Les systèmes WO3-WO2-A2O (A = Li, Na, K)

Jean-Maurice Réau, Claude Fouassier, Gilles Le Flem, Jean-Yves Barraud, Jean-Pierre Doumerc, Paul Hagenmuller

▶ **To cite this version:**

Jean-Maurice Réau, Claude Fouassier, Gilles Le Flem, Jean-Yves Barraud, Jean-Pierre Doumerc, et al.. Les systèmes WO3-WO2-A2O (A = Li, Na, K). Revue de Chimie Minerale, 1970, 7, pp.975-988. hal-00128363

HAL Id: hal-00128363
https://hal.science/hal-00128363

Submitted on 6 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les systèmes WO_3-WO_2-A_2O(A = Li, Na, K)

par

Jean-Maurice REAU, Claude FOUASSIER, Gilles LE FLEM, Jean-Yves BARRAUD, Jean-Pierre DOUMERC et Paul HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence.

Dans un travail récent trois d'entre nous ont étudié les systèmes MoO_3-MoO_2-A_2O (A = Li, Na, K) par action de l'oxyde MoO_2 sur des mélanges de molybdate A_2MoO_4 (A = Li, Na, K) et d'oxyde MoO_3 en tubes scellés d'or. Cette technique avait permis de préparer des « bronzes de molybdène » sans avoir recours comme les auteurs antérieurs soit à l'électrolyse en milieu fondu soit à des pressions élevées [1]. Nous avons ainsi isolé et étudié des phases AMo_6O_{17} homologues de $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$ étudié par N. C. Stephenson [2]. Nous avons retrouvé les phases $K_{0,33}MoO_3$ et $K_{0,30}MoO_3$ antérieurement préparées par A. Wold [3] et dont les structures avaient été établies par A. D. Wadsley, N. C. Stephenson et J. Graham [4] [5]. $K_{0,30}MoO_3$ comportait un petit domaine d'homogénéité ($0{,}28 \leqslant x \leqslant 0{,}30$) qui met en harmonie les résultats analytiques de A. Wold et les données cristallographiques de ces auteurs. Une phase monoclinique inédite Li_xMoO_3 ($0{,}31 \leqslant x \leqslant 0{,}39$) a également été isolée et caractérisée. Dans un but comparatif, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude des bronzes de tungstène par une méthode analogue à celle utilisée pour les bronzes de molybdène.

De nombreuses publications ont été consacrées aux bronzes oxygénés de tungstène. Dans un article récent P. Hagenmuller a fait le point des recherches effectuées dans ce domaine [6], nous en avons extrait les résultats essentiels concernant les phases A_xWO_3 (A = Li, Na, K).

Dans les composés de type « bronzes » le tungstène est au centre d'un

octaèdre déformé ou non. L'ensemble des octaèdres constitue un réseau $(WO_3)_n$ comportant des tunnels au sein desquels s'insèrent les ions étrangers. Deux types de structures ont été mis en évidence : celles dans lesquelles les octaèdres sont agencés d'une manière analogue à celle d'un réseau perovskite et celles dans lesquelles cet agencement est plus complexe, les octaèdres comportant cependant toujours des sommets communs.

Trois variétés allotropiques ont été mises en évidence pour l'oxyde WO_3. Dérivées de la structure ReO_3, elles sont toutes trois pseudo-cubiques, elles correspondent à une distorsion monoclinique, orthorhombique ou quadratique du réseau. La transformation monoclinique $\rightleftarrows$ orthorhombique se place à 320° C, la transformation orthorhombique $\rightleftarrows$ quadratique à 720° C [7]. La volatilité de WO_3 à partir de 1 200° C ne permet pas de mettre en évidence une variété cubique à plus haute température. La figure 1 décrit la manière dont les mailles quadratique et orthorhombique dérivent d'une maille cubique idéale.

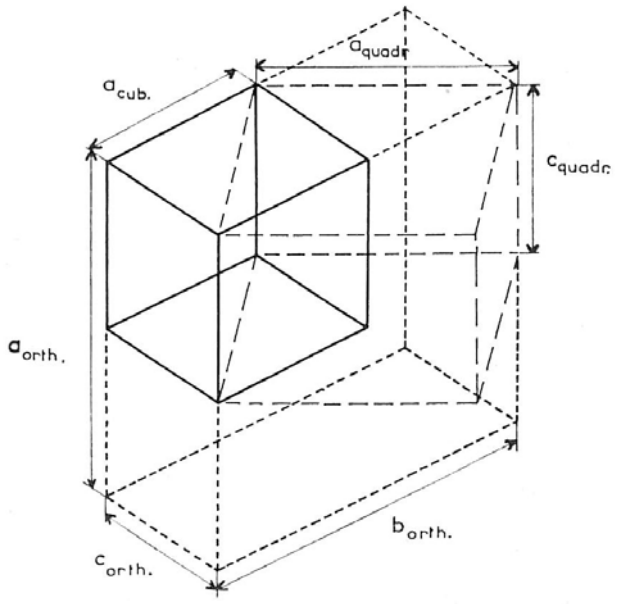

Fig. 1. — Relation entre les mailles cubique, quadratique et orthorhombique.

L'insertion graduelle d'ions étrangers au sein de WO_3 entraîne un accroissement de symétrie semblable à celui que produit l'élévation de température. C'est ainsi qu'à même température D. Vandeven et M. Pouchard [8] ont mis en évidence pour des taux croissants de calcium des phases monoclinique, orthorhombique et quadratique q_1 dérivées des variétés allotropiques correspondantes de WO_3. Pour des valeurs plus élevées du taux d'insertion, apparaissent tour à tour une autre phase quadratique q'_1 dérivée également de la variété quadratique de WO_3, puis une phase cubique. Toutes ces phases sont de type perovskite lacunaire. Les limites des compositions

des diverses phases obtenues sont fonction de la température, les paramètres évoluent graduellement de l'une à l'autre à température donnée. La figure 2 donne le diagramme d'équilibre du système Ca_xWO_3.

