

ETUDE DE LA REACTION DE $(MClcod)_2$ ($M = Ir, Rh$) AVEC LES COORDINATS PCl_xPh_{3-x} DANS $CDCl_3$

B. DENISE et G. PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 25 février 1975)

Summary

An NMR study of the reaction of $(MClcod)_2$ ($M = Ir, Rh$; $cod = 1,5$ -cyclo-octadiene) with the ligands PCl_xPh_{3-x} , has been developed. Except when $x = 3$ we obtained as the first step the complex $MClcod(PCl_xPh_{3-x})$. This compound reacted with an excess of phosphine if $x = 1$ or 2 , to give the complex $MCl(PCl_xPh_{3-x})_3$. However if $M = Ir$ we have shown the formation of an intermediate species $IrClcod(PCl_xPh_{3-x})_2$. We have studied the kinetics of the reaction:



When $x = 3$, we obtained the complexes $(IrClcod)_2(PCl_3)$ and $(IrClcod)_2(PCl_3)_3$, for which we propose the structures.

Résumé

L'étude par RMN de la réaction de $(MClcod)_2$ ($M = Ir, Rh$; $cod = 1,5$ -cyclo-octadiène) avec les coordinats PCl_xPh_{3-x} , nous a permis de montrer que sauf pour $x = 3$, on obtenait dans une première étape le complexe $MClcod(PCl_xPh_{3-x})$. Ce composé réagit en présence d'un excès de phosphines, si $x = 1$ ou 2 , pour conduire au complexe $MCl(PCl_xPh_{3-x})_3$. Toutefois lorsque $M = Ir$, nous avons mis en évidence la formation d'une espèce intermédiaire $IrClcod(PCl_xPh_{3-x})_2$. Nous avons étudié la cinétique de décomposition de ce produit qui se ferait suivant la réaction:



Dans le cas où $x = 3$, nous obtenons les complexes $(IrClcod)_2(PCl_3)$ et $(IrClcod)_2(PCl_3)_3$ pour lesquels nous proposons les structures.

Introduction

La réaction de $(MCl\text{diène})_2$, ($M = Rh$, diène = 1,5-cyclooctadiène (cod), norbornadiène (nbd); $M = Ir$, diène = cod) avec les phosphines PR_3 dans les solvants ionisants (MeOH essentiellement) a fait l'objet depuis quelques années de nombreux travaux [1-4]. Elle conduit à la formation d'espèces ioniques. Ainsi la triphénylphosphine donne les composés du type $\{M\text{diène}(PPh_3)_2\}^+$. Par contre avec les autres phosphines (L), il est possible d'obtenir suivant la quantité de coordinat ajoutée deux séries de complexes qui peuvent avoir conservé ou perdu l'oléfine: $(M\text{diène}L_2)^+$ ou $(ML_4)^+$. Dans certain cas, on a également isolé des composés pentacoordinés tel que $(M\text{diène}L_3)^+$ ou $(ML_5)^+$ ($M = Ir$, diène = cod; $M = Rh$, diène = nbd) si $L = PMe_3$, PMe_2Ph et $P(OMe)_3$.

Bien que connu depuis plus longtemps la réaction dans les milieux non ionisants a été beaucoup moins étudié. Les deux coordinats utilisés jusqu'à ce jour conduisent à des produits totalement différents. En effet la triphénylphosphine donne uniquement $MCl\text{diène}PPh_3$ [5], tandis qu'avec $L =$ triphénylphosphite on a pu isoler suivant la quantité de coordinat ajoutée les complexes

dièneM , L_2M  et $MClL_3$ [1]. On observe donc soit une

coupure du pont halogéné, comme pour les amines [6] soit une substitution du diène. Il nous a semblé intéressant d'étendre ce travail à d'autres composés du phosphore tricoordiné. Les résultats présentés ici concernent la série des chlorophosphines PCl_xPh_{3-x} ($x = 0-3$). Ces composés bien que peu utilisés ont des propriétés électroniques sensiblement identiques à celles des phosphites [7].

