

Ensayo sobre la Estructura de la Mullita*

Por **CONSTANTIN KURYLENKO**

Docteur des Sciences Physiques

STRUCTURE OF MULLITE

SUMMARY

So as to justify the results of the first paper we have evidenced the difference that exists between the curves for crystalline powder of mullite and sillimanite. These curves were obtained with the monochromatic Cu radiation using the curved crystal technique. On the other hand the Weissenberg diagrams have allowed the determination of the vectors: $a_0 = 7,58_0 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,68_9 \text{ \AA}$, $c_0 = 2,89_5 \text{ \AA}$, and the spacial group $C_{2v}^8 - Pba$.

Furthermore, the intensity of the different spots have been used for the evaluation of the Patterson projection and the first Fourier projections.

There results have allowed us to deduct the preliminary structure, as well as the chemical composition of the crystalline lattice of mullite.

R E S U M E N

A fin de justificar los resultados del trabajo anterior, hemos puesto en evidencia las diferencias que existen entre los diagramas de polvo cristalino de la mullita y la sillimanita. Estos diagramas han sido obtenidos utilizando la radiación monocromática del Cu, mediante el empleo del método del cristal curvo.

Por otra parte, los diagramas de Weissenberg han permitido la determinación de los vectores: $a_0 = 7,58_0 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,68_9 \text{ \AA}$, $c_0 = 2,89_5 \text{ \AA}$, y del grupo espacial: $C_{2v}^8 - Pba$.

Además las intensidades de las manchas de difracción han sido

(*) Trabajo traducido por el Q. I. Juan C. Goñi.

utilizadas para la ejecución de la proyección de Patterson y las primeras proyecciones de Fourier.

Estos resultados nos han permitido deducir la estructura preliminar, así como la composición química, de la malla fundamental de la mullita.

1) *Introducción*

La mullita es un silicato de metamorfismo poco repartido en la corteza terrestre. En 1924, Bowen y Greig la habían identificado entre los minerales constitutivos de las rocas volcánicas de la isla de Mull (Escocia).

La mullita ha sido preparada sintéticamente por Sainte-Claire Deville. Vernadsky la aisló de la porcelana de Sevres en 1890, atribuyéndole la fórmula $_{11}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot _8\text{SiO}_2$. Más tarde, Zemiatchensky indicó la fórmula $_{3,16}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot _2\text{SiO}_2$. Se encuentra la formación de agujas de mullita en los "chamottes" de los materiales refractarios. Estos materiales refractarios que encierran mullita, resisten el efecto corrosivo de las escorias, de masas vitrosas, etc.

2) *Propiedades cristalográficas y físicas*

Según Bowen y Greig las propiedades cristalográficas y físicas de la mullita y de la sillimanita son muy parecidas, como lo muestra el cuadro N.º 1.

CUADRO N.º 1

Características	Mullita $\text{Al}_{18}\text{Si}_6\text{O}_{39}$	Sillimanita $4(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$
Sist. cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Formas cristalinas	Agujas, prismas	Agujas
Angulo de las caras (110) ($\bar{1}\bar{1}0$)	$89^\circ 13'$ ($89^\circ 12' \pm 10''$, C. K.)	$89^\circ 15'$
Plano de clivaje	//(010)	//(010)
Orientación óptica	$\gamma = \bar{c}$	$\gamma = \bar{c}$
Indices de refracción	$\gamma = 1,654$ $\alpha = 1,642$	$\gamma = 1,677$ $\alpha = 1,657$
Birrefringencia	0,012	0,020
2V	+ 45 — 50°	+ 25°
Densidad	3,152 · C. K.	3,247
Análisis químico	$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{SiO}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 71,83 \% \\ 28,17 \% \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{SiO}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 62,96 \% \\ 37,04 \% \end{array}$

3) *Breve exposición del estudio de la mullita por intermedio de los Rayos X*

En 1926, Wyckoff, Greig y Bowen examinaron la mullita mediante los rayos X. Encontraron: $a_0 = 7,50 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,66 \text{ \AA}$; $c_0 = 2,85 \text{ \AA}$, de modo que el número de moléculas de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ contenidas en la malla de este mineral es:

$$n = \frac{\rho V}{M} = \frac{3,15 \times 7,50 \times 7,66 \times 2,85}{1,65 \times 10^{-24}} = 0,736 \sim \frac{3}{4}$$

En 1926, H. Mark y P. Rosband, habiendo efectuado diagramas de cristal giratorio alrededor de $[001]$, (los niveles cero y primero), dedujeron que el grupo espacial más probable de la mullita es V^9_h .

Por otra parte, señalaban que la composición química de la malla cristalina de la mullita es $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)_2$ ó $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)_1$, y no $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (subrayado en el texto original).

En 1928, W. Taylor admitía que era imposible hacerse una idea exacta sobre la repartición de los átomos en la malla cristalina de este mineral. En 1939, Rooksby y Partridge señalaron tres tipos de mullita, designándolos por α , β y γ :

Mullita α de composición: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Mullita β de composición: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Mullita γ variación de α , encerrando Fe_2O_3 y TiO_2 .

W. Hugill en 1939 señaló que no existía ninguna relación entre las formas encontradas por él y las indicadas por Rooksby y Partridge.

Como resultado de esta breve exposición, vemos que el problema de la estructura de la mullita está indeterminado hasta hoy día.

4) *Parámetros de la malla cristalina de la mullita sintética*

He determinado los parámetros de la malla ortorrómbica $a_0 = 7,58_0 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,68_9 \text{ \AA}$; $c_0 = 2,89_5 \text{ \AA}$, mediante el cristal gira-

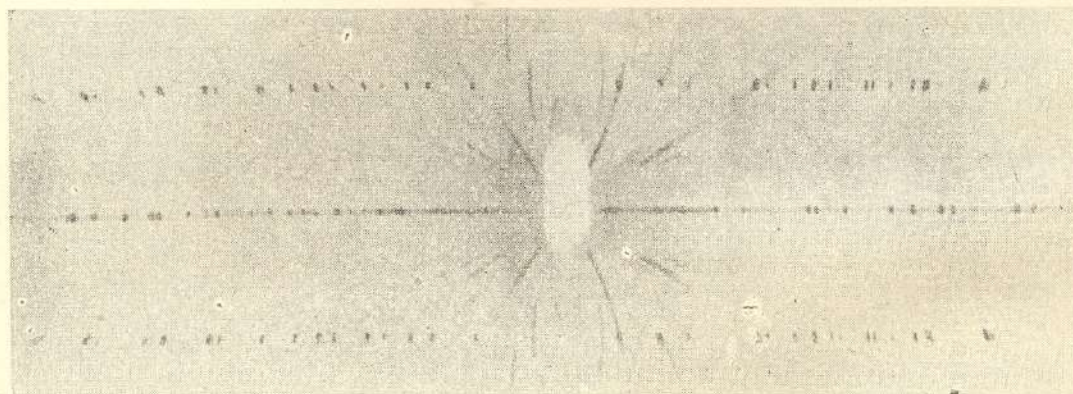


Fig. 1: Eje de giro $[001]$

torio y los diagramas de Weissenberg (fig. 1). He observado la aparición de débiles manchas exponiendo el diagrama de cristal giratorio durante 60 horas. El parámetro de estas débiles manchas es:

$$c_0 = 4c_1 = 11,58_0 \text{ \AA} \text{ (fig. 2)}$$

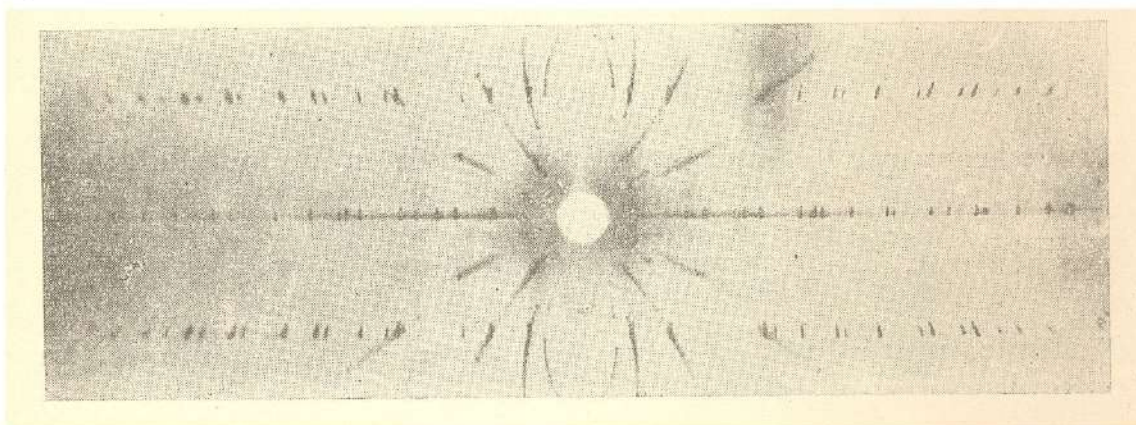


Fig. 2: Eje de giro [001]

La densidad medida ρ es igual 3,15₂, de donde resulta que la masa del motivo cristalino es:

$$M = \frac{\overset{\rightarrow}{a_0} \cdot \overset{\rightarrow}{b_0} \cdot \overset{\rightarrow}{c_0} \cdot \rho}{n \cdot 1,65 \times 10^{-24}}$$

en donde n es el número de moléculas; si n es igual a 1 tenemos que $M = 1289,29$ grs.

Esta masa molecular concuerda bien con la fórmula química $3(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, pues el error no excede de un 0,8% . Vemos que la malla ortorrómbica de la mullita encierra una molécula $Al_{18}Si_6O_{39}$, o sea, 1277,78 grs.

5) Verificación

Ensayemos calcular el índice de refracción de la mullita partiendo de la fórmula $Al_{18}Si_6O_{39}$. A este efecto consideremos antes que nada la masa de la malla de la sillimanita $4(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$, puesto que hay 4 mol. por malla. Apliquemos la ley de Lorentz-Lorentz a la sillimanita a fin de determinar la constante de refractibilidad R_1 (del Al_2O_3), pues la constante R_2 (del SiO_2) es igual a 7,55 según H. Brasseur.

Según la ley Lorentz-Lorentz tenemos:

$$R = n R_1 + m R_2 = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

(en donde $n \sim n_g$)

El índice n_g ($= \gamma$ del cuadro 1) es igual a 1.677. Como consecuencia:

$$R = \frac{648}{3.247} \cdot \frac{1.677^2 - 1}{1.677^2 + 2} = 75.50$$

De donde:

$$R_1 = \frac{75.50 - 4R_2}{4} = 11.33$$

Podemos, por lo tanto, determinar el índice n_g de la mullita:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R \rho}{M} = 0,3632$$

de donde: $n_g = 1,647$ en lugar de $1,654 = \gamma$ (ver cuadro 1). La concordancia es satisfactoria (*).

6) Grupo espacial

Las extinciones sistemáticas observadas sobre los diagramas de Weissenberg son las siguientes:

- (hkl): no presenta extinción sistemática en todos los órdenes.
- (h0l): presenta solamente para $h = 2n$.
- (0kl): presenta solamente para $k = 2n$.

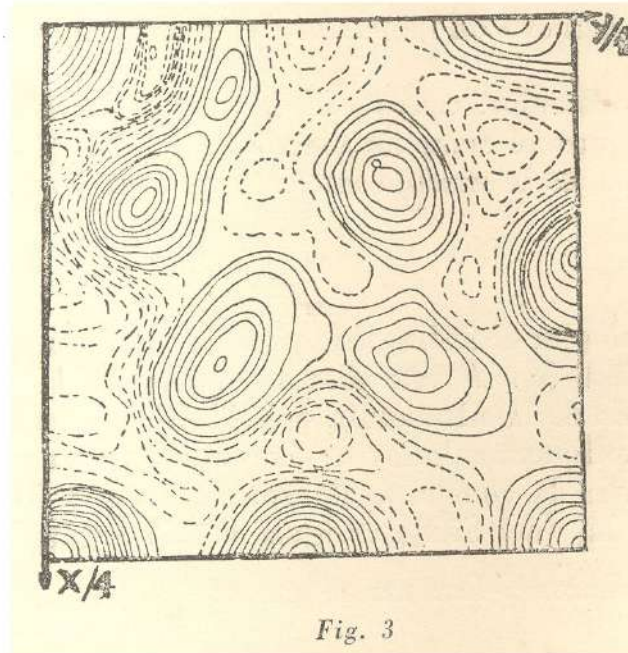


Fig. 3

(*) Se obtiene un valor idéntico si se considera $\frac{3}{4}(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, como la masa de la malla de mullita. $\frac{3}{4}$ molécula por malla, no existe en Cristalografía, ergo, el resultado no tiene sentido físico.

Este conjunto de extinción caracteriza al grupo espacial C_{2v}^{8S} —Pba (y no V_{h}^9 , como lo había indicado Mark y Rosband).