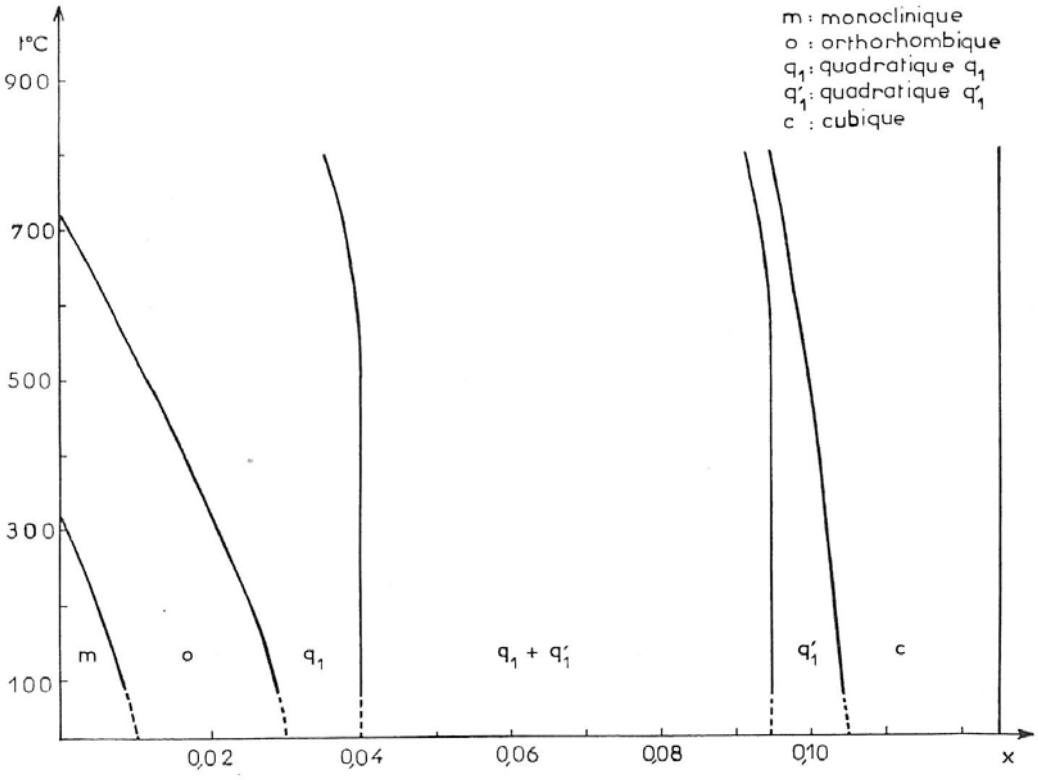

Fig. 2. — Le système Ca_xWO_3 (selon D. Vandeven et M. Pouchard).

A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks [9] ont observé des phases analogues *m*, *o*, q_1 et *c* dans le système Na_xWO_3. Mais une autre phase quadratique q_2 dont la structure a été mise en évidence par A. Magneli [10] apparaît intermédiairement. La figure 3 donne le diagramme d'équilibre de la série Na_xWO_3 tel que le proposent ces auteurs. Les domaines d'existence des diverses phases sont séparés par des domaines biphasés.

Pour les phases relatives au potassium, on connaissait une phase quadratique de type q_2 et une phase hexagonale *h* dont la structure a également été déterminée par A. Magneli [11] [12].

Dans le réseau de la phase quadratique q_2 les blocs WO_3 sont groupés de manière à constituer des tunnels de section pentagonale, carrée ou triangulaire. Les ions insérés, sodium ou potassium, n'occupent que les tunnels pentagonaux ou carrés. La formule limite est alors $A'_{0,2}A''_{0,4}WO_3$, A′ correspondant à la section carrée (coordinence 12) et A à la section pentagonale (coordinence 15). Il ne semble pas qu'il ait été possible de préciser jusqu'ici, lorsque la limite de composition est inférieure à $x = 0{,}60$, dans lequel de ces deux sites un élément donné se place préférentiellement.

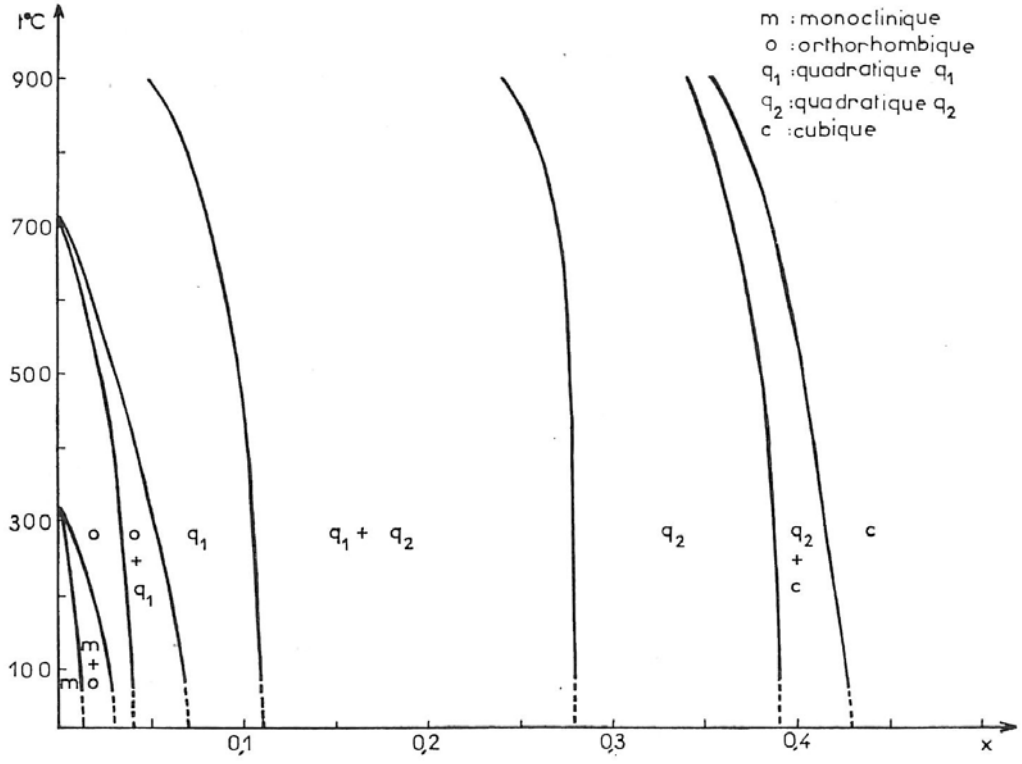

Fig. 3. — Le système Na_xWO_3
(selon A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks).