Méthodes d'étude et résultats

Nous avons suivi la réaction des chlorophosphines sur $(MCl\text{cod})_2$ par RMN dans $CDCl_3$. La position et la proportion des divers types de protons oléfiniques (H_a) du coordinat cyclooctadiène (Fig. 1) obtenue pour des quantités variables de molécules de phosphine (L) par atome de métal (Rh ou Ir) permet de déterminer la nature et les pourcentages des différents composés présents dans la solution. Dans le cas où la vitesse d'échange entre les espèces est grande, on

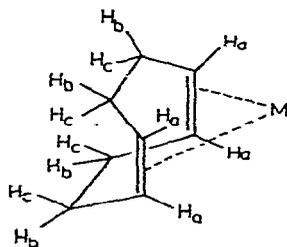


Fig. 1. Différents types de protons du coordinat cyclooctadiène.

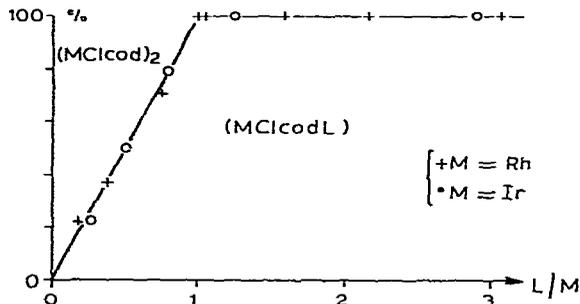


Fig. 2. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/M ($L = PPh_3$).

n'observe qu'un pic unique dont la position (δ) dépend de leurs quantités relatives. Ainsi avec deux espèces A et B dont les populations respectives sont P_A et P_B et si $P_A + P_B = 1$, on a $\delta = \delta_A P_A + \delta_B P_B$.

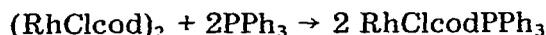
Chaque coordinat ayant conduit à des résultats différents nous les étudierons successivement.

Systèmes $(MClcod)_2, PPh_3$

Ce système nous a servi de modèle pour étudier la réaction car Vrieze, Volger et Praat avait déjà déterminé les vitesses d'échange entre les diverses espèces en solution [8].

Avec le complexe $(RhClcod)_2$, lorsque $L/Rh > 1$ (L/Rh = nombre de molécule de phosphine/nombre d'atome de rhodium), nous obtenons trois massifs pour les protons H_a . Les deux massifs égaux situés à 3.11 et 5.45 ppm sont dus au complexe $RhClcodPPh_3$, (le dédoublement provient de l'influence *trans* différente du chlore et de la phosphine) tandis que celui se trouvant à 4.23 ppm est dû à $(RhClcod)_2$.

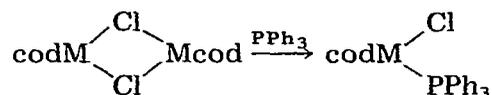
Lorsque l'on étudie le pourcentage de cyclooctadiène contenu dans $RhClcodPPh_3$ par rapport à la quantité totale de cyclooctadiène, en fonction du rapport L/Rh (Fig. 2), on observe une variation linéaire qui correspond à la réaction:



Ce résultat est conforme à celui déduit d'une étude calorimétrique [9]. Pour $L/Rh > 1$ le spectre au niveau des protons H_a est celui de $RhClcodPPh_3$. L'échange entre les protons en *trans* du chlore et ceux en *trans* de la phosphine est toutefois accéléré et on observe un phénomène de coalescence pour $L/Rh \geq 3$.

Lorsque au lieu de partir d'un complexe du rhodium on utilise celui de l'iridium, on obtient le même type de résultat (Fig. 2). Les seules différences sont dans la position des massifs dus aux protons H_a qui sont à 4.20 ppm pour $(IrClcod)_2$ et à 2.71 et 5.15 ppm pour $IrClcodPPh_3$, et dans l'obtention de la coalescence qui est plus facile à réaliser, il suffit en effet d'un rapport $L/Ir \geq 1.1$.

