層状ケイ酸塩の赤外及び遠赤外吸収*

Infra-red and Far Infra-red Absorption Spectra of Layer Silicates

石 井 紀 彦 (Motohiko Ishii)**

序

層状ケイ酸塩の赤外吸収は大別して、OH伸縮振動による吸収の領域 ($4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$)、 Si_2O_5 層格子の振動、8面体層の金属イオン(M)とOの伸縮振動及びM-O-H変角振動による吸収の領域 ($1200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$)、層間の振動による吸収の領域 (250 cm^{-1} 以下)となる。これらのうちOH伸縮振動については、特に詳しく研究されており、OHイオンの配向、隣接六配位位置の欠陥構造等についての知見が得られている。 $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ の領域についても種々の層状ケイ酸塩について赤外吸収が測定され、帰属も試みられているが、近年遠赤外分光の発展により更に低波数領域の吸収スペクトルの測定が可能になり、新しい知見が得られるようになった。

OH伸縮振動

OHの伸縮振動による吸収は、他の吸収帯から孤立しており、吸収の波数からOHの結合状態が、また偏光による単結晶の赤外吸収の測定によりOHイオンの向きを知り得る。特にmicaはc'軸に垂直な方向にへき開しやすいため、偏光による吸収スペクトルの測定により、OHイオンの配向、六配位位置の欠陥構造等についての知見が得られている。dioctahedral型のmica (muscovite)では、へき開面に垂直な入射光に対してOH伸縮振動が観測されるのに対し、trioctahedral型のもの (phlogopite, biotite等)では、へき開面に垂直な入射光に対してOH伸縮振動による吸収がほとんど

* 1968年6月 日本鉱物学会年会、シンポジウム“層状ケイ酸塩鉱物”で講演

** 東京大学理学部化学教室、現在 科学技術庁無機材質研究所

観測されず、入射光に対して試料を傾けていくと吸収があらわれてくる¹⁾²⁾³⁾。これは *trioctahedral* 型の *mica* ではほとんどの OH イオンがへき開面に垂直に配向しているのに対して、*dioctahedral* 型の場合には、六配位位置の空位置のため OH イオンの向きが傾いている事によると考えられる。2M 型の *muscovite* の単結晶について、入射面内に偏光した入射光に対し、*a* 軸のまわりに試料を回転させた場合、*b* 軸のまわりに試料を回転させた場合についての吸収強度の変化を測定した結果から、OH イオンの向きは、へき開面に対し 16° 、*b* 軸に対して 32° 傾いている事が結論されている¹⁾。*trioctahedral* 型の *phlogopite* (Canadian *phlogopite*) では、OH 伸縮振動領域に 5 本の吸収が観測されるが³⁾、これらのうち 2 本の吸収帯は、へき開面に垂直な入射光に対して試料の傾きを変えていくと強度が変化するが (N 及び I band)、他の 3 本は、試料の傾きによってほとんど変化しない (V band)。これらのうち V band は他の *trioctahedral* 型の *mica* (例えば *biotite*) では *phlogopite* に比較して変化する。入射光線に対し種々の角度に傾けた試料についての吸収強度の測定の結果から、N-band は OH イオンの最近接の六配位位置が 2 価のイオンにより満たされている場合、I-band は OH イオンの最近接の 3 個の六配位位置のうち 1 個が 3 価のイオン (Fe^{3+} , Al^{3+}) に占められている場合の OH 伸縮振動による吸収、V-band は空いている六配位

第 1 表 *Phlogopite* 及び *Biotite* の OH 伸縮振動領域の
赤外吸収スペクトルの帰属⁶⁾

Vibration Frequency	Notation	Occupation of Closest Three Octahedral Sites		
3712	N _A	Mg	Mg	Mg
3696	N _B	Mg	Mg	Fe ²⁺
3680	N _C	Mg	Fe ²⁺	Fe ²⁺
3664	N _D	Fe ²⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺
3668	I _A	R ³⁺	Mg	Mg
3652	I _B	R ³⁺	Mg	Fe ²⁺
3636	I _C	R ³⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺
~3625	V _A	R ²⁺	R ²⁺	V
~3600	V _B	R ²⁺	R ³⁺	V
~3560	V _C	R ³⁺	R ³⁺	V

NOTE: R²⁺ = Mg, Fe²⁺; R³⁺ = Al, Fe³⁺; V = vacancy.