Dans le réseau de la phase hexagonale les blocs WO_3 sont groupés de manière à constituer des tunnels de section hexagonale ou triangulaire. Étant donné la taille des ions potassium, ceux-ci s'insèrent dans les tunnels hexagonaux, leur coordinence est égale à 12 selon Magneli, les sites y sont saturés pour $x = 0{,}33$.

Pour les bronzes de tungstène-lithium Li_xWO_3 seules une phase cubique et une phase quadratique pseudo-cubique avaient été mises en évidence à pression normale.

Mais T. E. Gier, D. C. Pease, A. W. Sleight et T. A. Bither [13] ont obtenu par synthèse hydrothermale des phases hexagonales contenant des ions de petite taille (Li^+, Na^+). On ignore si les ions Li^+ occupent les sites prismatiques triangulaires ou si, entourés de molécules d'eau qui en accroissent le volume, ils se placent au sein des tunnels hexagonaux.

L'étude antérieure des système A_xWO_3 à partir de mélanges d'oxyde WO_3, de tungstate et de tungstène métallique avait été effectuée soit en tube scellé de silice [14] [15] ce qui en raison des risques d'attaque limitait la température de réaction aux environs de 600° C, soit en nacelle d'alumine sous vide au voisinage de 1 000° C, ce qui entraînait une volatilisation partielle des constituants de départ [16]. L'utilisation de tubes scellés d'or nous a permis d'éviter ces deux inconvénients.

I. Le système WO_3-WO_2-Li_2O.

Les phases Li_xWO_3 de symétrie quadratique et cubique avaient simultanément été mises en évidence par M. E. Straumanis et S. S. Hsu d'une part [16], A. Magneli et B. Blomberg d'autre part [17]. Ces auteurs les avaient préparées soit par réduction sous vide à 900° C d'un mélange de tungstate Li_2WO_4 et d'oxyde WO_3 par le tungstène métallique, soit par électrolyse à 850° C. M. E. Straumanis et S. S. Hsu avaient attribué à la phase quadratique une composition voisine de $Li_{0,10}WO_3$; la phase cubique possédait selon ces auteurs un domaine d'existence s'étendant entre les compositions limites $Li_{0,31}WO_3$ et $Li_{0,57}WO_3$.

Nous avons préparé les bronzes de lithium Li_xWO_3 à 750° C par action de l'oxyde WO_2 sur des mélanges d'oxyde WO_3 et de tungstate Li_2WO_4. Pour des teneurs croissantes en lithium, nous avons mis tour à tour en évidence après refroidissement des phases monoclinique, orthorhombique, quadratique et cubique de structure perovskite lacunaire, séparées par des domaines biphasés. Nous avons réuni au tableau I les valeurs des compositions limites. Elles sont influencées par le mode de refroidissement. Une trempe a tendance à abaisser les limites inférieures des domaines d'homogénéité.

TABLEAU I

	Limites après refroidissement de 20°/heure	Limites après trempe
Monoclinique m.....	$0 < x \leqslant 0{,}008$	$0 < x \leqslant 0{,}008$
Orthorhombique o.....	$0{,}028 \leqslant x \leqslant 0{,}032$	$0{,}028 \leqslant x \leqslant 0{,}032$
Quadratique q_1.....	$0{,}095 \leqslant x \leqslant 0{,}110$	$0{,}090 \leqslant x \leqslant 0{,}110$
Cubique c	$0{,}265 \leqslant x \leqslant 0{,}50$	$0{,}260 \leqslant x \leqslant 0{,}50$

Les phases dérivant de la structure de WO_3 présentent des compositions voisines de celles obtenues par E. Banks et ses collaborateurs avec le sodium (fig. 3).

Nous avons étudié à l'aide d'une chambre de diffraction X de haute température l'évolution structurale des phases Li_xWO_3 en fonction de la température. L'ensemble des résultats obtenus a permis de tracer le diagramme d'équilibre du système Li_xWO_3 pour $0 \leqslant x \leqslant 0{,}40$ (fig. 4) : il présente une grande similitude avec celui donné pour le système relatif au sodium par A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks.

