

Journal of Organometallic Chemistry, 205 (1981) 329–341
Elsevier Sequoia S.A. Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE SUBSTANCES MODELES SUSCEPTIBLES DE COMPLEXER LES METAUX DE TRANSITION DANS LES FRACTIONS LOURDES DU PETROLE

II *. CARACTERISATION PAR ESCA ET LAMMA, DE COMPLEXES DU VANADIUM AVEC DES LIGANDES SULFURES. COMPARAISON AVEC LES ASPHALTENES

J.F. MULLER *, J.M. MAGAR, D. CAGNIANT, J.M. MOUCHOT,

Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Metz, 57000 - Metz (France)

J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE

*Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des surfaces, ERA No. 458, Université des
Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq (France)*

(Reçu le 21 septembre 1979)

Summary

The complexes obtained by the action of vanadyl ethylate on some open-structured ligands (type 1,4,8,11-tetrathiaundecane TTU) are characterized by mass spectroscopy with laser impact (LAMMA) and by photoelectron spectroscopy ESCA. The results are compared with those obtained from some reference compounds and several fractions of asphaltenes.

Résumé

Les complexes obtenus par action de l'éthylate de vanadyle sur des ligandes de structure ouverte du type tétrathia-1,4,8,11 undécane (TTU) sont caractérisés par spectrométrie de masse à impact laser LAMMA et par spectroscopie photoélectronique ESCA. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus à partir de composés de référence et de diverses fractions d'asphaltènes.

Introduction

Dans un récent mémoire [1] nous avons montré que l'utilisation conjointe de la spectrométrie photoélectronique et de la spectrométrie LAMMA [2,3] est particulièrement adaptée à la caractérisation des complexes obtenus par action de thioéthers macrocycliques sur des sels de métaux de transition (Ni,

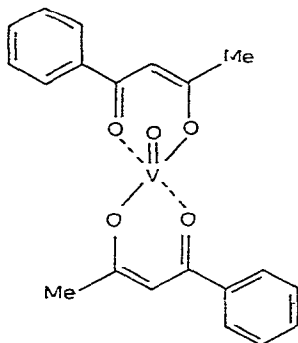
Co, Rh).

Nous étendons ici cette étude au cas du vanadium. Les toutes premières analyses ESCA de fractions lourdes du pétrole ont montré qu'il existait dans les asphaltènes deux types au moins de composés vanadiques [4]. L'un, caractérisé par une énergie de liaison de 515 ± 0.2 eV, correspondrait à des complexes de vanadyle. L'objet de ce travail est d'en apporter une confirmation. L'attribution de l'autre énergie de 511.6 eV fait l'objet d'une étude en cours.

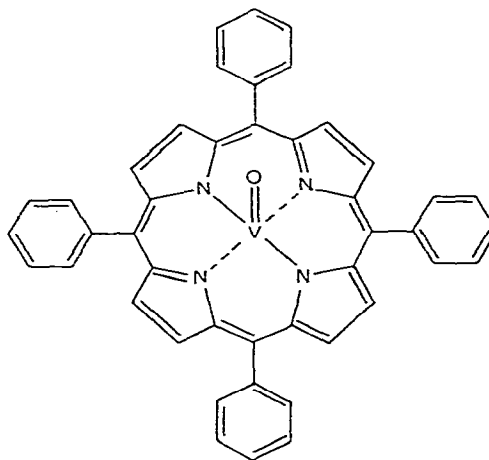
L'étude ESCA précédemment évoquée est complétée par l'étude LAMMA des asphaltènes. Leurs spectres (ESCA et LAMMA) sont comparés à toute une série de complexes de références. Un certain nombre d'hypothèses structurales concernant les asphaltènes ont pu être dégagées.

Résultats

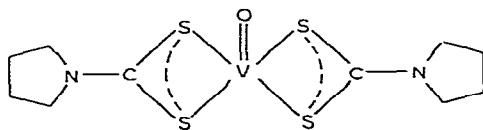
Les complexes de référence choisis se répartissent en trois classes: (a) les complexes commerciaux: le bis(phényl-1 butyldionate-1,3) oxovanadium (I) et la vanadyl(IV) méso-tétraphénylporphyrine (II), (b) les complexes déjà connus dont la synthèse a été reproduite. Il s'agit essentiellement du complexe obtenu par action du sulfate de vanadyle (VOSO_4) sur les dithiocarbamates [5] (type III), et (c) les complexes synthétisés (IV–VI) par action de l'éthylate de vanadyle $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ sur une série de ligandes à structure ouverte du type L_2 , L_3 et L_4 .



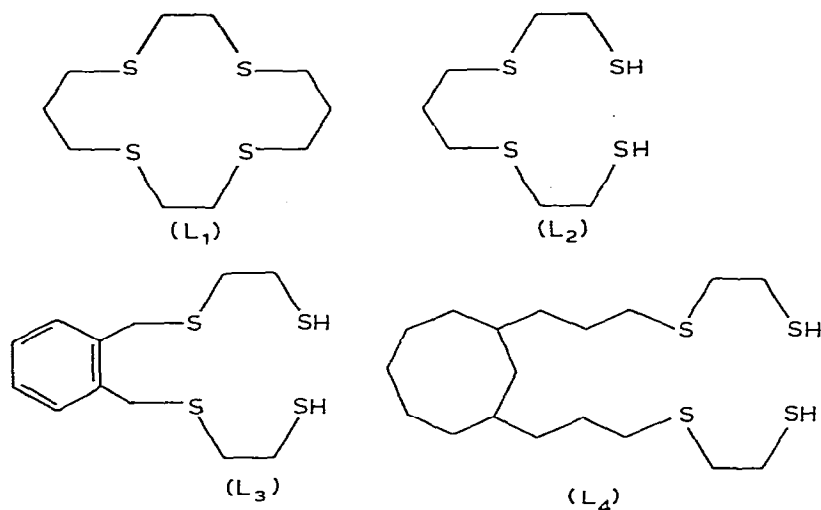
(I)