Avec PPh_3 on n'observe donc qu'une réaction de coupure du pont halogène:



Systèmes $(MClcod)_2, PClPh_2$ et $(MClod)_2, PCl_2Ph$

Lorsque $L/M < 1$ on observe avec ces deux phosphines le même type de réaction qu'avec PPh_3 comme le montre les Figs. 3-6. Le pourcentage de $MClcodL$ a été déduit de l'intégration relative des divers protons H_a comme pour PPh_3 lorsque l'on a un échange lent entre $(MClcod)_2$ et $MClcodL$ ou de la variation de leur position dans le cas d'un échange rapide. Par rapport à PPh_3 , seul varie la position des pics et les vitesses d'échange (Tableau 1).

Lorsque $L/M > 1$, la réaction varie avec la nature du métal et celle du coordinat. Dans tous les cas $MClcodL$ réagit et il y a libération du cyclooctadiène.

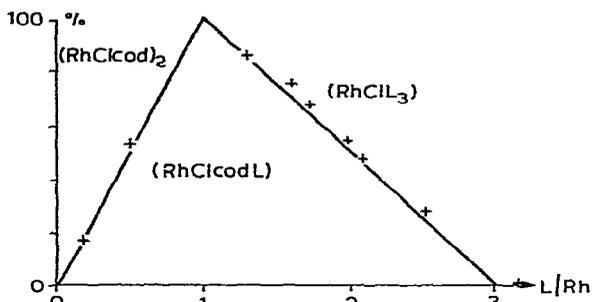


Fig. 3. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/Rh ($L = \text{PClPh}_2$).

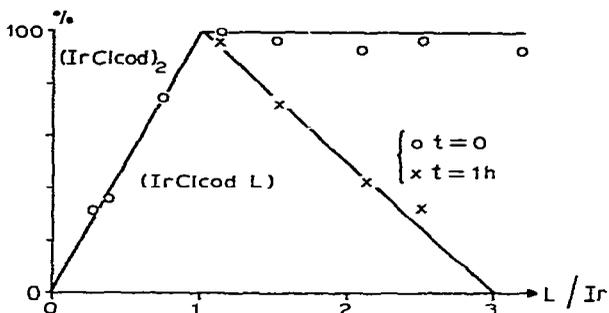


Fig. 4. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/Ir ($L = \text{PClPh}_2$).

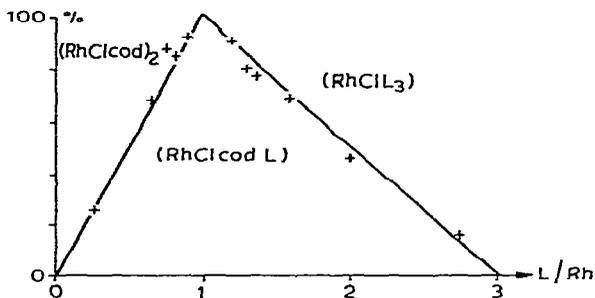


Fig. 5. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/Rh ($L = \text{PCl}_2\text{Ph}$); $t = 0$

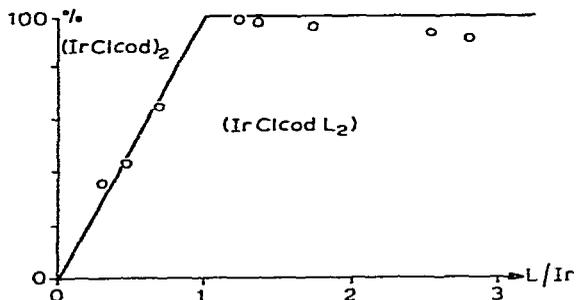


Fig. 6. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/Ir ($L = \text{PCl}_2\text{Ph}$); $t = 0$.