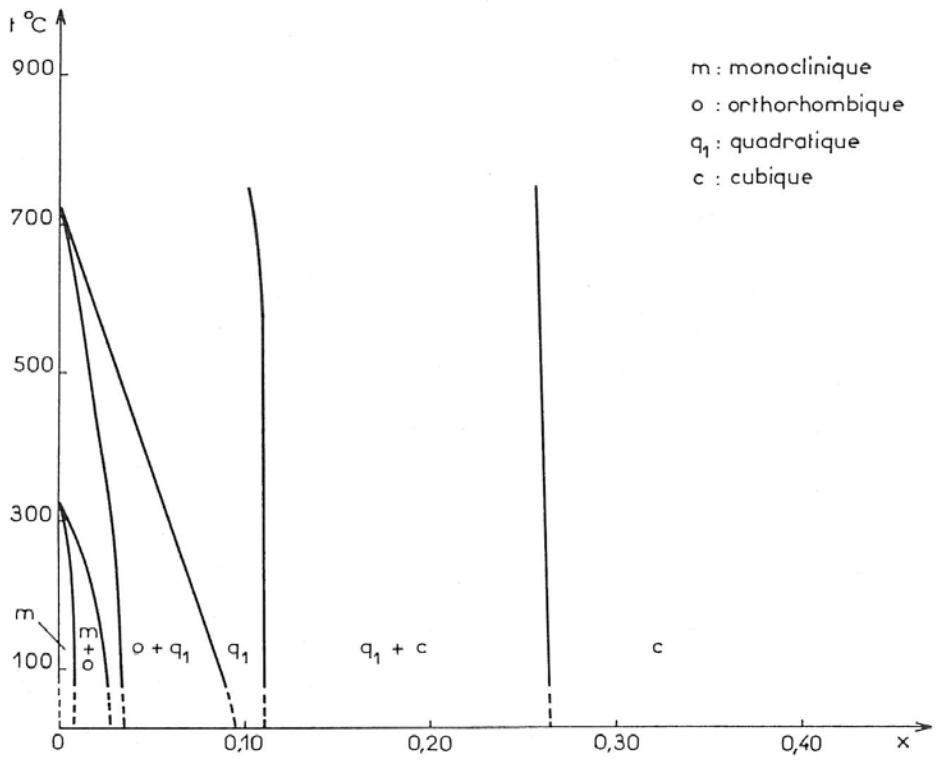

Fig.. 4 — Le système Li_xWO_3.

Nous avons rassemblé au tableau II les paramètres des phases obtenues par trempe à partir de 750° C, nous y avons adjoint les valeurs attribuées par les auteurs antérieurs aux paramètres des phases q_1 et c.

TABLEAU II

Phases	Symétrie	Paramètres (Å)
$Li_{0,005}WO_3$	monoclinique m	$a = 7,290 \pm 0,005$ $b = 7,510 \pm 0,005$ $c = 3,832 \pm 0,003$ $\beta = 90,4°$
$Li_{0,030}WO_3$	orthorhombique o	$a = 7,297 \pm 0,005$ $b = 7,495 \pm 0,005$ $c = 3,829 \pm 0,003$
$Li_{0,090}WO_3$	quadratique q_1	$a = 5,197 \pm 0,005$ $c = 3,840 \pm 0,003$
$Li_{0,110}WO_3$	quadratique q_1	$a = 5,190 \pm 0,005$ $c = 3,830 \pm 0,003$
$Li_{0,10}WO_3$ [17]	quadratique q_1	$a = 5,14$ $c = 3,80$
$Li_{0,26}WO_3$	cubique c	$a = 3,727 \pm 0,003$
$Li_{0,50}WO_3$	cubique c	$a = 3,718 \pm 0,003$
$Li_{0,42}WO_3$ [18]	cubique c	$a = 3,729$
$Li_{0,47}WO_3$ [18]	cubique c	$a = 3,724$

Les paramètres varient graduellement avec la composition. Comme l'avaient remarqué M. A. Wechter, H. R. Shanks et A. F. Voigt [18] le paramètre de la phase cubique diminue lorsque le taux d'insertion augmente. On note une évolution similaire des paramètres de la phase quadratique. Ce résultat s'explique par la petite taille du lithium entraînant une contraction du réseau par simple effet électrostatique.

A 750° C (fig. 4) la phase quadratique comporte un grand domaine d'homogénéité ($0 \leqslant x \leqslant 0{,}100$), ce qui nous a permis de préciser l'évolution des paramètres à cette température en fonction du taux d'insertion. La figure 5 montre que la valeur des paramètres diminue lorsque le taux d'insertion augmente et que leur variation est pratiquement linéaire.

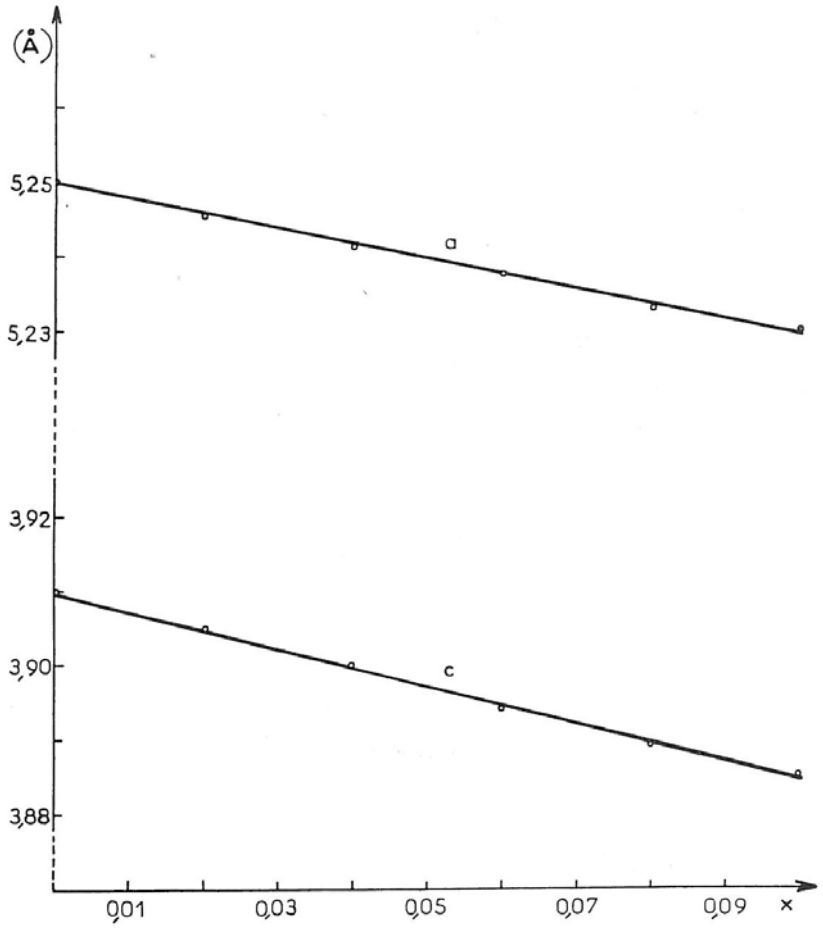

Fig. 5. — Les paramètres de $Li_xWO_3q_1$ à 750° C.