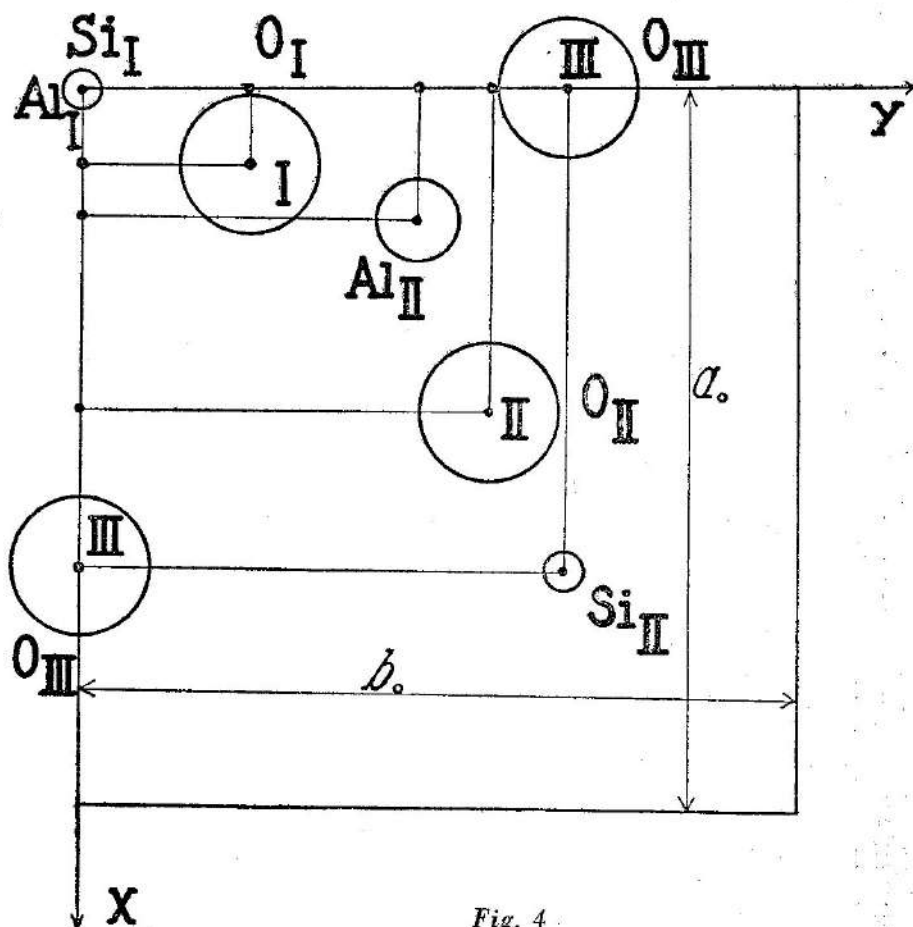


Fig. 4

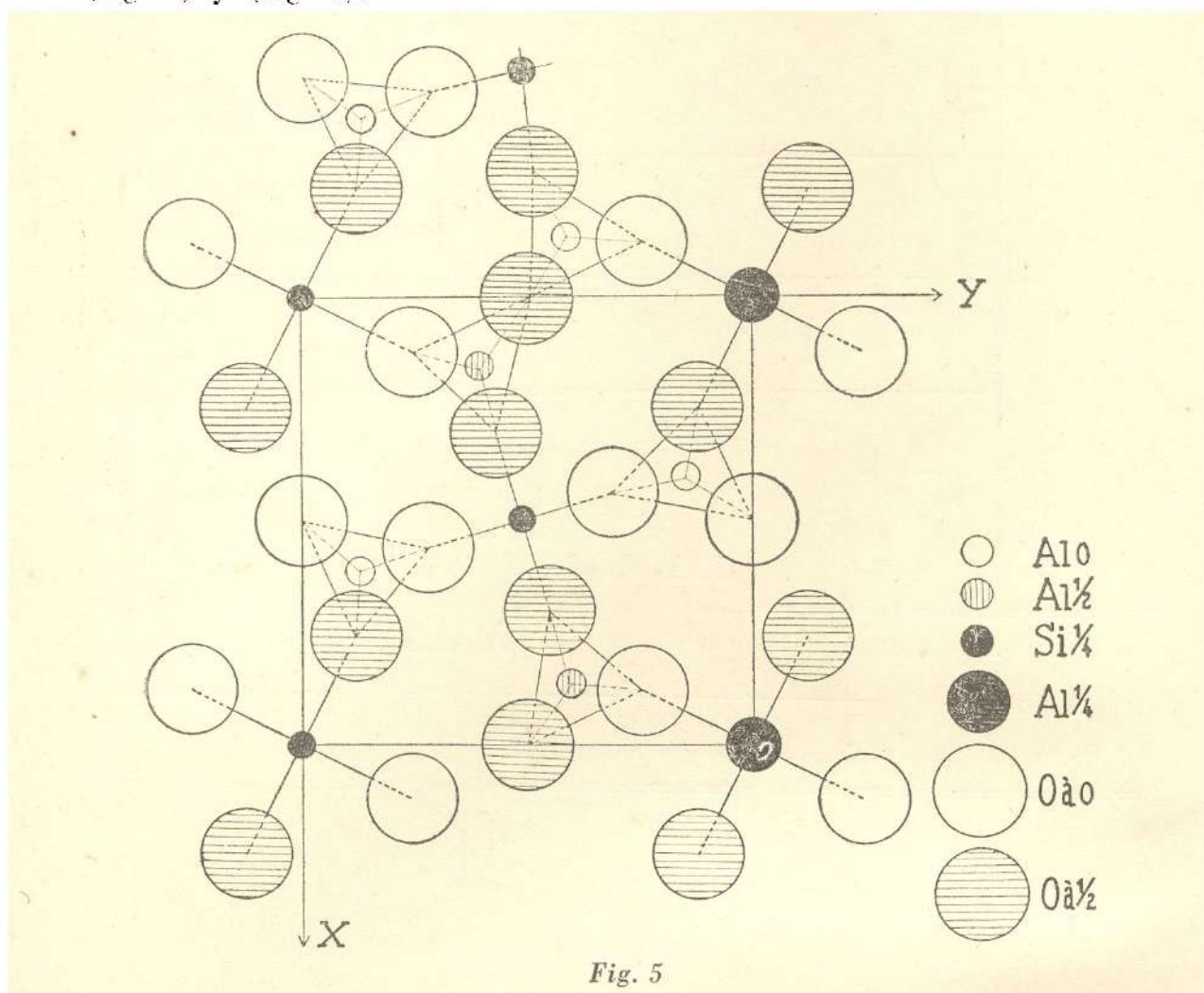
CUADRO N.º 2

Átomos	Coordenadas		
	x/a_0	y/b_0	z/c_1
Al_I ó Si_I	0,000	0,000	$\frac{1}{4}$
Si_{II}	0,500	0,500	$\frac{1}{4}$
Al_{II}	0,133	0,348	0 ó $\frac{1}{2}$
O_I	0,078	0,172	0
O_{II}	0,333	0,422	$\frac{1}{2}$
O_{III} {	0,000	0,500	$\frac{1}{2}$
	0,500	0,000	0

Determinación de la estructura de la mullita

Habiendo determinado las intensidades de 60 manchas de reflexión (hk0), he efectuado la proyección de Patterson sobre el plano $x/4, y/4$ (fig. 3), y posteriormente las sumaciones de Fourier. He obtenido los valores aproximados de las coordenadas de los átomos indicadas en el cuadro N.º 2 y la figura N.º 4.