TABLEAU 1

M	L	position des pics H _a			vitesse d'échange
Rh	PClPh ₂	3.93	et	5.63	variable avec L/Rh rapide
Rh	PCl ₂ Ph			4.87	
Ir	PClPh ₂	3.35	et	5.35	lent variable avec L/Ir
Ir	PCl ₂ Ph	3.38	et	5.70	

Avec le complexe du rhodium et la chlorodiphénylphosphine la Fig. 3 pour $L/Rh > 1$ montre que le départ du diène correspond à:



Cette réaction est totale et irréversible. Nous l'avons confirmé en isolant le composé $\text{RhCl}(\text{PClPh}_2)_3$.

La réaction de cette phosphine avec le composé contenant de l'iridium est plus complexe. En effet, la libération du cyclooctadiène ne se fait que progressivement et elle est accompagnée d'un déplacement du pic des protons H_a. La position de celui-ci juste après le mélange varie avec le rapport L/Ir. Elle est de 4.35 ppm, ce qui correspond au pic moyen de IrClcodPClPh_2 , lorsque $L/Ir = 1 + \epsilon$, et elle tend vers une limite située à 3.71 ppm atteinte pour $L/Ir = 4$. Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par la formation d'une nouvelle espèce de complexe contenant plus d'une phosphine par iridium. Deux types de composés peuvent être envisagés, soit une espèce ionique $(\text{IrcodL}_2)^+\text{Cl}^-$, soit une espèce neutre pentacoordinée IrClcodL_2 . Le composé obtenu est caractérisé en RMN par un pic oléfinique H_a fin (largeur à mi hauteur: 7 Hz) situé à champ plus fort que celui de IrClcodPClPh_2 . Or, les complexes $(\text{IrcodL}_2)^+$ présentent un massif correspondant aux protons H_a large (10 Hz) situé vers les champs faibles par rapport à celui du composé neutre tétracoordiné. Par contre dans les espèces pentacoordinées, il existe un échange rapide entre les coordinats et le pic fin (7 Hz) que l'on trouve dans de tels complexes se situe vers les champs forts. Ainsi pour le composé tétracoordiné ionique $[\text{Ircod}(\text{PMePh}_2)_2]^+$ les protons H_a se trouvent à 4.60 contre 4.11 ppm dans le composé neutre $\text{IrClcod}(\text{PMePh}_2)$ et 3.20 ppm dans le pentacoordiné $[\text{Ircod}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$.

Il est donc fort probable que l'espèce que nous avons observé est $\text{IrClcod}(\text{PClPh}_2)_2$, d'autant qu'une mesure conductimétrique nous a montré l'absence d'ions dans la solution. Cette espèce est toutefois instable et conduit en une dizaine de minutes à la formation de $\text{IrCl}(\text{PClPh}_2)_3$ (Fig. 4).

Nous avons essayé de suivre la cinétique de cette réaction par RMN. La position du pic H_a du cyclooctadiène complexé ainsi que sa surface relative permet en effet de connaître la concentration des espèces A (IrClcodL) et B (IrClcodL_2). Si R = surface du pic H_a du cod complexé/surface totale du pic H_a et C = concentration en moles de métal par gramme de solution, on a $[A] + [B] = RC$. Si δ = position du pic H_a complexé on a: $[A]/([A] + [B]) = (\delta - \delta_B)/(\delta_A - \delta_B)$ avec $\delta_A - \delta_B = 0.64$ ppm. En fonction du temps on observe une augmentation progressive de A qui tend vers une limite tandis que la quantité du pentacoordiné B décroît de manière logarithmique (Fig. 7). A $t = 0$, la valeur