II. Le système WO_3-WO_2-Na_2O.

Nous avons préparé les phases Na_xWO_3 à 750° C par action de l'oxyde WO_2 sur des mélanges d'oxyde WO_3 et de tungstate Na_2WO_4. Les trempes effectuées à partir de cette température conduisent à des résultats nettement différents de ceux obtenus à l'équilibre par A. S. Ribnik, B. Post et E. Banks. Nous avons constaté dans le cas du lithium qu'une trempe

entraînait une diminution de l'étendue des domaines biphasés. Dans le cas du sodium l'effet de la trempe est encore plus important. Elle empêche en fait la formation de domaines biphasés entre les phases *m*, *o* et q_1. Comme le signalaient les auteurs antérieurs, une phase quadratique q_2 de type Magneli vient s'intercaler toutefois entre q_1 et *c*. Le tableau III donne les limites des phases obtenues. Celles-ci diffèrent sensiblement des limites déterminées dans le cas du lithium. Contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir, les limites supérieures des domaines homologues sont généralement plus élevées pour le sodium que pour le lithium. Il en est ainsi en particulier pour la phase cubique. Les auteurs antérieurs ont montré que l'influence de la charge de l'ion inséré était beaucoup plus sensible que celle de sa taille, un accroissement de charge tendant à rétrécir fortement les domaines d'existence [8] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25].

TABLEAU III

Limites après trempe des phases Na_xWO_3

Monoclinique *m*	$0 < x < 0{,}010$
Orthorhombique *o*	$0{,}010 \leqslant x < 0{,}045$
Quadratique q_1	$0{,}045 \leqslant x \leqslant 0{,}085$
Quadratique q_2	$0{,}26 \leqslant x \leqslant 0{,}35$
Cubique *c*	$0{,}37 \leqslant x \leqslant 0{,}95$

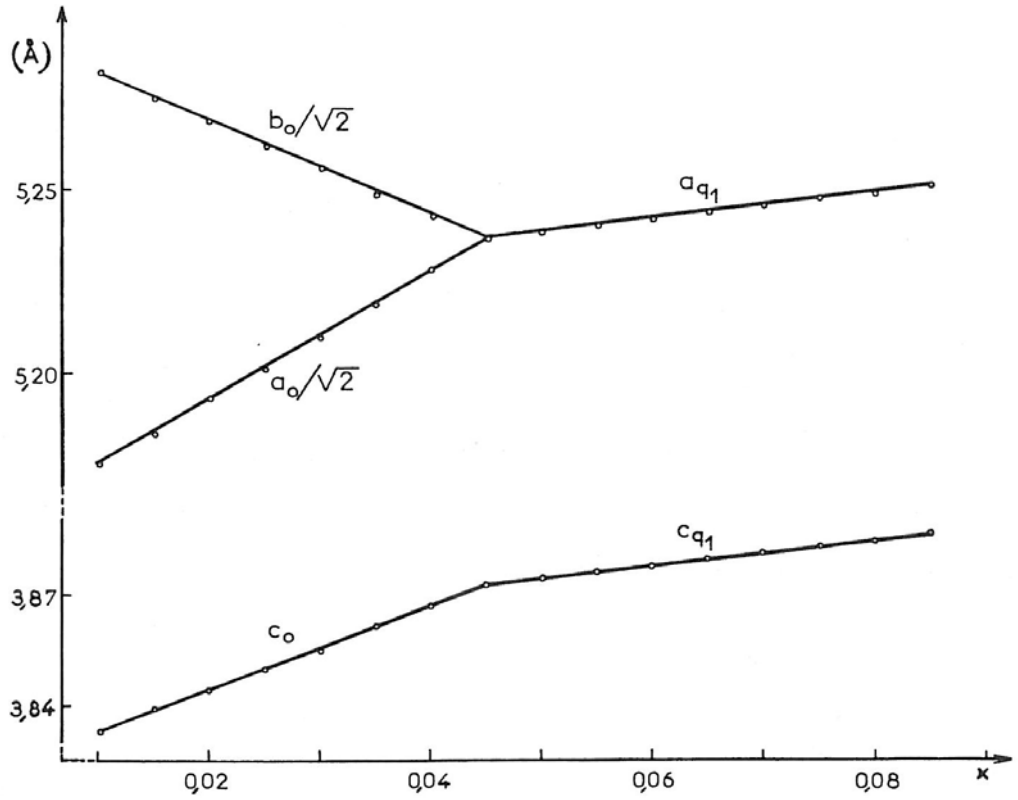

Fig. 6. — Variation des paramètres des phases Na_xWO_3 orthorhombique et quadratique q_1.

La figure 6 représente l'évolution des paramètres des phases o et q_1 en fonction du taux d'insertion. A l'inverse du lithium, le sodium, plus volumineux, entraîne une dilatation de la maille de WO_3.

III. Le système WO_3-WO_2-K_2O.

L'étude à 750° C du système K_xWO_3 a permis de mettre en évidence, outre les phases quadratique q_2 et hexagonale h étudiées par A. Magneli [11] [12], une phase inédite à faible teneur en potassium.

Les compositions limites de la phase quadratique après trempe sont $x = 0{,}40$ et $x = 0{,}59$, celles de la phase hexagonale $x = 0{,}22$ et $x = 0{,}31$. Une étude effectuée à 500° C par E. Banks et A. Goldstein [26] donnait les valeurs limites $x = 0{,}40$ et $x = 0{,}57$ pour la phase quadratique, $x = 0{,}13$ et $x = 0{,}31$ pour la phase hexagonale. Le domaine d'existence de la variété hexagonale semble donc s'étendre notablement vers les faibles taux d'insertion lorsque la température diminue, effet vraisemblablement lié à la section élevée des tunnels : pour de faibles teneurs en potassium, l'élévation de température facilite la migration de l'ion inséré au sein des canaux du réseau, donc son départ.