A partir de la proyección de Fourier se conciben cuatro tetraedros regulares repartidos entre los cuatro vértices de la base \vec{a}, \vec{b} . El quinto tetraedro central está rodeado de cuatro tetraedros (AlO_4) deformados, ligados respectivamente por un lado, a los cuatro tetraedros de los cuatro vértices, y, por otro lado, a los oxígenos O_{III} (fig. 5), (fig. 6) y (fig. 7).



Para mantener la concordancia con los valores del análisis químico y la sumación de Fourier sobre el plano $x/4, y/4$, es necesario tener en cuenta que los cuatro vértices de la base \vec{a}, \vec{b} están ocupados por

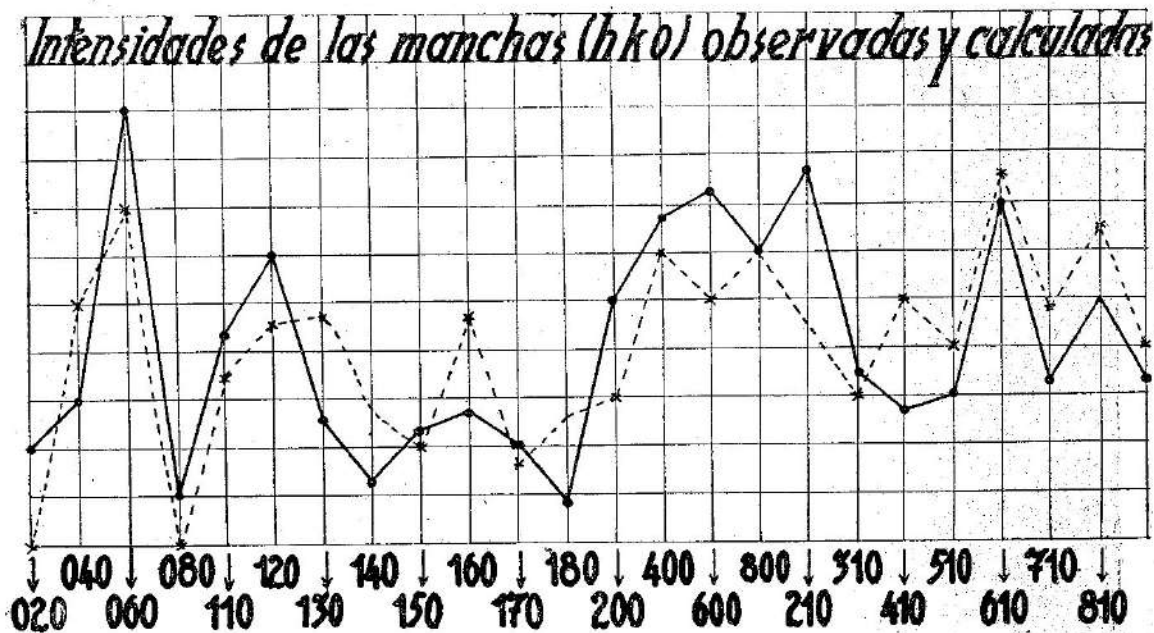


Fig. 6: Línea punteada: Valores observados
Línea llena: Valores calculados

2SiO_4 y 2AlO_4 (efectuando la permutación entre estos cuatro vértices).

Por otro lado, es necesario admitir la existencia de un grupo de tetraedros dobles (Si_2O_7 ó Al_2O_7) o mejor aún $[\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_7] \times 2$; $\frac{1}{2}(\text{Si}_2\text{O}_7) \times 2$.

Este hecho, nos evita la fórmula hipotética $\text{Al}_{18}\text{Si}_6\text{O}_{40}$ (que tiene un exceso de cargas negativas). Vemos, pues, que la característica esencial de la estructura de la mullita es la existencia de una permutación entre los Al y los Si en los cuatro tetraedros regulares de los cuatro vértices, y de lagunas entre los oxígenos. Estas lagunas, probablemente, admiten también la permutación.

Por otra parte, nosotros admitimos que la aparición de manchas débiles es debida a la ausencia de un oxígeno (o $2 \times \frac{1}{2}$ de oxígenos) en la malla, que tiene 4 subperíodos: c_1 , $2c_1$, $3c_1$ y $4c_1$.

Estos subperíodos aparecen en el primer estrato, cuando efectuamos la rotación del cristal alrededor de $[001]$. En efecto, vemos aparecer los estratos $hk1$, $hk2$, $hk3$ y $hk4$ y no únicamente $hk1$ (fig. 8). Es pues como si durante la rotación los cuatro subperíodos hubieran sufrido traslaciones uno con relación al otro (cómo una pila de láminas de hielo, estudiada en óptica), ver figura.

Estas consideraciones nos conducen a una fórmula química que está de acuerdo con los hechos del análisis químico y del estudio cristalográfico.

Ellas explican también, la aparición de débiles manchas, de período $c_0 = 4c_1$.