位置に近接した OH イオンの OH 伸縮振動による吸収と帰属されている。phlogopite, biotite についての結果は、表 1 に示したようになる⁶⁾。また Vedder 等⁵⁾は muscovite, phlogopite, biotite の赤外吸収スペクトル、特に OH 伸縮振動を脱水状態、加水状態、重水素化した状態において測定し、これらのスペクトルの変化から脱水機構及び層構造の変化について論じている。例えば biotite においては熱分解に 3 段階が考えられ、粉末試料の場合には Fe^{2+} の酸化とともに、 400°C において H が失なわれ、 500°C 以下において、六配位位置の空位置に近接する場所から H_2O が失なわれるが、 (3Mg) あるいは $(2\text{Mg} + 3 \text{価イオン})$ に近接する OH においては、 1000°C 以上においても残っているとされている。kaolinite は八面体層の一方に OH イオンのみが位置している構造をもつが、OH 伸縮振動領域には、4 本の吸収が観測される。kaolinite の微細結晶を水に分散、沈殿させ、窓板上にケイ酸塩層に平行になるように配向させた試料について、入射光の入射角を変えて測定した結果は、最も低い波数の吸収のみが入射角によって変化を示さない事が報告されている⁴⁾。

mica の格子振動

層状ケイ酸塩の構造の基本となっているのは Si_2O_5 層格子及び八面体層のモデルとしての brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), hydrargillite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) であると考えられる。まず層状ケイ酸塩の格子振動を解析するにあたって基本となるこれらのモデルの格子振動について述べてみたい。

Si_2O_5 層格子の振動：2 次元的な Si_2O_5 層格子は C_{6v} の対称を持ち、Bravais unit cell には 7 個の原子 (Si_2O_5) が含まれる。因子群解析²⁵⁾の結果によれば、赤外活性な振動は A_1 及び E_1 に属する 5 個になる。 A_1 に属する振動は遷移モーメントの方向が層格子面に垂直、 E_1 に属する振動は層格子面内に遷移モーメントの方向がある (第 2 表)。実在する層状ケイ酸塩の Si_2O_5 層格子は歪んでおり、対称は C_{3v} になる。この場合、Bravais unit cell 中の原子は 7 個、赤外活性な振動は層格子面に垂直な方向の遷移モーメントを持つ A_1 、及び層格子面内に遷移モーメントを持つ E の 9 個になる。また mica の場合の Si-Al 置換が、4 個の Si のうち 1 個が Al に置換されているモデルを考えると、この $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層は C_s の対称を持ち、Bravais unit cell 中の原子の数は 14 個 ($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$) で赤外活性なモードは 39 個となる

第 2 表 Si_2O_5 及び $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層格子の因子群解析

(1) Si_2O_5 layer

C_{6v}	N	T	n	IR	R		C_{3v}	N	T	n	IR	R
A_1	3	1	2	a.	a.		A_1	4	1	3	a.	a.
A_2	0	0	0	ia.	ia.		A_2	3	0	3	ia.	ia.
B_1	3	0	3	ia.	ia.		E	7	1	6	a.	a.
B_2	1	0	1	ia.	ia.							
E_1	4	1	3	a.	a.							
E_2	3	0	3	ia.	a.							

(2) $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ layer

C_s	N	T	n	IR	R
A'	26	2	24	a.	a.
A''	16	1	15	a.	a.

IR: Infra-red, R: Raman, a.: active, ia.: iactive,
 N: Number of degrees of freedom,
 T: Number of overall translations of Bravais unit cell,
 n: Number of lattice vibrational modes.

