

Effet Jahn-Teller dans le Système $Ta_2CrO_6-TaCrO_4$

P. MASSARD, J. C. BERNIER ET A. MICHEL

Laboratoire de Chimie Minérale Faculté des Sciences d'Orsay-91-Bâtiment 420, France

Received April 27, 1971

The substitution of chromium in the oxidation state II by Cr^{III} is investigated in the system $(1-x)Ta_2CrO_6 - (x)TaCrO_4$, which involves Ta_2CrO_6 of monoclinic trirutile structure (space group $P2_1/c$) and $TaCrO_4$ rutile oxide. The monoclinic distortion disappears for a substitution ratio of $x = 0.17$. A biphased domain occurs between $x = 0.17$ and $x = 0.45$. For $x > 0.45$, single phase domain appears with the rutile structure. The variations of the parameters are regular in the monophased domains. The oxides are paramagnetic, the variation of the Curie constant being almost linear between 2.92 (Cr^{II}) and 1.83 (Cr^{III}). The disappearance of the macroscopic distortion, which is assigned to a probable Jahn-Teller effect, is discussed.

L'effet Jahn-Teller (*I*) par déformation locale peut donner lieu à un effet coopératif qui entraîne une déformation macroscopique des mailles cristallines. C'est ce qui se produit pour de nombreuses phases comportant des atomes de la série de transition de configuration électronique $3d^4$ ou $3d^9$ tels que des sels ou des oxydes comportant les cations Mn^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{4+} , et Cr^{2+} .

Cet effet se manifeste lorsque ces cations sont en coordinence octaédrique par des différences dans les distances métal-coordinat, donc par une déformation de l'octaèdre de coordinence, ce qui entraîne un abaissement de symétrie. Comme des interactions fortes peuvent se développer entre les atomes voisins, la déformation d'un octaèdre influe sur la forme des autres octaèdres si bien que la configuration stable de plus basse énergie est celle où tous les octaèdres de la structure sont déformés. Les interactions entre atomes dépendent:

(1) de la température qui peut apporter l'énergie suffisante pour faire disparaître la déformation,

(2) de la substitution de l'atome donnant lieu à l'effet Jahn-Teller par un autre atome qui ne peut donner un tel effet: cette substitution brise les séquences d'interaction entre les octaèdres déformés et entraîne la disparition de l'effet coopératif, donc de la déformation macroscopique. Une illustration de cet effet de substitution est donnée par l'exemple classique de la solution solide magnétite-haussmanite (2, 3), où le remplacement des ions Mn^{3+} par les ions Fe^{3+} entraîne le passage structural spinelle quadratique \rightarrow spinelle cubique. La prépar-

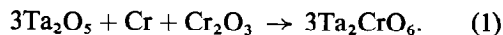
ation et l'étude de l'oxyde Ta_2CrO_6 ayant été réalisées récemment dans notre laboratoire, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la substitution de Cr^{II} , ion déformant, par Cr^{III} au sein de la structure trirutile. Cette substitution permet le passage de la phase Ta_2CrO_6 à la phase $TaCrO_4$.

I. Préparation des Phases

Nous avons successivement essayé deux techniques de préparation des solutions solides $(1-x)Ta_2CrO_6-(x)TaCrO_4$, x prenant diverses valeurs comprises entre 0 et 1.

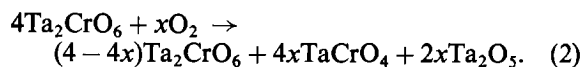
(1) Une première tentative de préparation qui consistait à faire réagir à l'état solide les éléments de base (Ta_2O_5 , Cr_2O_3 et Cr) s'est révélée peu encourageante. Les phases obtenues présentaient en effet à l'analyse radiocristallographique des raies de Ta_2O_5 qui ne se sont pas éliminées après plusieurs recuits. Aussi avons-nous abandonné ce procédé.

(2) A partir de Ta_2CrO_6 et $TaCrO_4$. Il a fallu tout d'abord synthétiser des quantités d'oxydes de base de l'ordre de 10 grammes. La phase Ta_2CrO_6 a été préparée par la réaction suivante:



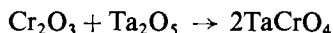
Les mélanges de Ta_2O_5 , Cr , et Cr_2O_3 , pris en proportions calculées, subissent en ampoules de silice scellées sous vide, trois recuits successifs. Après le premier recuit effectué à basse température ($800^\circ C$), les échantillons subissent deux autres recuits

à plus haute température ($950^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$) de 40 heures chacun. Après le dernier recuit, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante à la vitesse de $250^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. Cette technique de préparation présente un grave danger, celui de l'oxydation qui provoque la décomposition de l'oxyde formé suivant la réaction:



Il se forme de façon irréversible l'oxyde Ta_2O_5 , dont les raies de diffraction sont très visibles sur les diagrammes X , et la phase TaCrO_4 , comportant le chrome à l'état d'oxydation III, qui peut entrer en solution solide avec Ta_2CrO_6 . Le contrôle aux rayons X permet d'éliminer ces échantillons oxydés.