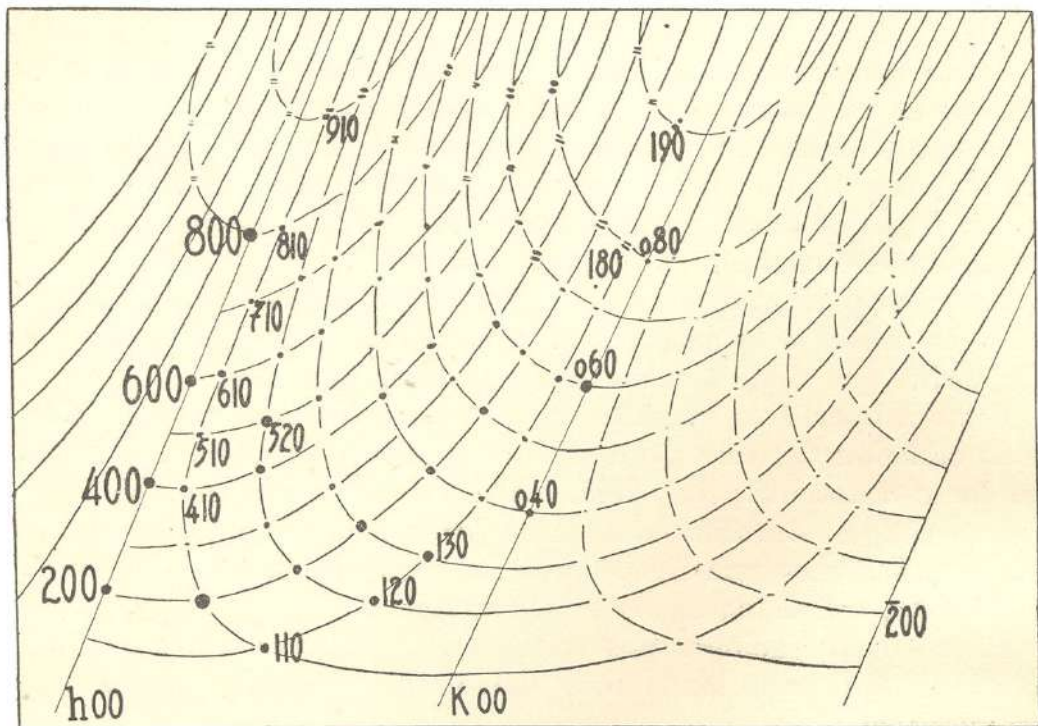
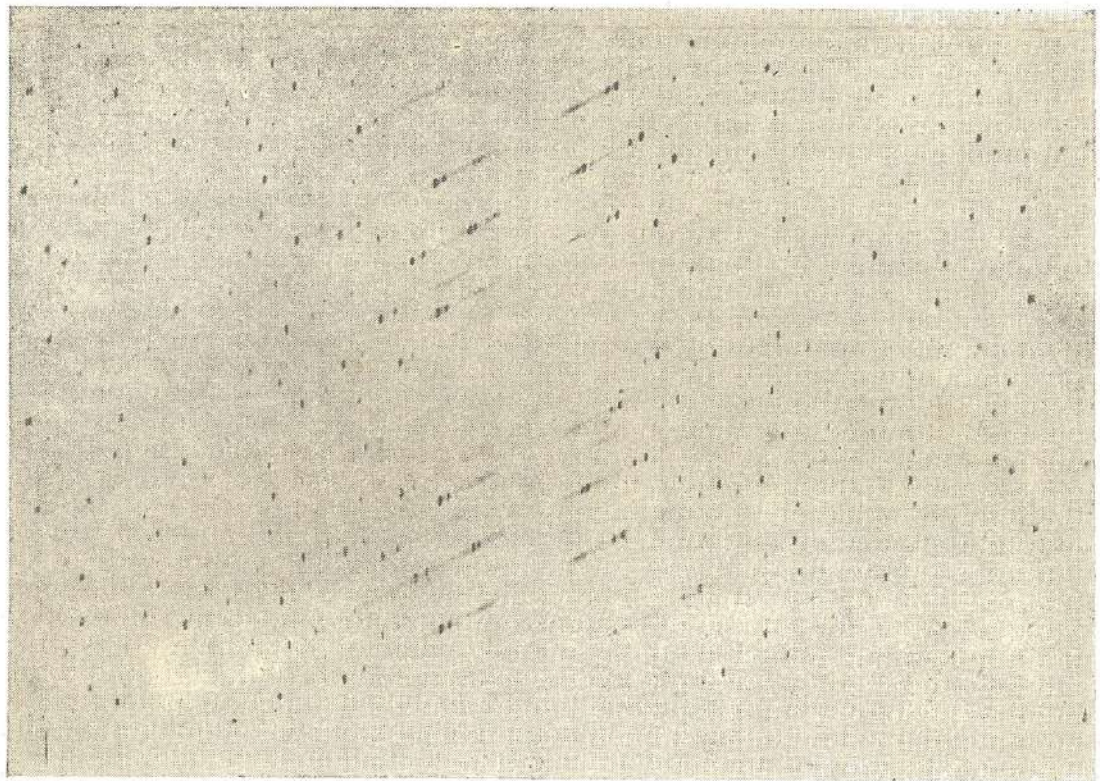


Fig. 7A y 7B: Diagrama Weissenberg de la Mullita. Eje de giro [001]
Estrato ecuatorial. Radiación $\text{CuK}\alpha_1, \alpha_2$

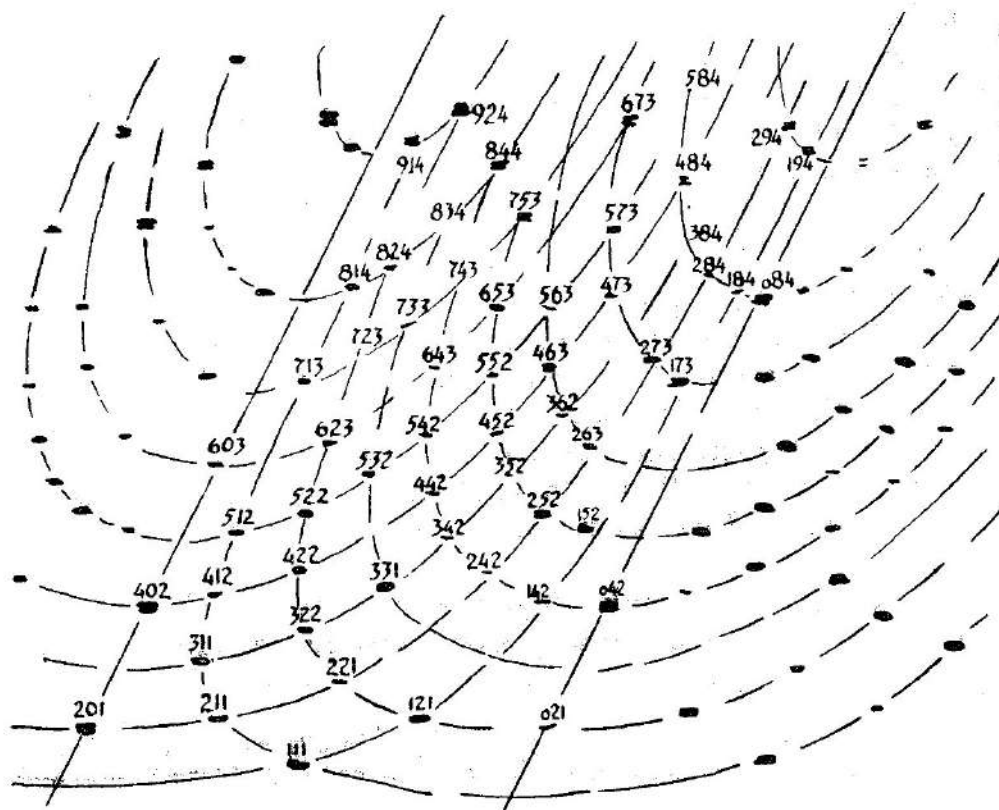
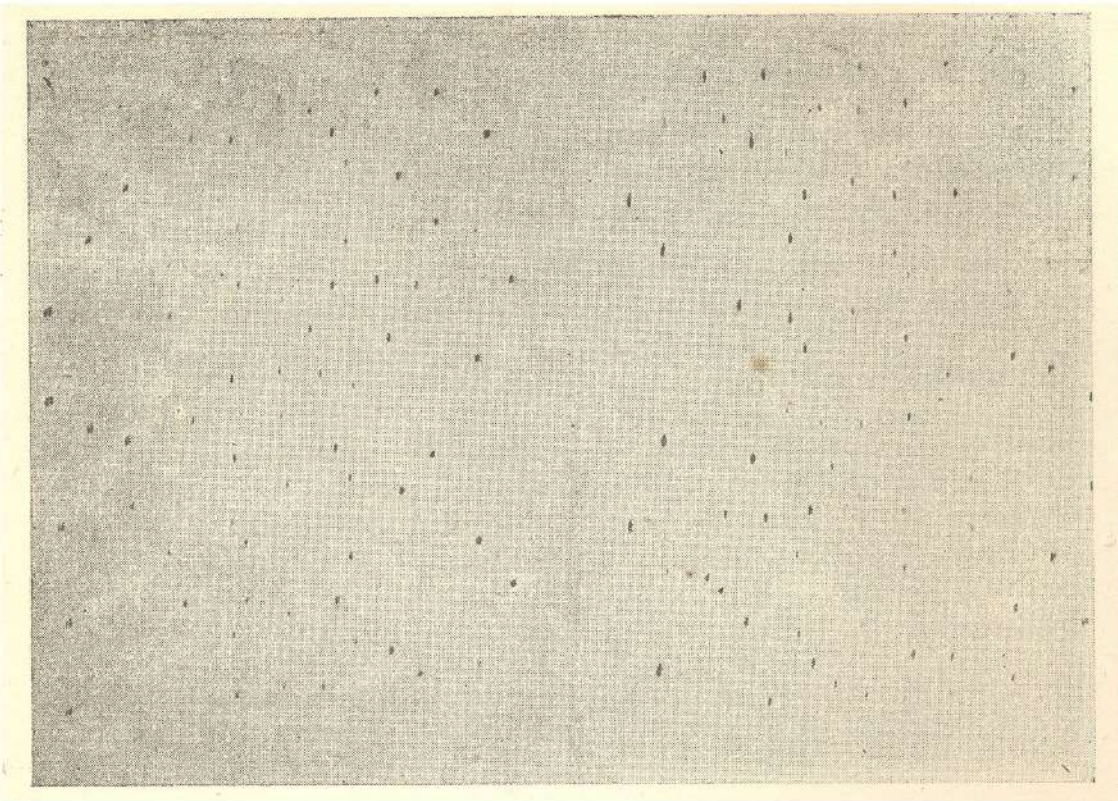