(II)



(III)



Si IV, V et VI sont préparés sous azote, mais filtrés à l'air, on s'aperçoit que leur couleur, initialement grise, vire lentement au vert. Part contre si toutes les opérations sont réalisées sous atmosphère inerte, ils conservent leur couleur grise de départ (voir partie expérimentale). Les essais de réaction de VO_2SO_4 ou de $\text{VO}(\text{OEt})_3$ sur les ligandes cycliques du type L_1 (tétrathia-1,4,8,11 cyclotétradécane) se sont tous révélés négatifs. Il apparaît donc que les fonctions thiols de L_2 , L_3 ou L_4 jouent un rôle primordial. On a montré cependant, que la complexation semblait également liée à la présence simultanée des fonctions thioéthers et thiols. En effet l'action de $\text{VO}(\text{OEt})_3$ sur une série de dithiols tels que le propane dithiol-1,3 (VII), l'hexane dithiol-1,6 (VIII) ou de l' α' -o-xylène dithiol (IX) a donné chaque fois une faible quantité de précipité dont le taux de C et S est inférieur à 7%. Il ne peut donc s'agir dans ce cas de complexes de coordination bien définis.

Les résultats de l'analyse ESCA de tous ces complexes, rassemblés dans le Tableau 1, conduisent à un certain nombre de remarques:

(1) Lorsque la synthèse des complexes III ou IV se fait avec le sulfate de vanadyle, la disparition, dans le produit final, du pic du soufre $S_{2p}3/2$ à 169.7 eV (valeur caractéristique de l'ion sulfate) est l'indice d'une complexation.

(2) Sur la Fig. 1 deux spectres de l'échantillon IV (IVa et IVb), préparés dans des conditions différentes, sont représentés:

(a) Si l'échantillon IVa est préparé sous azote mais filtré sans précautions particulières, le complexe obtenu (vide supra), se caractérise par un pic important à 516.8 ± 0.2 eV (valeur de $V_{2p}3/2$ de l'oxyde stable V_2O_5) accompagné d'un pic de plus faible intensité à 515.5 eV.

(b) Lorsque l'échantillon IV est soigneusement maintenu sous azote à tous les stades de sa préparation (IVb), la proportion relative de ces deux composants est inverse.

Ces observations s'appliquent également pour les échantillons V et VI. Néanmoins, quelles que soient les précautions prises, nous n'avons jamais pu éviter, dans les trois cas (IV—VI) la présence du pic situé vers 516.8 eV.

Le pic $V_{2p}3/2$ à 515.5 ± 0.2 eV est nettement caractéristique d'un com-

TABLEAU I
 RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA DES COMPLEXES OBTENUS

	Energie de liaison		IR $\mu(\text{VO})$ (cm^{-1})	LAMMA (m/e)		Analyse (trouvé (calc.) (%))				
	$V_{2p^{3/2}}$ ^a	$S_{2p^{3/2}}$		N_{1s} ^a	V ⁺	VO ⁺	(M-O) ⁺	M ⁺	C	H
VOSO ₄	517,4 (1,8)	169,7	980 (KBr)	51	67					
VO(OC ₂ H ₅) ₃ ^b	517,4 (1,8)		1010 (CCl ₄)							
V ₂ O ₅	516,7 (1,3)		1020 (KBr)							
I	515,8 (2,0)		998 (KBr)	51	67	373	389			
III	516,15 (1,6)	162,7	995 (KBr)	51	67	343	359			
II	516,25 (1,8)		1005 (KBr)	51	67	663	679			
VOITU (IV)	515,6 (1,7)	163,6	992 (KBr)	51	67			28,24 (28,64)	4,72 (4,72)	(1VO/1L ₂) (3VO/2L ₂)
	517,05 (1,5)							(25,72)	(4,31)	
VOTTX (V)	515,7 (1,5)	163,6	998 (KBr)	51	67			36,7	4,23	
	516,9 (1,5)							(40,53)	(4,50)	(1VO/1L ₃) (3VO/2L ₃)
VOTTS (VI)	515,9 (1,5)	163,5	990 (KBr)	51	67			(37,06)	(4,14)	
	517,2 (1,5)									Composé non analytiquement pur
Asphal- tène- Souédé	514,9 (1,8)	164,2	1020 (KBr)	51	67					
CHCl ₃	512,1 (2,3)									
Résidu	515,2 (2,2)	164								
DMF	511,2 (2,4)			51						

^a La largeur des pics à mi-hauteur est indiquée entre parenthèses. ^b Cet échantillon est sensible à l'air. L'analyse ESCA a été réalisée sur le composé gelé sous azote.