La phase TaCrO_4 a été synthétisée suivant le schéma réactionnel:



par deux recuits d'une durée de huit heures, effectués à 1200°C à l'air, en nacelles de platine. Le composé obtenu, rutile de maille quadratique, est pur et ne présente sur les clichés X aucune raie attribuable à l'un des oxydes de départ.

Les solutions solides sont alors préparées à partir des mélanges $(1 - x)\text{Ta}_2\text{CrO}_6 - (x)\text{TaCrO}_4$ (x variant entre 0 et 1) et d'après le processus suivant:

- mélange et broyage des composés
- recuit d'homogénéisation, qui amorce la diffusion des deux phases, recuit effectué vers 1000°C en ampoule de silice scellée sous vide.
- deux recuits, après broyage, à plus haute température: 1100°C durant 24 heures,
- refroidissement lent jusqu'à la température ambiante à la vitesse moyenne de $120^{\circ}/\text{heure}$.

II. Rappel de la Structure de Ta_2CrO_6

Avant d'examiner les résultats structuraux concernant le système $\text{Ta}_2\text{CrO}_6 - \text{TaCrO}_4$, il est bon de rappeler brièvement les résultats que nous avons acquis (4, 5) pour les deux oxydes mixtes de base, en particulier pour Ta_2CrO_6 . L'oxyde Ta_2CrO_6 est de type trirutile déformé (monoclinique); ses paramètres de maille, dérivée de la maille quadratique trirutile sont:

$$a = 4.740 \text{ \AA}, \quad b = 4.750 \text{ \AA}, \quad c = 9.305 \text{ \AA}, \\ \beta = 90^{\circ} 57'.$$

Les positions des "cations" Ta et Cr sont aux erreurs près les positions idéales correspondant au groupe trirutile $P4_2/mnm$ dans ce dernier repère. Le

TABLEAU I
EFFET DE LA TRANSFORMATION MATRICIELLE APPLIQUÉE SUR
LES FAMILLES DE WYCKOFF DES "OXYGÈNES"

Orientation $P4_2/mnm$	Relation	Orientation $P2_1/C$
x_0, x_0, z_0	$x = x_0 + z_0$	x, y, z
$\bar{x}_0, \bar{x}_0, z_0$	$y = x_0$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
$\frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2} + z_0$	$z = z_0$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
$\frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2} + z_0$		$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
8j x_0, x_0, \bar{z}_0		x, y, z
$\bar{x}_0, \bar{x}_0, \bar{z}_0$	$x = x_0 - z_0$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
$\frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2} - z_0$	$y = x_0$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
$\frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2} - z_0$	$z = -z_0$	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
$x_0, x_0, 0$	$x = x_0 \pm z_0$	x, y, z
$\bar{x}_0, \bar{x}_0, 0$	$y = x_0$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
4f $\frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2}$	$z = \pm z_0$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
$\frac{1}{2} - x_0, \frac{1}{2} + x_0, \frac{1}{2}$		$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

groupe d'espace véritable est cependant $P2_1/C$ avec les relations suivantes entre les paramètres de la maille monoclinique (indice m) et ceux de la maille prise dans l'orientation quadratique (q):

$$\vec{a}_m = a_q, \quad \vec{b}_m = b_q, \quad \vec{c}_m = -a_q + c_q.$$

De la même façon pour les anions et cations, les positions de Wyckoff dans le groupe $P2_1/C$ sont déduites à partir des positions dans le groupe $P4_2/mnm$ au moyen de la relation:

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = (M^{-1}) \cdot \begin{vmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} x = x_0 + z_0 \\ \text{d'où } y = y_0 \\ z = z_0. \end{matrix}$$

(M) étant la matrice de changement de base. Le Tableau I résume les positions des atomes d'oxygène et le passage des positions de Wyckoff d'un groupe d'espace à l'autre.

Un programme d'affinement de structure nous a permis de rechercher le meilleur facteur d'accord R sur les intensités de raies des diagrammes X . Le meilleur accord ($R = 0.055$) est obtenu avec un facteur de Debye global $B = 4$. $\beta = 1.72$ pour les valeurs suivantes en ce qui concerne l'oxygène (Tableau II).