Fig. 8A y 8B: Diagrama Weissenberg de la Mullita Eje de giro [001]
 Estratop rimero. Radiación $\text{CuK}_{\alpha_1\alpha_2}$

El período c_1 fué *observado siempre* durante las exposiciones de un valor no superior a algunas horas.

Primera observación

Es evidente que la estructura de la mullita difiere de la de la sillimanita. Sus diferencias se manifiestan en los espectros de emisión de las rayas $\text{SiK}\alpha_{1\alpha_2}$ y $\text{SiK}\alpha_3$ (cuadro N.º 3).

CUADRO N.º 3

Minerales	Ancho medio en e - V		Relación de las intensidades $I_{\alpha_1\alpha_2} : I_{\alpha_3}$	
	$\text{K}\alpha_{1\alpha_2}$	$\text{K}\alpha_3$	$\text{K}\alpha_{1\alpha_2}$	$\text{K}\alpha_3$
Mullita	1,00	0,90	1,40	1
Sillimanita	1,10	1,00	2,87	1

La intensidad de una raya de emisión está representada por:

$$I \sim p (E) N (E)$$

en donde, p , es la probabilidad de pasaje de un nivel superior a un nivel inferior y N es el número de electrones exteriores que poseen la energía E . Constatamos que la probabilidad de pasaje de los electrones, así como su número, es diferente en el caso de la mullita que en el de la sillimanita.

Segunda observación

Me queda por mostrar que los diagramas de polvo de la mullita y de la sillimanita no son *idénticos* (ver cuadro N.º 4 y las figs. 9 y 10). Notemos que esta diferencia está indicada por los grupos espaciales de la sillimanita $V_{16h}^{16} = D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$, y de la mullita $C_{2v}^8 - \text{Pba}$. Por otra parte sus masas atómicas son muy diferentes, puesto que la malla de la sillimanita encierra $4(\text{Al}_2\text{SiO}_5)$ moléculas, por el contrario la mullita admite una sola molécula de composición $\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{39}$.

Estos diagramas de polvo han sido obtenidos mediante la radiación $\text{CuK}\alpha_{1\alpha_2}$ monocromática [proveniente de un monocromador a cuarzo curvado (*)].

(*) En el primer trabajo "Investigación sobre la sillimanitización de la caolinita" hemos utilizado la radiación $\text{CuK}\alpha$, que no permite obtener resultados tan netos.

CUADRO N° 4. — Diagramas de polvo de la Mullita y Sillimanita

SILLIMANITA DE CRAWFORD (AUSTRALIA)