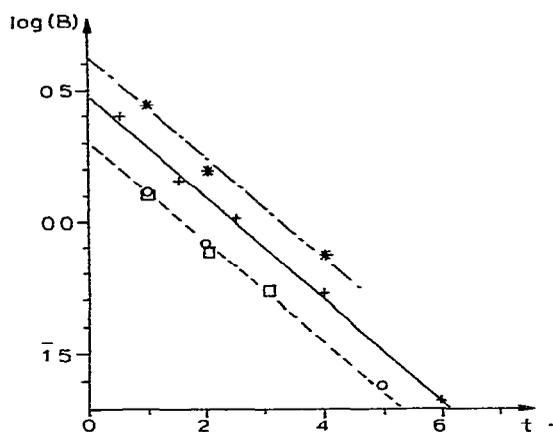
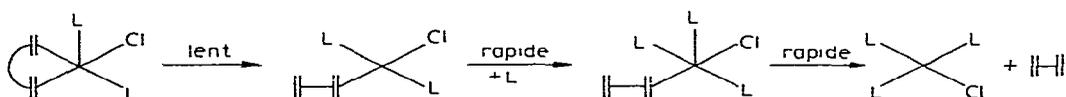


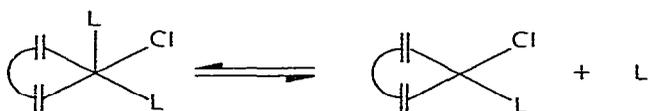
Fig. 7. Cinétique de la décomposition de $\text{IrClcod}(\text{PClPh}_2)$ à divers concentrations.

de B obtenue sur le graphique correspond avec une bonne approximation à la quantité théorique de pentacoordiné pouvant se former dans le cas où l'équilibre $\text{IrClcodL} + \text{L} \rightleftharpoons \text{IrClcodL}_2$ serait fortement déplacé vers la forme pentacoordiné.

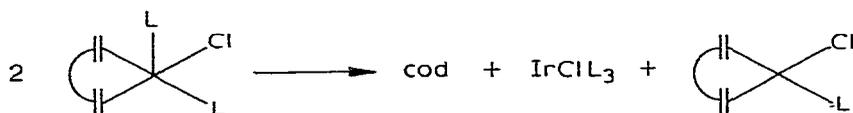
La cinétique de la réaction de décomposition de l'espèce B est du type $\log [B] - \log [B_0] = kt$ avec $k = 0.17 \pm 0.05 \text{ min}^{-1}$. Une réaction d'ordre 1 par rapport à l'espèce pentacoordinée et d'ordre 0 par rapport à la phosphine ne peut s'expliquer que si l'on admet que l'étape lente de la réaction est la rupture de la liaison métal-oléfine. On aurait alors la série des réactions:



Le coordiat L étant fourni par un déplacement de la position de l'équilibre rapide:



ce qui entraîne l'augmentation de la quantité du complexe plan carré (A). La réaction s'écrit donc:



Avec PCl_2Ph , on observe pour $L/M > 1$, juste après le mélange de la phosphine avec le complexe, la formation des mêmes espèces qu'avec PClPh_2 (Figs. 4 et 5), à savoir $\text{RhCl}(\text{PCl}_2\text{Ph})_3$ et $\text{IrClcod}(\text{PCl}_2\text{Ph})_2$ (caractérisé par un pic H_a à 3.77 ppm). Toutefois ces composés sont instables, et il y a formation d'un

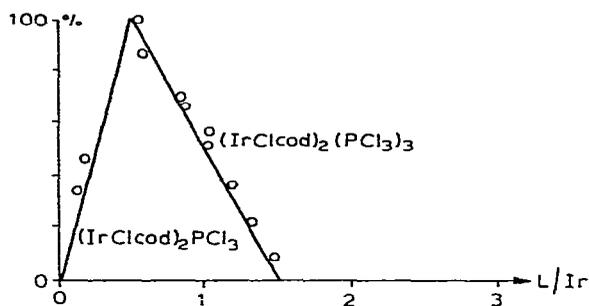


Fig. 8. Pourcentage des différentes espèces en fonction du rapport L/Ir ($L = PCl_3$).

précipité amorphe dont la composition mal définie est voisine de $MCl(PCl_2Ph)_2$. Du fait de la formation d'un précipité la cinétique de ces réactions n'a pu être étudié.