TABLEAU II

	x	y	z
O _I	0.613	0.288	0.325
O _{II}	0.037	0.288	0.325
O _{III}	0.280	0.280	0.0

Le calcul des distances chrome-oxygène conduit aux valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} d_1 &\neq 1.88 \text{ \AA} && \text{pour } x = 0.280 \text{ et } z = 0, \\ d_2 &\neq 2.16 \text{ \AA} && \text{pour } x = 0.288 \text{ et } z = 0.325. \end{aligned}$$

Nous pouvons ainsi constater que l'octaèdre de coordination est assez fortement déformé et qu'il comporte deux distances courtes à 1.88 Å environ et quatre distances longues à 2.16 Å. Les atomes d'oxygène les plus éloignés sont disposés aux sommets d'un parallélogramme très proche du rectangle de côtés 3.29 Å et 2.79 Å; le volume de l'octaèdre d'oxygène est de 11.6 Å³, valeur proche de celles des octaèdres dans les trirutiles quadratiques (11 Å³). Cette différence très forte entre les valeurs des distances [Me-O] semble être due à un effet Jahn-Teller; en effet, même si dans les structures rutile il existe toujours une certaine différence entre les distances métal-oxygène suivant les directions principales de l'octaèdre, l'écart est ici nettement plus grand et montre l'influence de la configuration électronique 3d⁴ de Cr^{II}, qui entraîne une déformation macroscopique. Cet effet Jahn-Teller serait inverse de celui observé pour certains composés de Cr^{II} comme [Cr(H₂O)₆]²⁺ ou CrF₂: dans ces composés le chrome possède deux voisins à longue distance et quatre voisins à courte distance (6). Il faut rappeler cependant que, dans certains fluorures comportant le Cr^{II}, tel que KCrF₃, et dans certains fluorures de Cu^{II} (KCuF₃, K₂CuF₄) il existe deux distances courtes et quatre longues (7).

L'oxyde mixte TaCrO₄ cristallise dans une structure rutile simple quadratique (8), ses paramètres réticulaires sont $a = 4.641 \text{ \AA}$ et $c = 3.018 \text{ \AA}$.

III. Structure des Solutions Solides (1 - x)Ta₂CrO₆-(x)TaCrO₄

L'étude radiocristallographique de ces solutions solides conduit à distinguer trois domaines suivant la valeur de x .

(a) Pour $0 \leq x \leq 0.17$: domaine T de structure trirutile, caractérisé par une évolution linéaire des paramètres réticulaires et une atténuation progressive de la déformation monoclinique. Cet effet de la substitution de Cr^{II} par Cr^{III} est illustré par la Fig. 1 qui reproduit les diagrammes de diffraction X de divers échantillons proches de Ta₂CrO₆ (pour $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$). Ces diagrammes montrent nettement la disparition progressive de la déformation, illustrée en particulier par la convergence du triplet "103" (dans l'indexation quadratique) et du quadruplet issu de la raie "211". Le dernier échantillon de ce domaine, correspondant à $x = 0.15$, peut être considéré comme quadratique.

(b) Pour $0.17 \leq x \leq 0.45$. Un domaine biphasé ($T + R$), où coexistent les phases limites trirutile correspondant au domaine T précédent et rutile correspondant au domaine R suivant.

(c) Pour $0.45 \leq x \leq 1$. Un domaine monophasé de structure rutile R caractérisé par l'évolution pro-

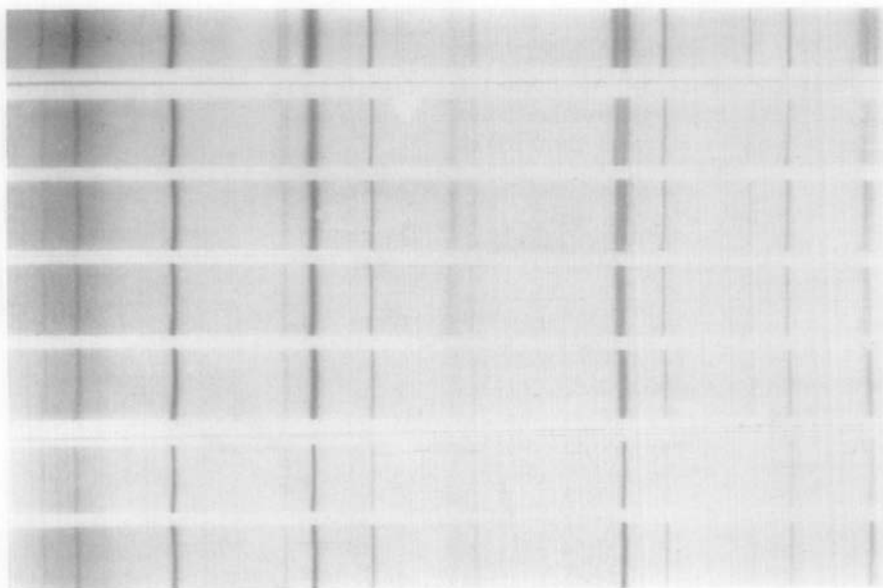


FIG. 1. Diagrammes de diffraction X des phases (1 - x)Ta₂CrO₆-(x)TaCrO₄, dans le domaine trirutile T . (De haut en bas $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$.)