(第 2 表)。

光学活性な格子振動 (波動ベクトル $k=0$ に対応する格子振動) は GF 行列法にもとづく基準振動の取扱いによって計算される¹⁸⁾。 $\text{Si}_2\text{O}_5(C_{6v})$, $\text{Si}_2\text{O}_5(C_{3v})$ 及び $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層格子について, 構造の変化による振動数の変化をみるため, 光学活性な格子振動を計算した結果は第 3 図に示したようになる。 mica のへき開面は Si_2O_5 層格子面に平行であるため, へき開面に垂直な入射光についての mica の吸収スペクトルには, Si_2O_5 層格子の E_1 のモードに対応する振動が強い吸収を示すと考えられる。 E_1 に属する 3 個の振動の計算値は 1015 , 543 及び 285 cm^{-1} である。 第 4 図には L_x 行列にもとづいた, これらの振動に対する原子の変位を図示した。(各々の振動に対する原子の変位は, デカルト変位座標 X と基準座標 Q の間の変換行列 L_x により与えられる。 L_x 行列は $X=L_xQ$ で定義される。) 1015 cm^{-1} の振動は SiOSi 逆対称伸縮振動的なモード, 543 cm^{-1} は SiOSi 対称伸縮振動と SiOSi 変角振動の混合したモード, 285 cm^{-1} は頂点方向の O 原子の架橋 O 原子

に対する振動である。 A_1 に属する 2 個の振動は 902 cm^{-1} が O 原子に対する Si 原子の振動, 613 cm^{-1} が各々の SiO_4 四面体の全対称的な伸縮振動である。【第 1 図及び第 2 図に示したように, 層状ケイ酸塩は $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 及び $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ の領域に強い吸収を示すが, これらは主として Si_2O_5 ($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$) 層格子の層面に平行な遷移モーメントを持つ振動によるものと考

第 1 図 層状ケイ酸塩の赤外吸収スペクトル。(dioctahedral 型)

第2図 層状ケイ酸塩の赤外吸収スペクトル。(trioctahedral 型
及び Mg-chlorite)

えられる。また Al 置換がある場合には、吸収帯が分裂するか、ブロードになる事が予想されるが、これは mica の吸収帯が 2:1 型の talc, pyrophyllite の場合に比較してブロードになっている事に対応していると考えられる(第3図)。

brucite 及び hydargillite の格子振動： 層状ケイ酸塩の八面体層のモデルは trioctahedral 型, dioctahedral 型に対応して、各々 brucite, hy-

第3図 Si_2O_5 及び $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層の格子振動の計算値。

drargillite と考えることができる。brucite の結晶構造は三方晶系，空間群 D_{3d}^5 の層状構造をなしており，OH イオンは層に垂直な方向（ c 軸方向）を向いている²¹⁾²²⁾²³⁾。Bravais unit cell には5個の原子 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) が含まれ，因子群解析によれば， A_{2u} 及び E_u に属する4個のモードが赤外活性になる。このうち1個は OH 伸縮振動であり，残る3個のモードが遠赤外領域に吸収を持つと考えられる²⁰⁾。brucite は 700 cm^{-1} 以下にこれに対応すると考えられる3本の吸収が測定される。brucite と同じ結晶構造を持つ portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) にもこの領域に3本の吸収が測定される。これらは各々第3表のように帰属されている¹⁷⁾。

hydrargillite の結晶構造は，X 線回折の結果²⁴⁾，層状構造を持つことが知られているが，各々の層が歪んでおり空間群は C_{2h}^2 になる。隣りあう2層の OH イオンは，brucite, portlandite の場合のように最密構造にないため，OH イオンは層に垂直な方向を向いているとは考えられない。OH 伸縮振動の領域には kaolinite の場合と同様に4本の吸収が測定され，等価で

第3表 Brucite, portlandite の因子群解析及び
赤外活性格子振動の実測値と帰属

D_{3d}^3	N	T	T'	R'	n	IR	R
A_{1g}	2	0	1	0	1	ia.	a.
A_{2g}	0	0	0	0	0	ia.	ia.
E_g	2	0	1	1	0	ia.	a.
A_{1u}	0	0	0	0	0	ia.	ia.
A_{2u}	3	1	1	0	1	a.	ia.
E_u	3	1	1	1	0	a.	ia.