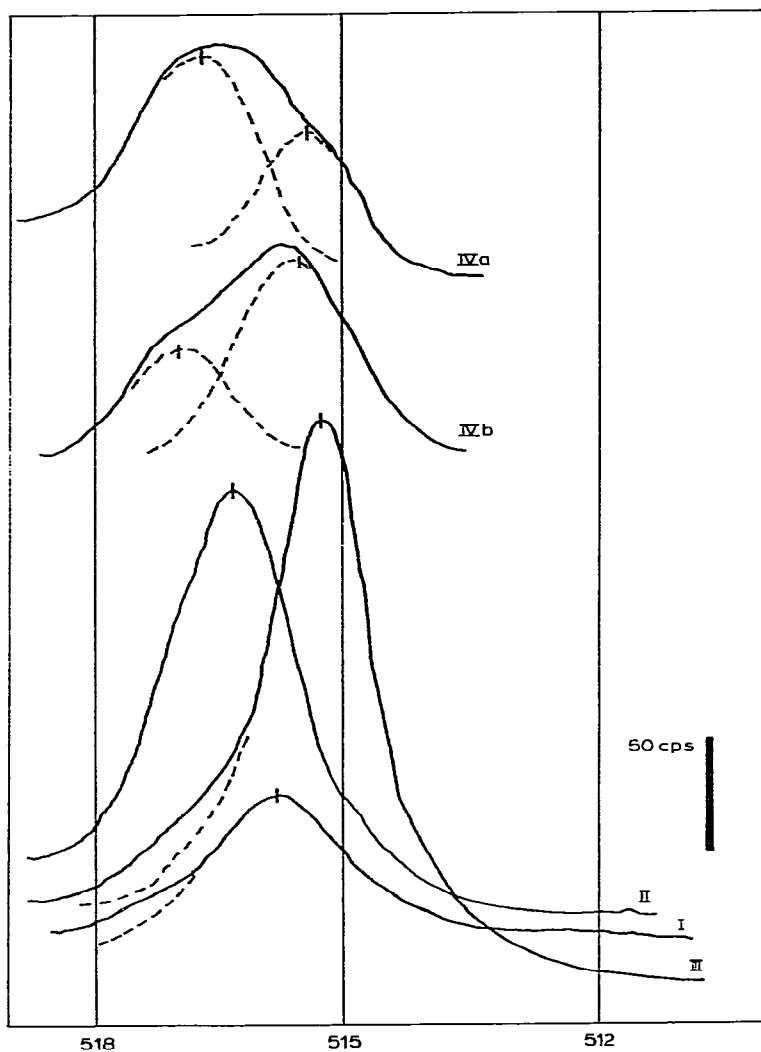


Fig. 1. Spectres ESCA du niveau $V_{2p3/2}$ des complexes I, II, III et IV (IVa: complexe filtré à l'air; IVb: complexe préparé et toujours maintenu sous azote).

plexe. En effet cette valeur est intermédiaire entre celles de $V_{2p3/2}$ dans la vanadyle porphyrine (II) (516.25 eV) et le bis(pyrrolidine-1 carbodithioato) oxovanadium(IV), (III, 515.15 eV). Par ailleurs elle est très proche de celle de I (515.8 eV).

L'analyse structurale (IR, LAMMA et analyse centésimale) de IV, V et VI confirme ces résultats:

En IR, chaque complexe présente la bande significative bien qu'élargie de la vibration de valence $\bar{\nu}(V=O)$ à $990 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ [6]. Aucune des bandes de $VO-(OEt)_3$ de départ n'ont été repérées.

Par contre, les spectres LAMMA des complexes IV, V et VI préparés sous azote, sont difficilement interprétables. Dans chaque cas, nous n'avons pu

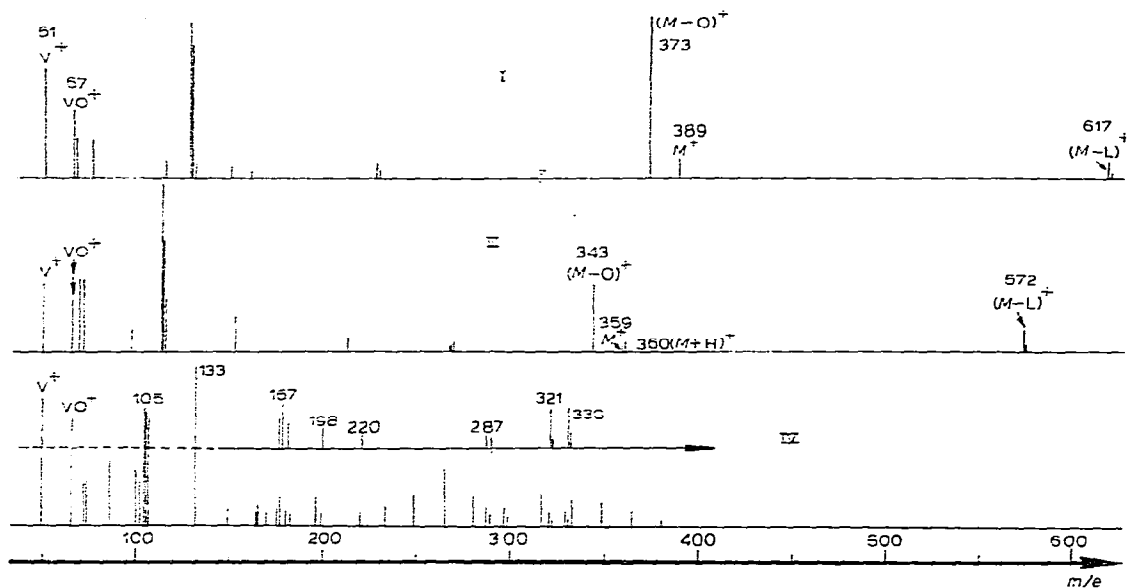


Fig. 2a. Spectres LAMMA des complexes I, III et IV. Les pics m/e 617 (pour I) et m/e 572 (pour III) correspondent dans chaque cas à des "clusters". Ces ions stables se forment au sein du microplasma. Pour le cas de IV (IVa et IVb), on observe selon les particules analysées deux types de spectres. Le spectre supérieur se retrouve dans le spectre inférieur. IV est donc un mélange de 2 espèces différentes intimement mêlée. Il est impossible de savoir, que ce soit pour IVa ou IVb, les proportions relatives des deux espèces.