MULLITA SINTETICA

Línea	Calculado			Observado				Calculado			Observado			
	θ°	Sen θ	hkl	θ°	Sen θ	d _{obs} (Å)	I	θ°	Sen θ	hkl	θ°	Sen θ	d _{obs} (Å)	I
1														
2	8°21'	.02109	110	8°18'	.02084	5.330	2,2	8°12'	.02034	110	8°12'	.02034	5.395	5,4
3								9°01'	.02456	111				
4	9°39'	.02810	011	9°40'	.02820	4.583	1,3							
5	9°45'	.02868	101											
6	11°24'	.03907	101	11°19'	.03207	3.921	1,8	11°14'	.03795	112				
7	11°43'	.04124	020	11°37'	.04055	3.821	2,3	11°42'	.04112	200	11°41'	.04101	3.800	0,4
8	11°57'	.04287	200	11°55'	.04264	3.727	1,9							
9								12°10'	.04442	021				
10								12°20'	.04562	201				
11								12°57'	.05022	120	12°52'	.04959	3.456	6,2
12	13°10'	.05189	120	13°07'	.05150	3.391	3,3	13°05'	.05124	210				
13	13°20'	.05318	210	13°19'	.05305	3.341	3,6							
14								13°32'	.05476	121				
15								13°38'	.05556	211	13°10'	.05189	3.378	7,0
16								13°54'	.05771	022				
17	14°05'	.05921	021					14°02'	.05880	202				
18	14°17'	.06037	210	14°16'	.06073	3.122	#0,1							
19	15°00'	.06699	121					15°08'	.06816	122				
20								15°15'	.06919	212	15°24'	.07052	2.898	4,8
21	15°33'	.07187	002	15°32'	.07172	2.874	2,5							
22								16°34'	.08130	220	16°32'	.08098	2.704	6,0
23	16°52'	.08418	220	16°48'	.08354	2.662	2,3							
24								17°02'	.08581	221	17°17'	.08827	2.590	6,2
25	17°44'	.09277	030	17°24'	.08913	2.573	1,5							
26	17°45'	.09294	112	17°45'	.09924	2.521	3,2							
27	18°06'	.09652	300											
28	18°38'	.10209	221					18°29'	.10051	130	18°30'	.10068	2.425	4,0
29	18°47'	.10368	130	18°40'	.10224	2.404	2,2	18°42'	.10279	310				
30	19°05'	.10689	310					19°07'	.10725	311	19°10'	.10779	2.350	<0,3
31	19°39'	.11308	022					19°32'	.11164	024	19°33'	.11198	2.298	4,4
32	19°48'	.11474	202	19°48'	.11474	2.220	2,4	20°06'	.11812	132				
33	20°36'	.12379	122	20°35'	.12360	2.189	3,6	20°18'	.12038	312	20°20'	.12074		6,6
34	20°43'	.12514	212											
35														
36														
37								21°15'	.13136	230	21°14'	.13116	2.124	4,9
38	21°37'	.13571	230	21°35'	.13532	2.092	2,5	21°23'	.13294	320	21°20'	.13235	2.115	<1,6
39	21°47'	.13771	320	21°45'	.13731	2.077	1,5							
40	23°14'	.15561	321					21°45'	.13731	321	21°30'	.13432	2.099	<0,6
41	23°16'	.15603	222	23°12'	.15519	1.952	<1,0							
42	23°57'	.16479	040					23°57'	.16479	400	23°56'	.16457	1.897	3,2
43	24°29'	.17175	400					24°24'	.17066	140	24°20'	.16978	1.868	<0,5
44	24°38'	.18715	103	24°27'	.17131	1.859	1,8							
45	24°47'	.18920	140					24°44'	.17505	410	24°37'	.17351	1.847	3,0
46								24°57'	.17794	042				
47	25°00'	.17861	410	25°17'	.18241	1.802	1,7	25°18'	.18263	402	25°15'	.18196	1.804	
48	25°15'	.18196	410					25°20'	.18308	330				
49								25°39'	.18738	331	25°48'	.18913	1.768	2,2
50	25°47'	.18920	330	25°44'	.18852	1.772	1,6	25°43'	.18829	142				
51	25°49'	.18965	401											
52								26°01'	.19240	412	26°36'	.20049	1.718	3,4
53								26°41'	.20165	240				
54								26°55'	.20517	420	26°51'	.20399	1.690	3,8
55	27°05'	.20729	232											
56	27°07'	.20776	240	27°02'	.20658	1.694	2,1							
57	27°15'	.20965	322											
58	27°22'	.21131	241											
59	27°28'	.21274	420	27°14'	.20911	1.679	2,0							
60														
61								27°55'	.21920	242	27°15'	.20965	1.680	<0,8
62	28°43'	.23086	421	28°15'	.22403	1.626	2,2	28°09'	.22258	422				
63	29°07'	.23677	042	29°03'	.23578	1.585	2,3	29°01'	.22529	404	28°38'	.22964	1.606	4,3
64	29°34'	.24348	402	29°35'	.24373	1.559	1,7	29°25'	.24124	243	29°04'	.23603	1.584	2,2
65	29°50'	.24749	142	29°42'	.24548	1.553	1,2	29°39'	.24448	423				
66								29°42'	.24548	414				
67	30°16'	.25404	412	30°18'	.25455	1.525	1,8	30°10'	.25252	340				
68	30°44'	.26117	332	30°31'	.25785	1.515	2,0	30°20'	.25506	430				
69	30°45'	.26142	340	30°45'	.26142	1.507	2,8	30°35'	.25887	332	30°08'			
70	30°56'	.26424	430					30°43'	.26091	150				
71	31°12'	.26835	150											
72								31°09'	.26758	510	31°30'	.27300	1.473	2,6
73	31°51'	.27846	510					31°21'	.27068	342	32°02'	.28134	1.451	4,2
74	31°56'	.27977	242					31°51'	.27846	152				
75	32°15'	.28471	422	32°20'		1.439	2,0	32°17'	.28527	512	32°19'	.28580	1.439	1,0
76	32°26'	.28761	004											
77	32°37'	.29051	250											
78	32°45'	.29265	114	32°35'		1.429	2,1	32°42'	.29186	250	32°50'	.29398	1.419	2,0
79								33°04'	.29770	520				
80	33°47'	.30920	520	33°48'	.30946	1.383	1,6	33°48'	.30946	252	33°25'	.30330	1.397	0,3
81								34°10'	.31540	522				
82								34°46'	.32517	440	34°33'	.32163	1.357	1,0
83	34°59'	.32872	024	35°00'	.32899	1.341	0,9							
84	35°16'	.33337	342											
85	35°27'	.33639	432											
86	35°28'	.33667	440											
87	35°38'	.33942	124											
88	35°41'	.34024	152	35°40'	.33997	1.320	1,8	35°50'	.34273	442	35°09'	.33145	1.336	3,0
89								35°52'	.34328	350				
90	36°18'	.35048	512	36°06'	.34715	1.306	2,2	36°09'	.34798	530				
91	36°31'	.35409	350											
92	36°55'	.36078	530	36°37'	.35576	1.290	0,9							
93														
94	37°32'	.37115	060					36°56'	.36106	352				
95	37°34'	.37171	224					37°28'	.37003	600	37°14'	.36610	1.272	<1,0
96	38°08'	.38130	522	37°53'	.37706	1.253	1,7	37°31'	.37087	160				
97	38°10'	.38186	160											
98	38°25'	.38611	600	38°26'	.38639	1.238	1,3	38°07'	.38102	610	38°00'	.37904	1.250	3,2
99	39°01'	.39633	610	38°48'	.39263	1.231	1,5	38°30'	.38752	533				
100														
101	39°43'	.40831	442					39°17'	.40089	540	38°42'	.39093	1.230	0,8
102								39°21'	.40203	260				
103	40°03'	.41491	260	39°40'	.40745	1.206	1,1	39°53'	.41117	640	39°45'	.40888	1.203	#0,9
								40°08'	.41547	450				