IR: Infra-red, R: Raman, a.: active, ia.: iactive,

N: Number of degrees of freedom,

T: Number of overall translations of Bravais unit cell,

T': Number of translational lattice modes,

R': Number of rotational lattice modes,

n: Number of intramolecular vibrational modes.

	Observed frequency		Assignment
	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2^{17)}$	
A_{2u}	3676	3820	OH stretching
	465	321	Mg(Ca)-OH lattice
E_u	550	421	Mg(Ca)-OH lattice
	366	302	OH libration

ない OH イオンの存在が予想される。1200 cm^{-1} 以下の格子振動の領域にもこのような構造から予想されるように、多くの吸収が測定され、特に 500 cm^{-1} 以下の吸収帯は液体窒素温度で分裂を示す (第1図)。

1M 型 dioctahedral 及び trioctahedral 型 mica のモデルの格子振動:

ケイ酸塩層の振動及び層間の K^+ イオンの関係する振動を考えるには、四面体層及び八面体層全体としての振動を解析する必要がある。ここで歪んでいない 2:1 型層状ケイ酸塩層の間に K^+ イオンがあり、この1層をくり返し単位とする 1M 型のモデルについて考えると、空間群は C_{3h} になる。Bravais unit cell 中には dioctahedral 型では 21 個、trioctahedral 型では 22 個の原子が含まれ、光学活性な振動は各々、16Ag+14Au+14Bg+19Bu 及び 16Ag+15Au+14Bg+21Bu となる。これらのうち、Au 及び Bu に

第4図 Si_2O_6 層格子の赤外活性格子振動の振動型。

属する振動が赤外活性になる。2M 型のモデルでは Bravais unit cell 中の原子の数は、1M 型のものの2倍になる。実際には、2M 型のもののスペクトルを考える場合も、ケイ酸塩層間の相互作用が小さければ1M型のモデルで近似できる。この格子の振動を計算する場合のポテンシャル V は

$$V = V_{\text{intralayer}} + V_{\text{interlayer}} \quad (1)$$

で表せるとする。ここで $V_{\text{intralayer}}$ は $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ 、あるいは $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ 層内のポテンシャル、 $V_{\text{interlayer}}$ は、層間の相互作用のポテンシャルである。ここで $V_{\text{intralayer}}$ は Urey-Bradley 型のポテンシャル¹⁹⁾を仮定し、 $V_{\text{interlayer}}$ は K^+ イオンと近接する12個のO原子の間の相互作用を考え、次のような型で表わせるものとする。

$$V_{\text{interlayer}} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i f^i(\text{KO}) [\Delta q^i(\text{KO})]^2 \quad (2)$$

ここで $q(\text{KO})$ は K^+ イオンとO原子の原子間距離、 $f(\text{KO})$ は対応する相互作用の力の定数である。 $V_{\text{intralayer}}$ については、四面体層、八面体層のモデルの計算に用いた力の定数をもとにしたものを用い、 $f(\text{KO})$ については mica で実測される層間の K^+ イオンの関係すると考えられる振動数の実測