identifier le pic de masse M^+ ou le pic $(M - O)^+$ qui sont, eux, caractéristiques des spectres LAMMA des complexes de référence I, II et III. Cependant les pics correspondants à V^+ (m/e 51) et VO^+ (m/e 67) sont parfaitement visibles comme pour I, II et III (Fig. 2a).

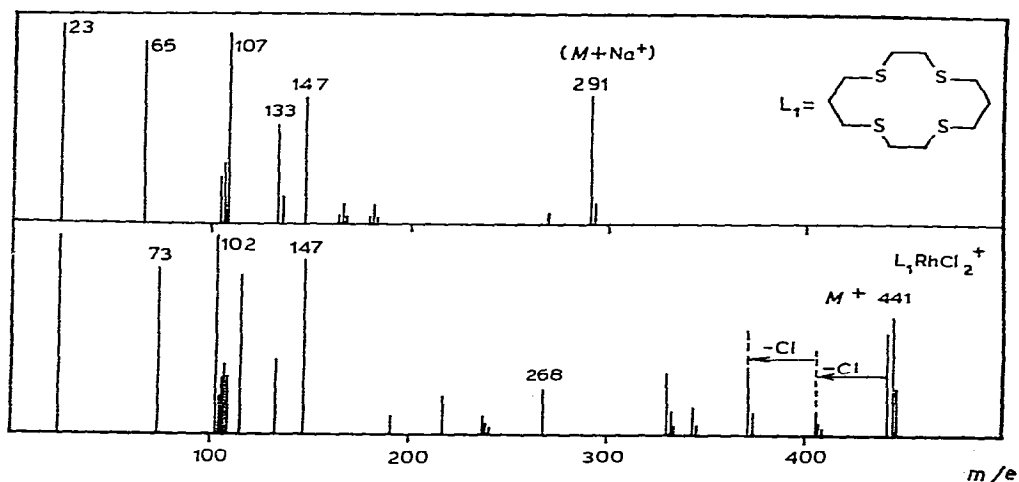


Fig. 2b. Spectre supérieur: spectra LAMMA du ligande L_1 (TTP). Le pic $(L_1 + Na)^+$, plus stable, est prépondérant. Le pic parent est tout juste visible. Spectre inférieur: spectre LAMMA du complexe $[L_1RhCl_2]^+Cl^-$ préparé selon [25]. Les ions $[L_1RhCl]^+$, $[L_1Rh]^+$ sont parfaitement détectés.

Par ailleurs, nous avons vérifié pour toute une série de complexes de référence préparés à partir du même ligande, mais avec des sels de métaux différents, que dans tous les cas, le pic parent de la partie moléculaire chargée positivement était détectée [24]. Ceci est particulièrement significatif pour le complexe $[L_1RhCl_2]^+Cl^-$ dont la structure est parfaitement connue (Fig. 2b).

Si L'ESCA a montré clairement que IV, V et VI sont des complexes vanadyles, les spectres LAMMA indiquent, que leur structure ne peut correspondre à des complexes définis comme I, II ou III. Ils seraient plutôt en faveur d'édifices polymériques du type montré sur le Schéma 1 par analogie avec les spectres LAMMA de polymères.

D'ailleurs les analyses centésimales (Tableau 1) de ces composés, au demeurant difficilement combustibles, indiquent les proportions de 1 V=O/1 ligande pour IV et de 3VO/2 ligandes pour V.

Cependant, dans le cas de IVb, nous avons observé que l'intensité de deux pics significatifs (m/e 330 et m/e 321) variait d'une particule à l'autre. En reprenant les tirs laser sur de plus petites particules, nous avons obtenu pour certaines d'entre elles un spectre caractéristique (spectre supérieur de IV, Fig. 2a) dont le pic m/e 330 pourrait correspondre soit à l'ion $(L_2V_2)^+$, soit à l'ion $[L_2(V=O)(OH_2)_2 + H]^+$.

Ce fait est à mettre en relation avec la présence de deux pics ESCA dont la composante à 515.5 eV est toujours détectée quelque soit la durée de leur séjour à l'air. Ceci peut être interprété de plusieurs façons: soit la deuxième espèce (m/e 330) * est un précurseur de l'édifice polymérique auquel il serait intimement mêlé, soit elle correspond à un produit de dégradation de $VO(OEt)_3$, lui-même sensible à l'oxydation, et qui se serait formé et déposé simultanément à la surface des complexes polymériques lors de l'addition de $VO(OEt)_3$.

Dans les deux hypothèses il semblerait que l'élément le plus oxydé protège le complexe le moins oxydé.