B. Raveau, A. Deschanvres, G. Desgardin et J. C. Thomazeau [27] avaient remarqué que le spectre du tungstate $K_2W_6O_{19}$, auquel ils attribuaient la formule $K^xWO_{3+x/2}$, présentait une grande analogie avec celui de la phase hexagonale K_xWO_3. Selon ces auteurs un traitement thermique sous vide à 550° C mènerait de l'un à l'autre avec perte d'oxygène, cette transformation s'accompagnant d'une évolution régulière des paramètres. Nos résultats confirment l'existence d'un domaine d'homogénéité bidimensionnel s'étendant du tungstate $K_2W_6O_{19}$ à la phase hexagonale. Les spectres de diffraction X comportent les mêmes raies, avec de légers déplacements (fig. 7).

La phase à faible teneur en potassium présente les compositions limites $x = 0{,}06$ et $x = 0{,}09$. Alors que les phases quadratique et hexagonale sont obtenues dès 500° C, celle-ci ne se forme qu'à partir de 750° C. Notons en passant que l'insertion de potassium dans la maille de WO_3 abaisse considérablement le point de fusion : alors que WO_3 fond vers 1 470° C, $K_xWO_3(0{,}06 \leqslant x \leqslant 0{,}09)$ fond à 780° C environ. Un tel résultat n'avait pas été observé dans le cas du sodium. On est tenté d'en déduire que l'insertion de potassium n'accroît pas la stabilité du réseau, mais tend au contraire à la diminuer fortement.

L'obtention d'un monocristal par fusion suivie d'un refroidissement lent

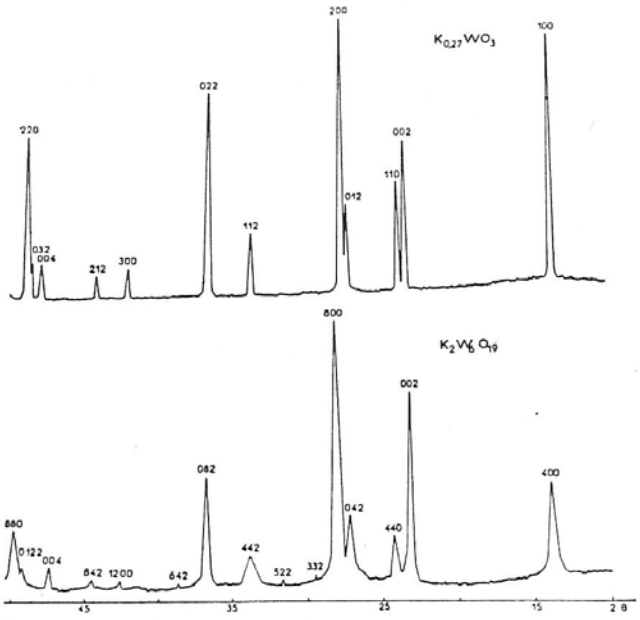

Fig. 7.

a permis d'effectuer une étude cristallographique de la phase nouvelle pour $x = 0{,}06$. Celle-ci cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés sur les diagrammes de Bragg et de Weissenberg, puis affinés par indexation du spectre de poudre pour cette composition (tableau IV) :

$$a = 7{,}35 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$
$$b = 38{,}50 \pm 0{,}05 \text{ Å}$$
$$c = 3{,}88 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

La règle d'existence ($h\,0\,l$: $h = 2\,n$) correspond aux groupes d'espace $P2_1am$, $Pma2$ ou $Pmam$.

La masse spécifique mesurée ($\rho_{mes.} = 6{,}96 \pm 0{,}05$ g/cm³) implique 20 motifs $K_{0,06}WO_3$ par maille; elle est en bon accord avec la masse spécifique calculée ($\rho_{calc.} = 7{,}10$ g/cm³).

La distribution des intensités données par les clichés de Weissenberg est caractéristique d'une maille de type ReO_3 distordu; l'existence de taches supplémentaires nous oblige cependant à multiplier les paramètres a et b par 2 et par 10 respectivement. Il paraît donc légitime d'admettre que les atomes de potassium se répartissent de manière ordonnée dans le réseau de WO_3. Les règles d'extinction impliquent des plans de glissement selon $\vec{Ox}$ parallèles au plan xOz. La répartition probable des atomes de potassium au sein du réseau est donnée par la figure 8. Les sites de potassium seraient saturés pour la valeur théorique : $x = 0{,}10$.

TABLEAU IV

$K_{0,06}WO_3$.

h k l	$d$calc. (Å)	$d$obs. (Å)	$I/I_{0exp.}$
0 4 0	9,62	9,60	1
0 5 0	7,70	7,69	1
0 6 0	6,42	6,41	2
0 7 0	5,50	5,50	3
0 8 0	4,81	4,82	3
0 0 1	3,88	3,88	25
0 10 0	3,85	3,85	100
2 0 0	3,66	3,67	20
0 11 0	3,50	3,50	90
0 12 0	3,21	3,21	6
1 11 0	3,16	3,16	2
0 8 1	3,020	3,015	1
0 13 0	2,961	2,959	2
0 10 1	2,733	2,732	3
2 0 1	2,663	2,665	7
0 11 1	2,599	2,599	2
2 11 0	2,529	2,533	1
2 10 1	2,190	2,192	1
3 9 0 / 2 11 1	2,119 / 2,119	2,123	1
0 19 0	2,026	2,026	1
0 0 2	1,940	1,940	6
0 20 0	1,925	1,925	6
0 21 0	1,833	1,835	8
4 0 0	1,830	1,830	4
4 0 1 / 4 10 0	1,655 / 1,653	1,657	5
2 21 0	1,639	1,638	7

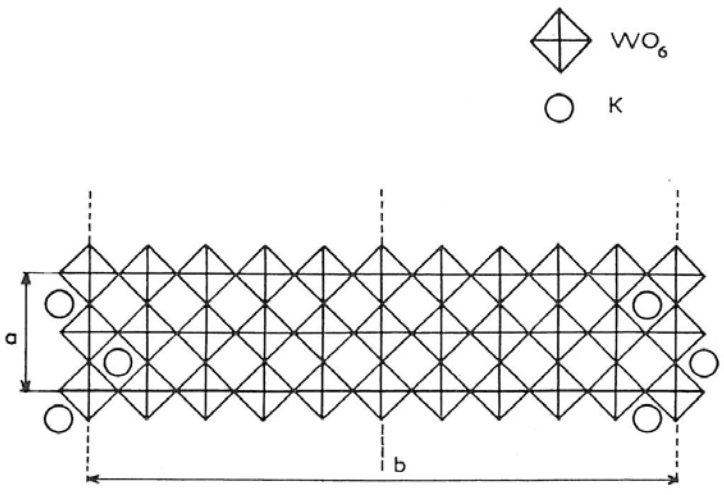

Fig. 8. — K_xWO_3 orthorhombique.