第5図 Dioctahedral 型及び trioctahedral 型層状ケイ酸塩の赤外スペクトルの実測値及び 1M 型モデルの計算値。

値に計算値が一致するようにきめたものを用いた場合の実測値，計算値及び帰属を図示すると第5図のようになる。

四面体層及び八面体層の格子振動による赤外吸収

層状ケイ酸塩は、 $1200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ の領域に四面体層、八面体層の格子振動による吸収が重なった複雑なスペクトルを示す。この領域のスペクトルについては Mg^{2+} を Ni^{2+} , Fe^{2+} ; Al^{3+} を Ga^{3+} , Fe^{3+} ; Si^{4+} を Ge^{4+} ; H を D で置換した試料について測定が行なわれ、実験的に吸収帯の帰属がなされている⁸⁾⁹⁾⁷⁾。またいろいろな組成の層状ケイ酸塩の赤外吸収が測定され組成と吸収スペクトルの関係について論じられている⁸⁾⁹⁾。基準振動の取扱いによる格子振動の解析も行なわれ、その結果にもとづくスペクトルの帰属、結晶内の力の定数についての知見も得られている³⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹⁶⁾。いくつかの *di-octahedral* 及び *tri-octahedral* 型層状ケイ酸塩のスペクトルを第1図及び第2図に示す。現在までに報告されている種々の層状ケイ酸塩の赤外吸収の測定による実験的な帰属の結果、及び 1M 型 *mica* のモデルについての格子振動の計算結果から、スペクトルの大略の帰属は *di-octahedral* 型の層状ケイ酸塩の場合、 $1200\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ の領域に Si-O 伸縮振動、Al-O 伸縮振動及び OH libration による吸収が、 $650\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ の領域に OSiO 変角振動、OH libration による吸収が測定されると考えられる。OH libration は *muscovite* (2M 型) の場合 925 cm^{-1} 及び 405 cm^{-1} の吸収に帰属されている。これはこの吸収帯が重水素化された試料の場合、 $925\text{ cm}^{-1} \rightarrow 705\text{ cm}^{-1}$, $405\text{ cm}^{-1} \rightarrow 300\text{ cm}^{-1}$ 以下とシフトする事にもとづいている¹⁾。*muscovite* のこの2本の吸収帯は異った2色性を示し、 925 cm^{-1} の吸収は E//a が強く、 405 cm^{-1} は E//b が強い。これらは 1M 型のモデルで考えるとき、各々 Au 及び Bu の対称種に属する振動に帰属される¹¹⁾¹⁾。 250 cm^{-1} 以下の領域には、ケイ酸塩層の四面体、八面体層間の振動、*mica* の K^+ イオンの振動による吸収があらわれる。液体窒素温度におけるスペクトルは、*kaolinite* では *hydrargillite* の場合と同様に 500 cm^{-1} 以下の吸収帯が室温での測定のものに比較して鋭くなり、あるものは分裂を示している(第1図)。これらの吸収帯は、様々な方向を向いた OH の関係する振動によるものであると考えられ、層間あるいは層内での水素結合的な相互作用の存在が予想される。*pyrophyllite* のスペクトルに比較して、*muscovite* のスペクトルはブロードであるが、これは四面体層の Si-Al 置換によるものと考えられる。Si-Al 置換のある層状ケイ酸塩においては、Al 置換が進み層の不規則性が増すにつれて吸収帯がブ

ロードになる事が報告されている¹²⁾。

trioctahedral 型の層状ケイ酸塩については、四面体層の Si^{4+} が Ge^{4+} になった人工合成 talc についての測定結果⁶⁾ から、 $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ の領域にあらわれる吸収は主として Si_2O_5 層あるいは $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層の振動によるものと考えられる。Mg-Si talc の 1019 cm^{-1} の吸収は、液体窒素温度においても分裂を示さないが、八面体層の存在によって四面体層のこの振動がほとんど影響されていないものと考えられる。phlogopite, biotite, lepidomelane 等 $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層を持つ mica のスペクトルは dioctahedral 型の場合と同様に talc のスペクトルと比較してブロードになっている。phlogopite では muscovite の場合と異なり、へき開面内でスペクトルは2色性を示さないが、trioctahedral 型の八面体層がへき開面内で等方的である事に対応している。

一般にこれらの層状ケイ酸塩の赤外吸収 スペクトル を粉末で測定する場合、スペクトルの形は粉末の粒度によって変わることがある。Farmer 等¹³⁾ はカオリン鉱物について種々の粒度についての赤外吸収 スペクトルを測定して、これらの効果について論じている。