Discussion

(a) Complexes

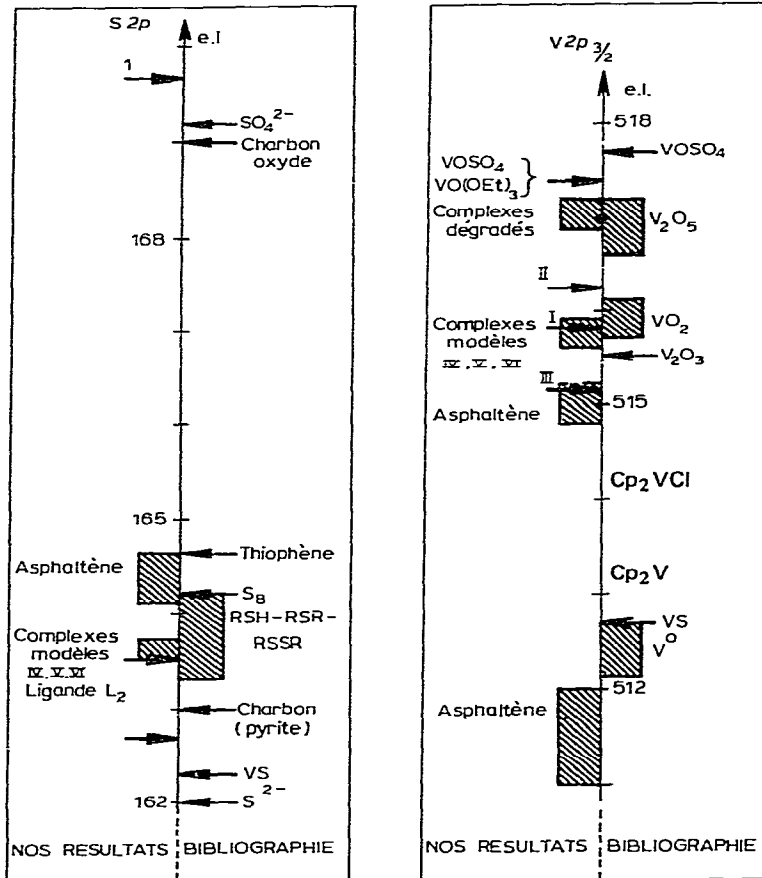
On sait que l'énergie de liaison d'un niveau électronique de coeur d'un élément donné est fonction de la charge partielle portée par l'atome correspondant. Mais il est délicat de discuter sur des mesures absolues étant donné le nombre de paramètres (degré d'oxydation, nombre de coordination, potentiel moléculaire, énergie de relaxation etc.) qui agissent sur l'énergie de liaison. Cependant on peut admettre que la comparaison des énergies de liaison de complexes voisins apporte des informations sur la répartition des charges entre le métal et le(s) ligande(s).

Le complexe II possède l'atome de vanadium le plus chargé positivement, tandis que dans III il est le moins positif. Dans ce dernier cas, le doublet de l'atome d'azote se délocalise vers le soufre et par conséquent vers le vanadium.

* Si ce pic semble être un pic parent (sur plus de 30 spectres nous n'avons détecté aucun ion de masse plus élevé), cela n'exclue pas la possibilité qu'il corresponde à un fragment d'une deuxième espèce, fragile et de masse plus élevée.

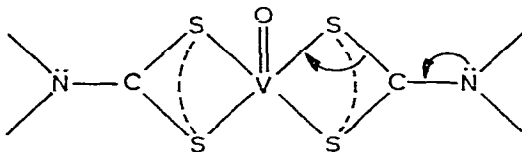
TABLEAU 2

ENERGIE DE LIAISON (e.l.) DES RAIES S_{2p} ET $V_{2p_{3/2}}$ (eV) OBTENUE AVEC LES DIFFERENTS COMPLEXES ET ASPHALTENES. COMPARAISON AVEC UN CERTAIN NOMBRE DE VALEURS CITEES DANS LA LITTERATURE OBTENUES SUR DES COMPOSES BIEN DEFINIS



Origine des résultats de la littérature représentés sur ce tableau: SO_4^{2-} (SO_2/V_2O_5) [19]. Pyrite dans le charbon [20]. Thiophène (S_8 , $RSHRSRRSSR$) et S^{2-} (Na_2S) [15]. VS [13,14]. $VOSO_4$ [18]. Dans [16] on trouve 515.9 pour $V_{2p_{3/2}}$ de $VOSO_4$; cette valeur n'est pas ajoutée sur ce tableau car elle nous semble trop faible par rapport à l'ensemble des résultats cités. V_2O_5 [16,17,19,21,22]. VO_2 [13,17,22]. V_2O_3 [22]. V^0 [16,13,22]. Cp_2VCl et Cp_2V [25].

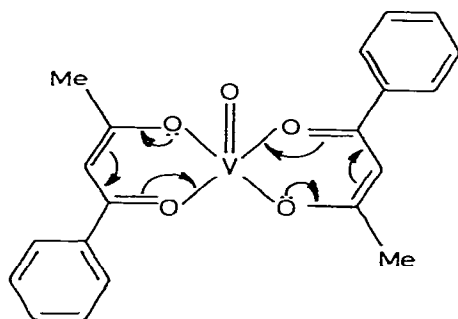
On remarque d'ailleurs (Tableau 2) que l'énergie du soufre de III est très basse comparativement aux autres composés.



(III)

Dans le complexe II, c'est l'électronégativité de l'azote lié directement au groupement vanadyle qui polarise la liaison N—VO et rend le vanadium plus positif. D'après les valeurs des énergies de liaison de l'azote N_{1s} (Tableau 1) on s'aperçoit en effet que l'azote du complexe II est beaucoup plus négatif que l'azote du complexe III.