Système $(IrClcod)_2, PCl_3$

Avec $(RhClcod)_2$ la réaction de PCl_3 n'a pu être étudié car il se forme même avec de faible quantité de coordinat un précipité amorphe dont la composition est mal définie et qui ne contient plus de cyclooctadiène.

Par contre avec le composé contenant de l'iridium on observe la formation de deux complexes différents caractérisés par des pics correspondants aux protons H_a à 5.03 et à 4.21 ppm. Lorsque l'on trace la courbe représentant le pourcentage des divers types de cyclooctadiène complexé en fonction de L/Ir (Fig. 8), on s'aperçoit que contrairement à toutes les autres phosphines, le complexe $(IrClcod)_2$ a disparu dès que le rapport L/Ir atteint la valeur de 0.5. Nous avons pu préparer, en utilisant ce rapport, un composé se présentant sous forme d'une poudre cristalline rouge brique dont l'analyse élémentaire correspond à la formule $(IrClcod)_2(PCl_3)$, et qui dissous dans $CDCl_3$ présente en RMN un pic à 5.03 ppm. Si à ce composé on ajoute une nouvelle quantité de PCl_3 , on ne libère pas le cyclooctadiène mais il se forme un nouveau complexe (Fig. 8), $(IrClcod)_2(PCl_3)_3$, caractérisé par un pic H_a à 4.21 ppm.

Dans le composé $(IrClcod)_2(PCl_3)$ le coordinat cyclooctadiène n'a pas subi de réaction chimique. On retrouve en effet son spectre de RMN habituel ainsi que ses principales bandes en IR. De plus si à sa solution on ajoute de la pyridine, on obtient le complexe $IrClcodpy$. Dans le spectre IR on retrouve les bandes caractéristiques de PCl_3 [10], les vibrations P—Cl symétrique et anti-symétrique se trouvent avec les vibrations de la liaison oléfine—iridium sous forme de quatre bandes à 515, 500, 483, et 463 cm^{-1} . La vibration de déformation symétrique de PCl_3 se trouve à 350 cm^{-1} tandis que $\nu(Ir-Cl)$ est à 305 cm^{-1} .

En tenant compte de ces résultats, il est possible de proposer deux structures pour ce complexe A ou B (Fig. 9). Toutefois A, qui comporte 2 iridium différemment substitués ne permet pas d'expliquer l'absence du composé pour lequel $PCl_3/Ir = 1$. Il faudrait de plus admettre un échange rapide du coordinat afin d'expliquer le pic unique des protons H_a en RMN. Par contre, si le coordinat PCl_3 est lié aux deux atomes de métal (B) on peut facilement comprendre la formation d'un complexe contenant 3 PCl_3 pour 2 iridium (C).