Les résultats obtenus lors de l'étude des systèmes binaires WO_3-A_2O [28] [29], WO_2-A_2O [30] et ternaires WO_3-WO_2-A_2O (A = Li, Na, K) nous ont permis d'établir les diagrammes d'équilibre des systèmes tungstène-oxy-

gène-élément alcalin A(A = Li, Na, K) à 750° C (fig. 9, 10 et 11). Toutes les phases dont les points représentatifs sont situés à l'intérieur des diagrammes répondent à la formule générale A_xWO_3, la phase dérivée du bronze de potassium hexagonal comportant toutefois un domaine bidimensionnel s'étendant jusqu'au tungstate $K_2W_6O_{19}$. Aucune phase homologue des

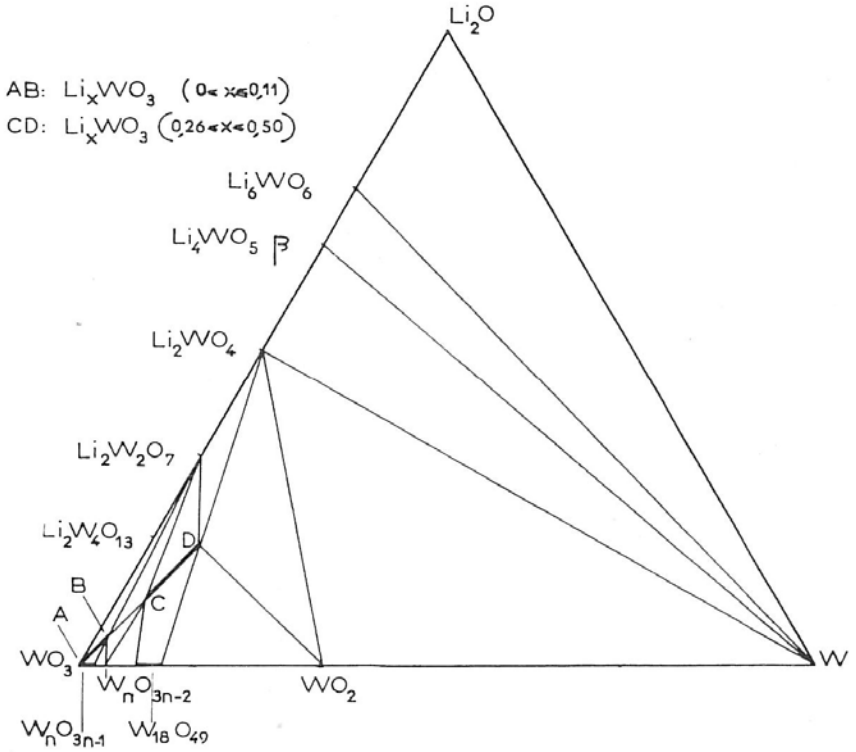

Fig. 9. — Le système tungstène-oxygène-lithium à 750° C.

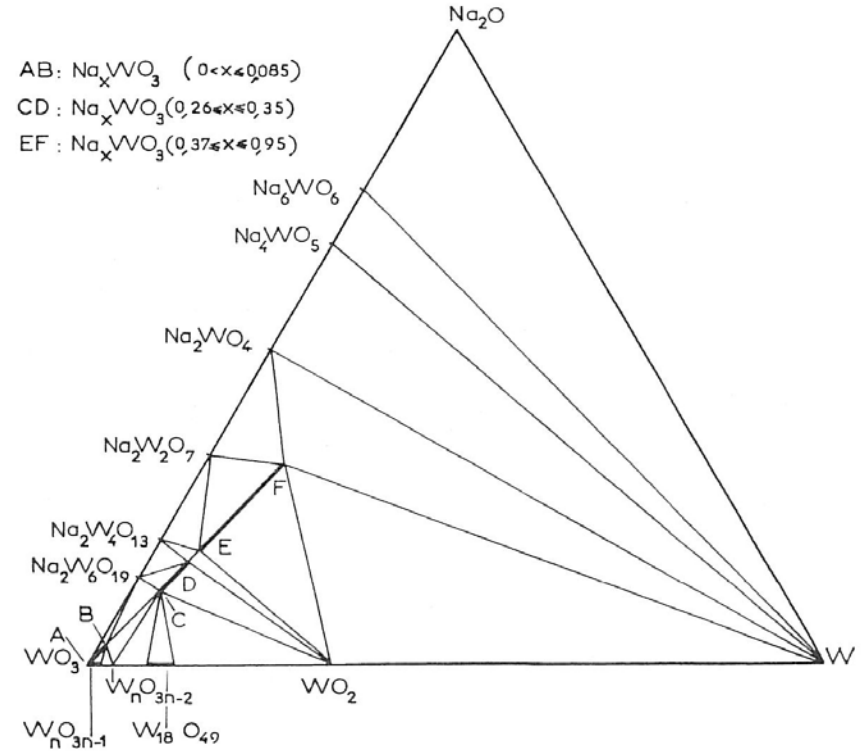

Fig. 10. — Le système tungstène-oxygène-sodium à 750° C.