Quand au complexe I, la forte électronégativité de l'oxygène est compensée par la délocalisation des électrons π entre le ligande et le groupement vanadyle. C'est pour cette raison que l'énergie de liaison $V_{2p}3/2$ de I est comprise entre celle de II et de III.



(I)

On observe donc que les ligandes sulfurés L_2 , L_3 et L_4 utilisés, ont une influence électronique modérée (comparable au ligande dionate) au niveau du groupement vanadyle.

Ceci est confirmé par l'examen du niveau S_{2p} . Le transfert électronique du ligande sulfuré vers le vanadium est très faible puisqu'il n'y a aucune variation détectable entre le soufre du ligande libre et le soufre lié du complexe.

(b) Comparaison avec les asphaltènes

Le pic de plus forte énergie de liaison $V_{2p}3/2$ détecté (pic A) dans les asphaltènes (Fig. 3) s'apparente très bien à celui des complexes de type "vanadyles" (Tableau 1). Ceci est parfaitement en accord avec les travaux de Petrakis et coll. [7,8], qui par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) sont arrivés aux mêmes conclusions. Si l'énergie de liaison $V_{2p}3/2$ des asphaltènes (pic A) est sensiblement inférieure à celle mesurée dans les complexes modèles, ce doit être probablement dû à une délocalisation relativement importante des électrons du ligande "naturel" vers le groupement vanadyle.

Est-ce l'indication d'un caractère aromatique des ligandes naturels? Il est prématuré de l'affirmer au vu de ces résultats bien que cette hypothèse soit tout a fait conforme aux différents modèles proposés par Yen [9], Hirsch [10], Ignasiak [11] ou Drushel [12].

En ce qui concerne le pic $2p^{3/2}$ (pic B) de plus faible énergie, nous ne pouvons pour l'instant conclure à son origine. Il semble cependant que ce type de vanadium ait une densité électronique comparable à celle du métal V^0 ou de VS [13,14].

Le signal du soufre S_{2p} des asphaltènes, quand à lui, ne peut apporter aucune indication supplémentaire. En effet, l'énergie de liaison de S_{2p} dans les com-

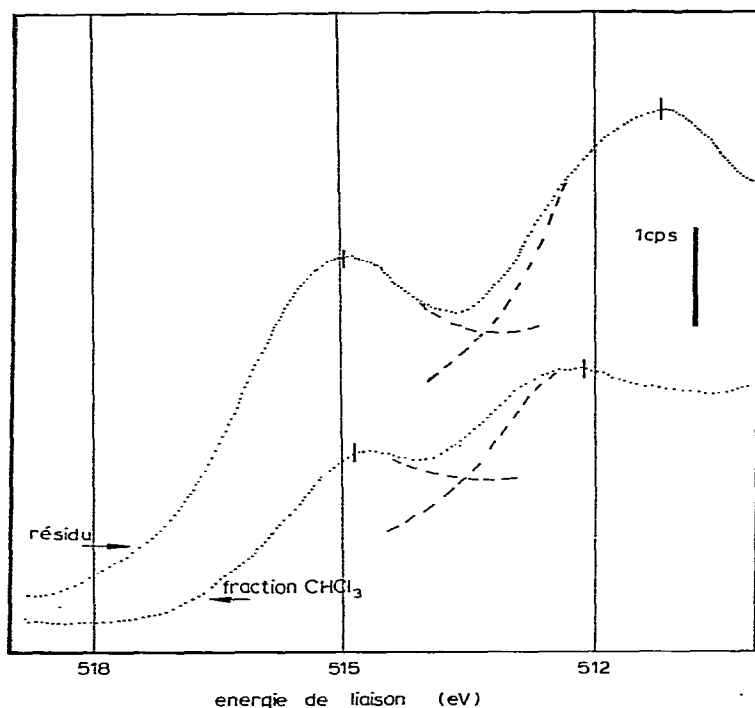


Fig. 3. Spectres ESCA du niveau $V_{2p3/2}$ de l'asphaltène (résidu DMF et fraction $CHCl_3$).

plexes (163.5 ± 0.2 eV) est très voisine de celle mesurée pour les ligandes libres (163.6 eV) * ou de celle des asphaltènes (164.5 ± 0.4 eV). D'ailleurs, cette dernière valeur s'apparente également à celle mesurée pour les systèmes thiophéniques (164.5 eV). Il faut de plus remarquer que la quantité (≈ 500 ppm) de soufre qui serait liée à des atomes de vanadium dans les asphaltènes est infime par rapport à la quantité de soufre total de ces derniers ($\approx 7\%$).

Ces résultats indiquent clairement qu'il est impossible de tirer des conclusions sur la complexation du vanadium par le soufre à partir des valeurs de l'énergie de liaison du soufre.

D'un autre côté, l'analyse LAMMA d'un échantillon d'asphaltène issu d'un brut pétrolier "Souédié" pris à titre d'exemple (Fig. 4) nous a permis de mettre en évidence les faits suivants:

(a) dans chacune des fractions d'asphaltènes, l'ion V^+ (m/e 51) est détecté sans ambiguïté. De même le pic correspondant à l'ion VO^+ est repérable dans la plupart des échantillons analysés. Il est significatif du système vanadyle (cf. Fig. 2).