層 間 の 振 動

2:1 型の層状ケイ酸塩及び mica は第1図及び第2図に示したように、 $250\text{--}130\text{ cm}^{-1}$ の領域に2本の吸収を示す。また 1M 型の dioctahedral 及び trioctahedral 型の mica のモデルについての計算結果からも各々2本の吸収帯がこの領域に測定される事が予想される。これらの振動は八面体層と四面体層の間の層間の振動であると考えられる。 130 cm^{-1} 以下の領域には、pyrophyllite, kaolinite, talc が吸収を示さないのに対して、ケイ酸塩層間に K^+ イオンを持つ mica では muscovite が 108 cm^{-1} , phlogopite, biotite, lepidomelane では 90 cm^{-1} に吸収が測定される。1M 型のモデルでの計算結果によれば、この領域には、第6図に示したような4本の赤外活性な振動が期待される。これらのモードは、 K^+ イオンの並進的な振動によるモード及び Si_2O_5 層格子のねじれ振動のモードに対応する。このうちへき開面内に遷移モーメントを持ち、強い吸収を示すモードは、同じ振動数を持つ2個の K^+ イオンの並進的な振動のモードであると考えられる。層間の相互作用の力の定数 $f(\text{KO})$ はこの振動数によりきまるが、muscovite について 108 cm^{-1} , phlogopite について 90 cm^{-1} に計算値をあわせると得られる $f(\text{KO})$

第6図 Muscovite のケイ酸塩層間の K^+ イオンの振動。() は計算値。

の値は, muscovite について $0.06 \text{ md}/\text{\AA}$, phlogopite について $0.05 \text{ md}/\text{\AA}$ となる。X 線回折の結果¹⁴⁾¹⁵⁾によれば, muscovite, phlogopite においては, $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ 層は C_{3v} の対称からずれているが, $K^+ \cdots O$ の原子間距離は phlogopite の場合 muscovite より長くなっている。 $f(KO)$ の値が muscovite について得られたものが, phlogopite で得られたものより大きい事はこの構造に対応している。

終りに, 終始御指導をいただいた東京大学理学部化学教室島内武彦教授, 科学技術庁無機材質研究所中平光興博士に深謝申し上げる。

(1968年11月7日受理)

文 献

- 1) Vedder, W. and McDonald, R.S., J. Chem. Phys. **38**, 1583 (1963).
- 2) Tsuboi, M., Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 83 (1950).
- 3) Vedder, W., Am. Mineral. **49**, 736 (1964).
- 4) Serratos, J.M., Hidalgo, A., and Vinas, J.M., Nature **195**, 486 (1962).

- 5) Vedder, W. and Wilkins, R. W. T., General Electric Technical Information Series, 68-C-110, May 1968.
- 6) Stubičan, V. and Roy, R., Zeit. Krist. 115, 200 (1961).
- 7) Stubičan, V. and Roy, R., Am. Mineral. 46, 32 (1961).
- 8) Hayashi, H. and Oinuma, K., Am. Mineral. 50, 476 (1965).
- 9) Oinuma, K. and Hayashi, H., Am. Mineral. 50, 1213 (1965).
- 10) Saksena, B. D., Trans. Faraday Soc. 57, 242 (1961).
- 11) Ishii, M., Shimanouchi, T. and Nakahira, M., Inorg. Chim. Acta 1, 387 (1967).
- 12) Farmer, V. C. and Russell, J. D., Spectrochim. Acta 20, 1149 (1964).
- 13) Farmer, V. C. and Russell, J. D., Spectrochim. Acta 22, 389 (1966).
- 14) Radoslovich, E. W., Acta Cryst. 13, 919 (1960).
- 15) Steinfink, H., Am. Mineral. 47, 886 (1962).
- 16) Mattosi, F., J. Chem. Phys. 17, 679 (1949).
- 17) Oehler, O. and Günthard, Hs. H., J. Chem. Phys. 48, 2036 (1968).
- 18) Shimanouchi, T., Tsuboi, M. and Miyazawa, T., J. Chem. Phys. 35, 1597 (1961).
- 19) Shimanouchi, T., Pure and Applied Chemistry 7, 131 (1963).
- 20) Mitra, S. S., Solid State Physics, 13, 73 (1962).
- 21) Petch, H. E. and Megaw, H. D., J. Opt. Soc. Am. 44, 744 (1954).
- 22) Elleman, D. D. and Williams, D., J. Chem. Phys. 25, 742 (1956).
- 23) Busing, W. R. and Levy, H. A., J. Chem. Phys. 26, 563 (1957).
- 24) Megaw, H. D., Zeit. Krist. 87, 19 (1934).
- 25) Hornig, D. F., J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948).