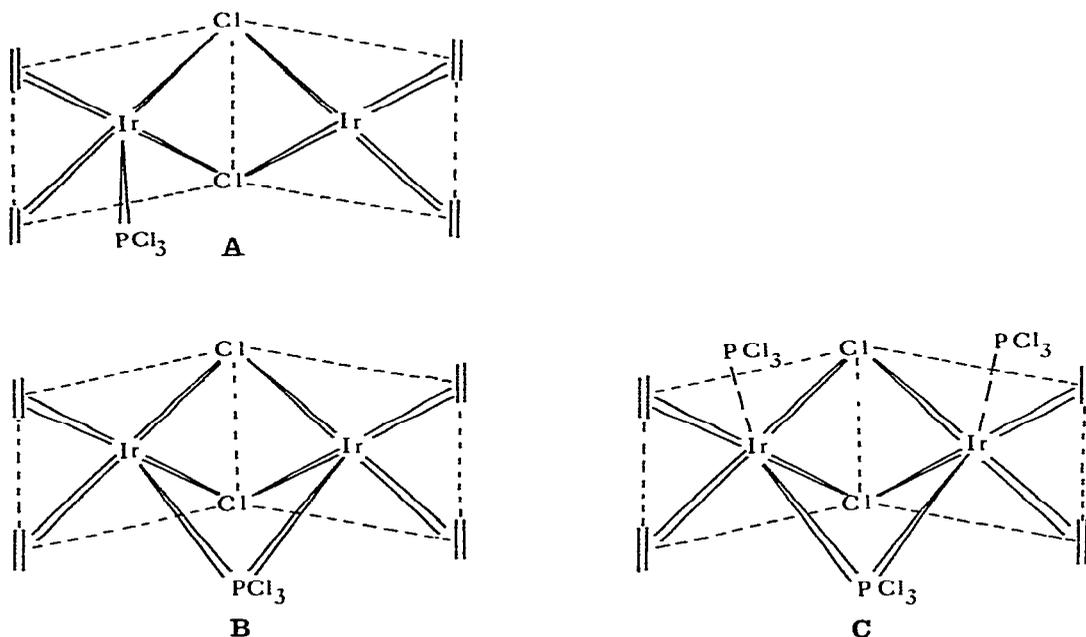


Fig. 9. Structures des composés $(\text{IrClcod})_2\text{PCL}_3$ et $(\text{IrClcod})_2(\text{PCL}_3)_3$.

Remarquons que le déplacement vers les champs forts que l'on observe en RMN entre B (pentacoordiné) et C (hexacoordiné): 0.79 ppm est de l'ordre de grandeur de celui obtenu par changement du degré de coordinance lors du passage d'un complexe plan carré à un pentacoordiné (0.64 ppm avec PClPh_2 ; 0.81 ppm avec PCL_2Ph).

Dans des composés du type B ou C les atomes d'iridium et de chlore ne sont probablement plus dans un plan comme dans le complexe $(\text{IrClcod})_2$ mais forment une structure coudée comme celle de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. De tels types de structure n'ont pas été décrites à ce jour. Il est d'autant regrettable que les méthodes physiques que nous avons pu utiliser sur ces composés n'ont pas permis de choisir d'une manière catégorique entre les formulations A ou B.

Conclusion

Les chlorophosphines $\text{PCL}_x\text{Ph}_{3-x}$, sauf si $x = 3$ donnent dans une première réaction une coupure du pont halogène comme avec les amines. Elles se différencient ensuite par la possibilité de libérer le cyclooctadiène. Ce genre de réaction était déjà connu dans le cas des complexes ioniques avec les coordinats phosphorés trivalents excepté PPh_3 [1-4]. Nous ne l'avons pas observé avec les pyridines [11]. Il semble donc que les amines et la triphénylphosphine ne peuvent que couper les ponts tandis que les autres phosphines peuvent en plus déplacer le diène. Un phénomène analogue a été observé avec le composé $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ qui avec les amines donne $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}$ [6], tandis que les phosphines éliminent une molécule d'oxyde de carbone pour conduire à $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ [12]. Cette différence entre les amines et les phosphines est probablement dû à un

plus grand "effet *trans*" de ces dernières. Il est généralement admis que la substitution d'un coordinaat dans les complexes plan carré s'effectue par un intermédiaire pentacoordiné ayant une structure de bipyramide à base triangulaire [13]. Un tel intermédiaire pourrait être très voisin de ceux que nous avons observé avec les complexes de l'iridium. Ce type de composé est particulièrement sensible à l'encombrement stérique. Nous avons noté que les espèces ioniques du type $(ML_5)^+$ ou $(MdièneL_3)^+$ étaient seulement obtenues avec des coordinaats de petites tailles tel PMe_3 , PMe_2Ph , $P(OMe)_3$ [2-4,14]. De même les travaux de Meakin et Jesson [15] indiquent que l'équilibre $ML_5 \rightleftharpoons ML_4 + L$ se déplace vers la droite lorsque la taille du coordinaat L (phosphite) croit. L'encombrement de la triphénylphosphine empêcherait ainsi la formation d'un complexe pentacoordiné et par conséquent expliquerait la stabilité des complexes $MClcodPPh_3$.