(b) les spectres considérés comme "empreintes digitales" du résidu et de l'extrait chloroformique issus d'une extraction au DMF de l'asphaltène "souédié" sont totalement dissemblables: nous avons donc affaire à deux struc-

* Dernièrement, il n'a pas été observé de déplacement significatif entre l'énergie de liaison du S_{2p} du bis(pyridyl-2')-1,8 dithia-3,6 octane celle correspondant au complexe de cuivre(II) qui en était issu [23].

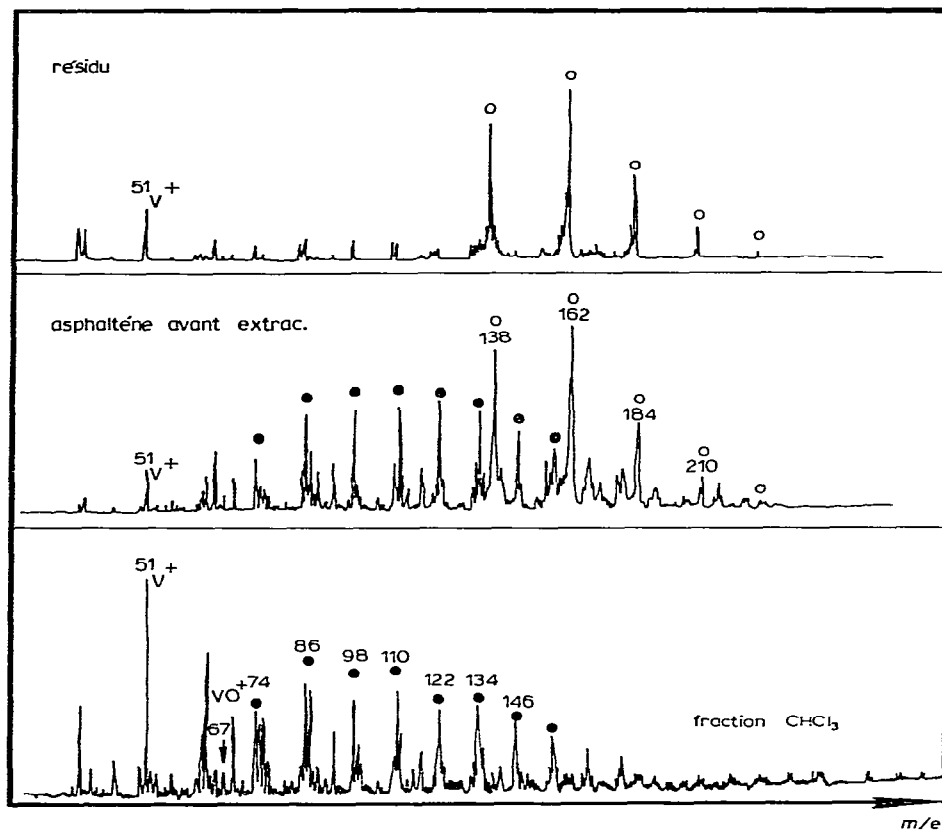
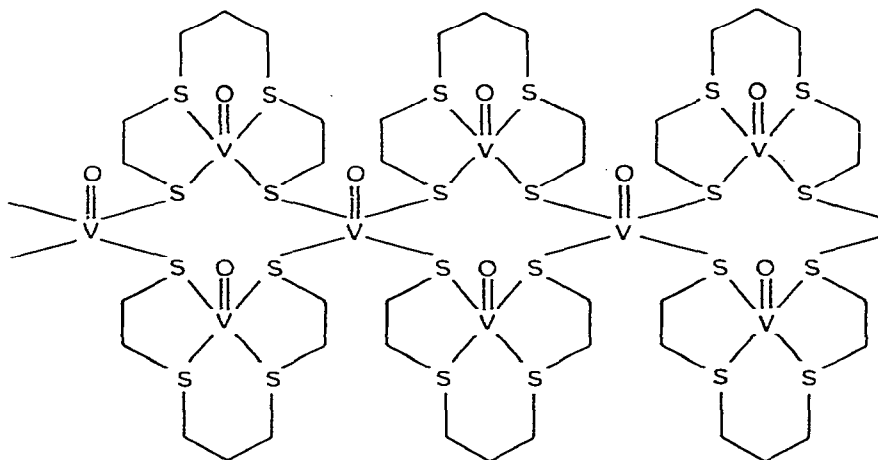


Fig. 4. Spectres LAMMA de l'asphaltène souédié du résidu et de la fraction $CHCl_3$ qui en sont respectivement issus après extraction à la DMF et traitement au chloroforme de la solution DMF [4].

SCHEME 1.



tures fondamentalement différentes, qui étaient mélangées dans l'asphaltène de départ.

(c) de plus, grâce à ces spectres, nous avons la preuve qu'au cours de l'extraction au DMF, ces deux structures n'ont pas été altérées, ce que d'autres méthodes spectroscopiques n'auraient pu prouver aussi facilement.

Conclusion

L'action de l'éthylate de vanadyle sur des ligandes "ouverts" comportant deux fonctions thiols conduit à des systèmes polymériques insolubles, dont les structures n'ont pu être élucidées totalement. Cependant, nous avons pu prouver qu'il y avait eu complexation et que le groupement V=O était chaque fois présent.

Par ailleurs, la comparaison des spectres ESCA des asphaltènes avec ceux des complexes de référence a permis de confirmer qu'une partie du vanadium présent dans les asphaltènes était sous forme de vanadyle et qu'il était impossible de tirer des conclusions, à partir de l'énergie de liaison de $S_{2p\ 3/2}$.

