui accompagnent la déshydratation sont toujours les mêmes. Ils se traduisent par un glissement des couches d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et Ba^{2+} les unes par rapport aux autres.

On comprend dès lors, pourquoi le plan $(001)_2$ ne peut pas être un plan invariant comme le laissait supposer la comparaison des deux structures (1).

(2) L'analyse radiocristallographie a fait apparaître deux orientations distinctes du réseau de $\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ par rapport à celui

de $\text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Leur existence s'explique par la possibilité qu'a l'édifice du dihydrate de se réarranger selon deux "chemins" ne différant que par la direction de translation des couches d'ions.

Quant à l'existence des variantes d'orientation à l'intérieur des deux familles types, elle pourrait être une particularité du réarrangement structural liée au caractère peu compact des empilements de $\text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$. Elle traduit une grande facilité "d'accommodation" d'un édifice à l'autre.

(3) Il n'a pas été fait mention des molécules d'eau dans les divers réarrangements décrits. En effet, s'il est évident qu'elles induisent la transformation, il ne semble pas qu'elles en fixent les caractéristiques. Parce qu'elles sont les seuls éléments des structures susceptibles de se déplacer plus ou moins librement et sur des distances peut-être importantes lors du réarrangement, leur rôle, au niveau de la redistribution des liaisons de coordination cationique, est important mais il est imprévisible.

(4) L'analyse de l'ensemble des coïncidences entre plans a montré que la notion de plan invariant est parfaitement valable. La difficulté de distinguer parmi ceux qui ont été dénombrés un plan pouvant jouer le rôle d'une interface cohérente entre les phases solides au cours de la transformation peut s'interpréter de deux manières différentes.

On peut admettre qu'à tous les plans soient associée une interface cohérente. La nécessité pour la transformation de progresser dans différentes directions du cristal initial (6) justifierait cette éventualité.

On peut également supposer que, du fait de la nature même des structures (volume et géométrie des ions), le réarrangement structural ne fasse pas intervenir de plan de cisaillement. La transformation demeurerait displacive dans le sens où les mouvements des atomes sont petits et

coopératifs, i.e., que le déplacement de chaque ion est corrélé à celui des autres ions (7).

Dans cette hypothèse le mécanisme de réarrangement structural des minéraux dont l'empilement est peu compact et construit sur des ions volumineux et de géométrie particulière se distinguerait de celui proposé pour les solides de structure symétrique et compact (réarrangement de type martensitique (3, 8)).

Une investigation systématique menée sur un grand nombre de décompositions endothermiques et prenant en compte à la fois les caractères cristallographiques, structuraux, et morphologiques de la transformation, doit permettre de choisir entre les deux éventualités.

Bibliographie

1. M. BEN AMOR, A. AUBRY, A. COURTOIS, ET J. C. MUTIN, *J. Solid State Chem.* **48**, 215 (1983).
2. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE, ET G. WATELLE, 9th Inter. Symp. React. of Solids, Cracow, Poland (1980).
3. N. FLOQUET ET J. C. NIEPCE, *J. Mater. Sci.* **13**, 766 (1978).
4. A. COURTOIS, C. LECOMTE, A. AUBRY, ET Y. DUSAUSOY, PLMY TRAC—Recueil de programmes cristallographiques. Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy, France (1979).
5. J. R. GÜNTHER ET H. R. OSWALD, *Bull. Int. Chem. Res. Kyoto Univ.* **53**, 249 (1975).
6. G. BERTRAND, M. COMPERAT, M. LALLEMANT, ET G. WATELLE, *J. Solid State Chem.* **32**, 57 (1980).
7. M. COHEN, G. B. OLSON, ET P. C. CLAPP, Int. Conf. Mart. Transf. MIT, Cambridge, Mass. (1979).
8. S. W. KENNEDY ET W. M. KRIVEN, *J. Solid State Chem.* **34**, 71 (1980).