L'observation plus facile d'espèces pentacoordinées avec l'iridium est probablement dû à une plus grande stabilité de la liaison métal—oléfine. Cela est confirmé par le fait qu'en IR les complexes de l'iridium présentent des vibrations $\nu(M-||)$ situées à des fréquences plus élevées que ceux du rhodium [16].

Mode opératoire

Les composés $(RhClcod)_2$ et $(IrClcod)_2$ ont été préparés suivant des méthodes déjà décrites [17]. La triphénylphosphine et le trichlorure de phosphore sont des produits Prolabo, tandis que la chlorodiphényl- et la dichlorophénylphosphine ont été fournis par Fluka.

Les spectres RMN ont été obtenus sur un appareil Perkin—Elmer R 24 à 60 MHz; les pourcentages relatifs des différents constituants: complexes, phosphines, solvant ($CDCl_3$) ont été obtenus par pesé du tube de RMN et vérifiés par intégration des divers types de protons.

Pour chaque étude RMN nous utilisons environ 50 mg de complexe $(MClcod)_2$ et 400 mg de $CDCl_3$.

La nature des différents types de composés a été confirmée, lorsque cela était possible, en isolant des produits de référence. C'est ainsi que nous avons été conduits à préparer les complexes $MClcodPPh_3$, $MClcodPClPh_2$, $RhCl(PClPh_2)_3$ et $(IrClcod)_2(PCl_3)$.

Préparation des composés du type $MClcodL$

A environ 500 mg de $(MClcod)_2$ dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2 , on ajoute la quantité stoechiométrique du ligand L dissous dans 5 cm^3 de CH_2Cl_2 . Après 5 min d'agitation, on évapore lentement la solution sous courant d'azote jusqu'à obtention d'une solution pâteuse. On refroidit. Après 24 h, on filtre les cristaux obtenus que l'on lave avec EtOH. Rendement: 60-90%.

Préparation du complexe $RhCl(PClPh_2)_3$

A 250 mg de $(RhClcod)_2$ dans 6 cm^3 de $CHCl_3$, on ajoute 800 mg de $PClPh_2$. Après agitation et évaporation, on obtient un solide jaune que l'on filtre et que l'on lave avec du pentane. Rendement: 50%.

Préparation du complexe $(IrClcod)_2(PCl_3)$

A 600 mg de $(IrClcod)_2$ dans 2 cm^3 de $CHCl_3$, on ajoute 125 mg de PCl_3

dissous dans 1 cm³ de CHCl₃. Après évaporation, on précipite une poudre rouge par du pentane. Rendement: 75%. Bien que ce produit soit cristallisé, il n'a pas été possible jusqu'à maintenant d'obtenir des monocristaux utilisables pour une étude diffractométrique.

La nature de ces différents produits a été confirmé par leurs analyses élémentaires (résultat à moins de 1%) et par l'étude des spectres IR. Leurs spectres de RMN a permis la vérification de la structure des complexes obtenus "in situ" lors de la réaction de (MClcod)₂ avec les phosphines L.

Bibliographie

- 1 L. Haines, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1517.
- 2 L. Haines, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1685.
- 3 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- 4 L. Haines et E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1891.
- 5 M.A. Bennet et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 1418.
- 6 P. Fougeroux, B. Denise, R. Bonnaire et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 375.
- 7 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 8 K. Vrieze, H.C. Volger et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 185.
H.C. Volger, K. Vrieze et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 429.
- 9 W. Partenheimer et E.F. Hoy, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2805.
- 10 V. Lorenzelli et K.D. Moller, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 248 (1959) 1980.
- 11 B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 423.
- 12 L. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2287.
- 13 L.G. Vanquickenborne, J. Vranckx et C. Gorller-Walrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4121.
- 14 D.A. Couch et S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 457.
- 15 J.P. Jesson et P. Meakin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5760.
- 16 M.A. Bennet, R.J.H. Clark et D.L. Milner, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1647.
- 17 G. Pannetier, R. Bonnaire et P. Fougeroux, *J. Less Common Metals*, 21 (1970) 437.