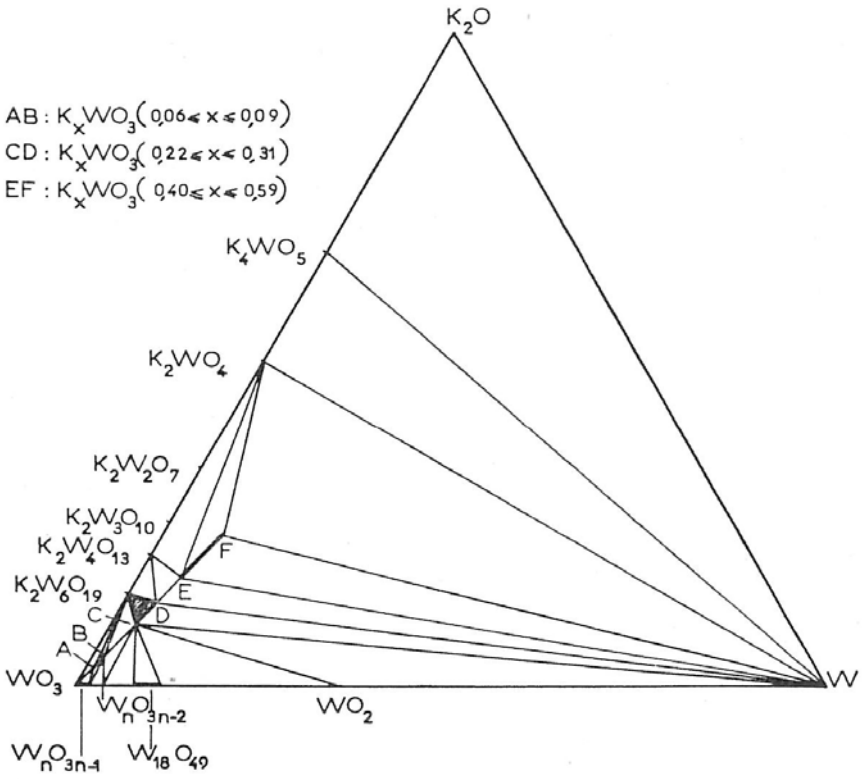

Fig. 11. — Le système tungstène-oxygène-potassium à 750° C.

bronzes oxygénés de molybdène que nous avons antérieurement obtenus n'a pu être mise en évidence. Ce résultat s'explique en particulier par la taille un peu plus faible du molybdène qui permet la formation de réseaux dans lesquels les octaèdres de coordination ont des arêtes communes. Nous n'avons pu retrouver également la phase Na_3WO_4 de type NaCl désordonné, obtenue par C. Ringenbach, H. Kessler et A. Hatterer [31] par action de la vapeur de sodium sur l'oxyde WO_2. La tendance du tungstène + IV à se dismuter [30] explique très certainement que Na_3WO_4 n'ait pu être obtenu que « hors équilibre ».

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. M. Réau, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *J. of Solid State Chem.*, t. 1, 1970, p. 326.

[2] N. C. Stephenson, *Acta Cryst.*, t. 20, 1966, p. 59.

[3] A. Wold, W. Kunnmann, R. J. Arnott et A. Ferretti, *Inorg. Chem.*, t. 5, 1966, p. 1559.

[4] N. C. Stephenson et A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, t. 18, 1965, p. 241.

[5] J. Graham et A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, t. 20, 1966, p. 93.

[6] P. Hagenmuller, *Progress in Solid State Chemistry, Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and related Compounds*, tome V, Programm, 1970.

[7] W. L. Kehl, R. G. Hay et D. Wahl, *J. Appl. Phys.*, t. 23, 1952, p. 212.

[8] D. Vandeven et M. Pouchard, *C. R. Acad. Sc.*, t. 265, 1967, p. 376.

[9] A. S. RIBNICK, B. POST et E. BANKS, « Non-Stoichiometric Compounds », *Advances in Chemistry Series, American Chemical Society*, t. 39, 1963, p. 246.
[10] A. MAGNELI, *Arkiv Kemi*, t. 1, 1949, p. 269.
[11] A. MAGNELI, *Arkiv Kemi*, t. 1, 1949, p. 213.
[12] A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, t. 7, 1953, p. 315.
[13] T. E. GIER, D. C. PEASE, A. W. SLEIGHT rt T. A. BITHER, *Inorg. Chem.*, t. 7, 1968, p. 1646.
[14] B. W. BROWN et E. BANKS, *Phys. Rev.*, t. 84, 1951, p. 609.
[15] W. R. GARDNER et G. C. DANIELSON, *Phys. Rev.*, t. 93, 1954, p. 46.
[16] M. E. STRAUMANIS et S. S. HSU, *J. amer. chem. Soc.*, t. 72, 1950, p. 4027.
[17] A. MAGNELI et B. BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 5, 1951, p. 372.
[18] M. A. WECHTER, H. R. SHANKS et A. F. VOIGT, *Inorg. Chem.*, t. 7, 1968, p. 845.
[19] D. VANDEVEN, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 263, 1966, p. 228.
[20] L. E. CONROY et T. YOKOHAMA, *Inorg. Chem.*, t. 4, 1965, p. 994.
[21] R. A. BERNOFF et L. E. CONROY, *J. amer. chem. Soc.*, t. 82, 1960, p. 6261.
[22] L. E. CONROY et M. J. SIENKO, *J. amer. chem. Soc.*, t. 79, 1957, p. 4048.
[23] M. POUCHARD, F. BERDOULAY et D. VANDEVEN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 266, 1968, p. 1066.
[24] R. J. BOUCHARD et J. L. GILLSON, *Inorg. Chem.*, t. 7, 1968, p. 969.
[25] W. OSTERTAG, *Inorg. Chem.*, t. 5, 1966, p. 758.
[26] E. BANKS et A. GOLDSTEIN, *Inorg. Chem.*, t. 7, 1968, p. 966.
[27] B. RAVEAU, A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN et J. C. THOMAZEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 12, 1967, p. 4537.
[28] J. M. REAU, C. FOUASSIER et P HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 10, 1967, p. 3873.
[29] J. M. REAU, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr., (en cours de parution)*.
[30] J. M. REAU, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Bull. soc. Chim. Fr., (en cours de parution)*.
[31] C. RINGENBACH, H. KESSLER et A. HATTERER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 269, 1969, p. 1394