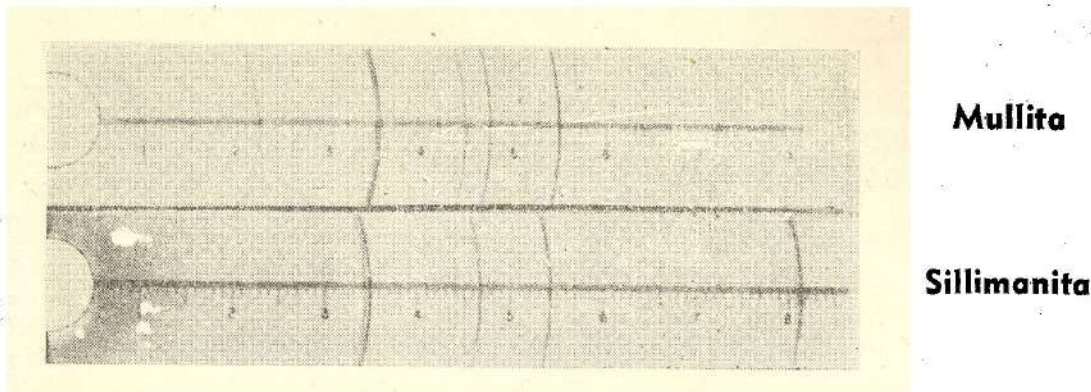


Fig. 9

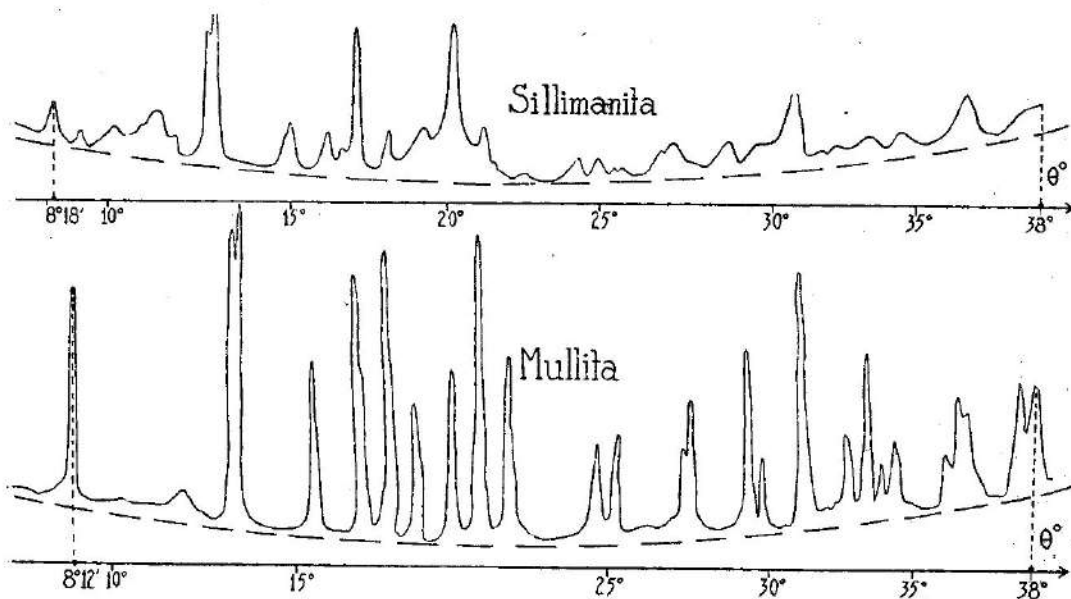


Fig. 10: Curvas microfotométricas de la Sillimanita y de la Mullita

El cuadro N.º 4 muestra que la posición de las rayas, sus intensidades y los planos reticulares que han participado en la formación de estas rayas *no son idénticos*. Se notará el efecto de la absorción, por ejemplo, para la sillimanita (rayas 17, 18, 19) y para la mullita (raya 3).

Por otra parte, existen a veces ciertas particularidades: las rayas 19 y 20 de la mullita indican que el valor experimental de $\theta = 15^\circ 24' >$ que el θ calculado ($= 15^\circ 08'$ y $15^\circ 15'$), etc.

En la interpretación de estos diagramas de polvo nos hemos guiado por el excelente trabajo de H. Mark y Rosband.

En cuanto al artículo "Mullitization of Kaolinite" por Comeforo, Fischer y W. P. Brindley, señalemos que existe una indeterminación. En efecto, según estos autores:

d_{hkl}	hkl	$\left\{ d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}}} \right. \therefore \text{de donde} \left. \begin{cases} b = 7,56 \text{ \AA} \\ a = 7,40 \text{ \AA} \\ c = 5,76 \text{ \AA} \end{cases} \right.$
1,89	040	
1,85	400	
1,44	004	

Según Hey y Taylor, la sillimanita tiene los parámetros siguientes: $a = 7,43 \text{ \AA}$; $b = 7,58 \text{ \AA}$; $c = 5,76 \text{ \AA}$. Vemos pues que el mineral indicado por W. H. Brindley es idéntico con la sillimanita estudiada por Taylor, de modo que es necesario reconsiderar las deducciones del artículo "Mullitization of Kaolinite".

Notemos que transcurridos 32 años de la publicación de H. Mark y Rosband ni el Instituto de Cerámica, ni las Sociedades de Cerámica han evolucionado más allá del trabajo de H. Mark.

Al terminar este trabajo expreso mi agradecimiento a los señores Profs. Axel Lindh, Director del Instituto de Física de Upsala (Suecia); J. Wyart, Director del Laboratorio de Mineralogía de la Sorbona; F. Wieckmann, Director del Laboratorio de Mineralogía del Museo de Historia Natural de Estocolmo.

Agradezco cordialmente al Dr. Norman Henry, del Laboratorio de Mineralogía de Cambridge (G. B.), quien ha puesto a mi disposición muestras de mullita y de sillimanita. Es gracias a su cortesía que he podido terminar el presente trabajo. Igualmente, al Prof. Dr. Grund.

Mi agradecimiento se hace extensivo al Sr. M. J. Berthelot por la ejecución de los diagramas de polvo cristalino y al Sr. Bernard Salagnac por su ayuda amistosa y eficaz en la ejecución de los hermosos diagramas Weissenberg.

BIBLIOGRAFIA

- Bowen N. L., Greig J. W. and Zies E. G. "Mullite a Sillicate of Alumina". J. Wash. Acad. Sci. 14, 183, 1924.
- Thomas H. H. "On certain Xenolithic Tertiary Minor Intrusions in the Island of Mull". Quarterly J. Geol. Soc. 78, 311, 229, 1922.
- Sainte-Claire Deville. "Sur la reproduction de la Sillimanite". C. R. 46, 766, 1858.
- Vernadsky W. "Sur la reproduction de la Sillimanite". Bull. Soc. Miner. Franc. 13, 270, 1890.
- Bowen N. L. and Greig J. W. "Optical properties of Mullite and Sillimanite". J. Am. Cer. Soc. 7, 238, 1924.
- Greig J. W. "Formation of Mullite from Cyanite, Andalousite and Sillimanite". J. Am. Cer. Soc. 8, 465, 1925.
- Wyckoff R. W. G., Greig J. W. and Bowen N. L. "The X-Ray Diffraction Patterns of Mullite and of Sillimanite". 4ème. ser. XI 66, June 459, 1926.
- Mark H. et Rosband. "Sur la structure des Aluminosilicates du type Al_2SiO_5 et du pseudobrucites". News Jahr. Miner. Geol. Paleont. 54 (Partie A), 127, 1926.

- Taylor W. H. "Structure de la Sillimanite et de la Mullite". Zsch. für Kristall. 68, 503, 1928.
- Rooksby H. P. and Partridge J. H. "An X-Ray study of natural and artificial Mullite". J. Soc. Glas. Tech. 23, 338, 1939.
- Hugill W. "A note on mullite". Trans. Brit. Ceram. Soc. 39, 121, 1940.
- Brasseur H. "Structure et propriétés optiques des carbonates". Activ. Sci. Indust. 1932. Hermann. Paris.
- Comeforo J. E., Fischer R. B. and Brindley W. H. "Mullitization of Kaolinite". Amer. Cer. Soc. 31, 254, 1948.

Nota de la Redacción:

La Dirección de "pR" expresa aquí su reconocimiento a la Srta. A. M. Sanna, Sr. A. Álvarez y otras personas, por la corrección de las pruebas. Y muy especialmente, agradece al profesor J. C. Goñi y al dibujante Sr. J. C. Carrió, mediante cuya colaboración ha sido posible esta publicación.