La spectrométrie LAMMA s'est d'autre part révélée adaptée pour les études des complexes de coordination du vanadium ainsi que celle des asphaltènes.

Partie expérimentale

(A) Composés utilisés

(a) *Synthèse de IV, V et VI. Mode opératoire général.* A une solution de 2×10^{-3} mol de ligandes (L_2 , L_3 ou L_4) dans l'éther anhydre, on additionne sous azote une solution de 0.40 g de $VO(OC_2H_5)_3$ dans le même solvant. Très rapidement, il se forme un précipité gris *, qui après décantation, est séparé de l'éther par aspiration de ce dernier dans une seringue tout en maintenant le récipient sous atmosphère inerte.

Ce complexe est lavé ainsi plusieurs fois à l'éther anhydre. Après évaporation totale de l'éther sous pression réduite, le précipité gris est conservé sous azote.

(B) Analyse par ESCA

Les conditions d'analyse ESCA ont été décrites dans le précédent mémoire [1]; la raie C_{1s} du carbone de contamination à 285 eV est prise comme référence. On note que pour les asphaltènes, le carbone de contamination se confond parfaitement avec le carbone du composé. D'autre part pour ce type d'échantillon, il est nécessaire d'accumuler pendant une longue période (12 à 20 h selon les cas) pour détecter le signal du vanadium présent (500 ppm en moyenne).

(C) Analyse par LAMMA

Les conditions générales sont les mêmes qu'en réf. 1. Les asphaltènes et les complexes précédemment cités sont finement pulvérisés puis déposés sur

* Dans les premières expériences le précipité était rapidement filtré à l'air puis lavé plusieurs fois à l'éther, enfin séché sous pression réduite.

des grilles à maille fine de cuivre, lesquelles sont placées sur le porte échantillon.

(D) Autres analyses

Les analyses centésimales (C, H, N) ont été effectuées au laboratoire sur l'analyseur CARLO-ERBA 1106. Certaines ont été faites par le centre de micro-analyse du CNRS. Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles en KBr sur le spectroscope Perkin-Elmer IR 457.

Remerciements

Les auteurs remercient le Dr. Wechsung et le Dr. Heinen de la Société Leybold Heraeus (Cologne - RFA) pour l'aide et les facilités qu'ils ont offertes pour l'enregistrement des spectres LAMMA.

Bibliographie

- 1 J.F. Muller, J.M. Magar, D. Cagniant, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 389.
- 2 F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche et E. Unsöld, *Appl. Phys.*, 8 (1975) 341.
- 3 R. Wechsung, F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche, E. Unsöld et H. Vogt, *Microsc. Acta, Suppl.* 2 (1978) 281.
- 4 (a) D. Cagniant, J.M. Mouchot, J.F. Muller, J.M. Magar, J.P. Bonnelle et J. Grimblot, *ATP: Epargne d'Energie et Operations Chimiques Industrielles*, No. 2331 (1978).
- 4 (b) J.M. Mouchot Thèse CNAM - Metz, 1978.
- 5 B.J. McCormick, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1965.
- 6 R. Bonnett, P. Brewer, K. Noro et T. Noro, *Tetrahedron*, 34 (1978) 379.
- 7 F.E. Dickson, C.J. Kunesh, E.L. McGinnis et L. Petrakis, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 978.
- 8 F.E. Dickson et L. Petrakis, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1129.
- 9 T.F. Yen, *The role of trace Metal in Petroleum*, Ann. Arbor Sciences, 1975.
- 10 E. Hirsch et K.H. Altgelt, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1330.
- 11 T. Ignasiak, A.V. Kemp-Jones et O.P. Strausz, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 312.
- 12 Drushel, Div. of Petr. Chem., Amer. Chem. Soc., New York, Meeting, 1972.
- 13 H.F. Franzen et G.A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.*, 15 (1975) 229.
- 14 H.F. Franzen, M.X. Umana, J.R. Mc. Creary et R.J. Thorn, *J. Solid State Chem.*, 18 (1976) 363.
- 15 B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Sahlman, C. Nordling et K. Siegabhn, *Phys. Scripta*, 1 (1970) 286.
- 16 R. Larsson, B. Folkesson et G. Schön, *Chem. Scripta*, 3 (1973) 88.
- 17 C. Blaauw, F. Leenhouts, F. van der Woude et G.A. Sawatzky, *J. Phys. C*, 8 (1975) 459.
- 18 I. Nakai, H. Ogawa, Y. Sugitani, Y. Niwa et K. Nagashima, *Mineralogical J.*, 8 (1976) 129.
- 19 B. Barbaray, J.P. Contour et G. Mouvrier, *Atm. Environment*, 11 (1977) 351.
- 20 D.C. Frost, W.R. Leeder, R.L. Tapping et B. Wallbank, *Fuel*, 56 (1977) 277.
- 21 P. Meriaudeau et J.C. Vadrine, *N.J. Chimie*, 2 (1978) 133.
- 22 R.J. Colton, A.M. Guzman et J.W. Rabalais, *J. App. Phys.*, 49 (1978) 403.
- 23 M. Thompson, J. Whelan, D.J. Zemon, B. Bosnich, E.I. Soloman et H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2482.
- 24 J.F. Muller, C. Berthe et J.M. Magar, *LAMMA Symposium Düsseldorf Octobre 1980*, *J. Microsc.* soumis pour la publication.
- 25 C.J. Groenenboom, G. Sawatzky, H.J. de Liefde Meijer et F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) C4.