gressive des paramètres a et c de la maille rutile: l'absence de raies de surstructure indique qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance entre les atomes Ta et Cr.

Les diagrammes donnant l'évolution des paramètres réticulaires en fonction de la substitution a et c ($c/3$ pour les phases trirutiles) sont rassemblés à la Fig. 2. Etant donné les faibles différences entre les paramètres a et b de la maille monoclinique et la valeur de β très proche de 90° (dans l'orientation non conventionnelle de la maille), nous avons fait les approximations suivantes dans le domaine trirutile monoclinique:

$$a \sin \beta \neq a \neq b \quad \text{et} \quad c \sin \beta \neq c.$$

Le Tableau III résume nos résultats. La Fig. 2 montre que dans chaque domaine monophasé la loi de Vegard est sensiblement vérifiée.

Le fait marquant de cette étude est l'existence d'un domaine biphasé pour $0.17 < x < 0.45$. Il semble qu'au delà d'un certain taux en Cr^{III} qui est égal à 0.17 et qui coïncide avec la disparition de la déformation monoclinique imputable à l'effet Jahn-Teller, la structure trirutile ne puisse plus subsister. Il n'existe plus alors d'ordre cationique, une structure rutile simple apparaît. Cette disparition de la maille trirutile s'accompagne de discontinuités dans les évolutions en fonction de x des paramètres a et c , donc du volume V de la maille.

IV. Mesures Paramagnétiques

La technique de mesure des susceptibilités magnétiques était celle de Faraday; on utilise un pendule à suspension horizontale par la méthode dite "de zéro" (9). Les mesures ont été faites entre 100 et

TABLEAU III
EVOLUTION DES PARAMÈTRES a , b ET c DANS LA SOLUTION SOLIDE
 $x\text{TaCrO}_4-(1-x)\text{Ta}_2\text{CrO}_6$

$x\text{TaCrO}_4$	$a \neq b$ (Å)	C (Å)	$C' = C/3$ (Å)	V (Å ³)	$V' = V/3$ (Å ³)
0	4.745	9.305	3.102	209.5	69.83
0.05	4.740	9.290	3.096	208.6	69.53
0.10	4.730	9.271	3.090	207.4	69.13
0.15	4.725	9.256	3.085	206.6	68.86
0.50	4.681	3.018		66.13	
0.60	4.670	3.018		65.82	
0.70	4.660	3.018		65.54	
0.80	4.657	3.018		65.45	
0.90	4.647	3.018		65.17	
1.00	4.641	3.018		65.00	

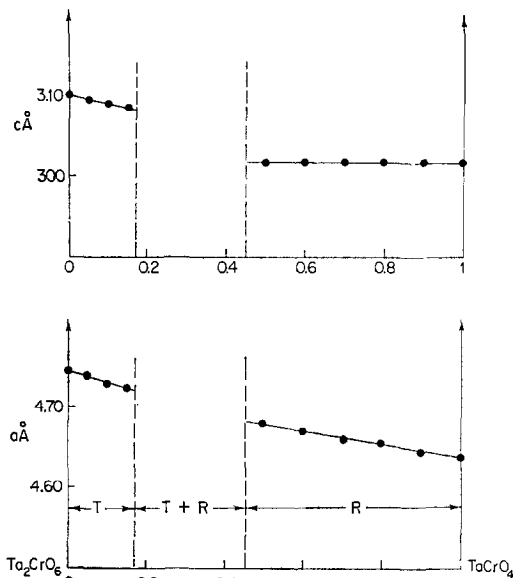


FIG. 2. Variation des paramètres a et c avec x .

1200°K. Outre les composés Ta_2CrO_6 ($x=0$) et TaCrO_4 ($x=1$), trois échantillons du domaine T et trois du domaine R ont été examinés.

La susceptibilité moléculaire expérimentale est corrigée du diamagnétisme $\sum_i n_i \chi_i^D$: les valeurs de χ_i^D sont calculées d'après la méthode de Slater-Angus. La variation de la susceptibilité χ_A ramenée à un atome magnétique est donnée pour les différents termes par la Fig. 3.

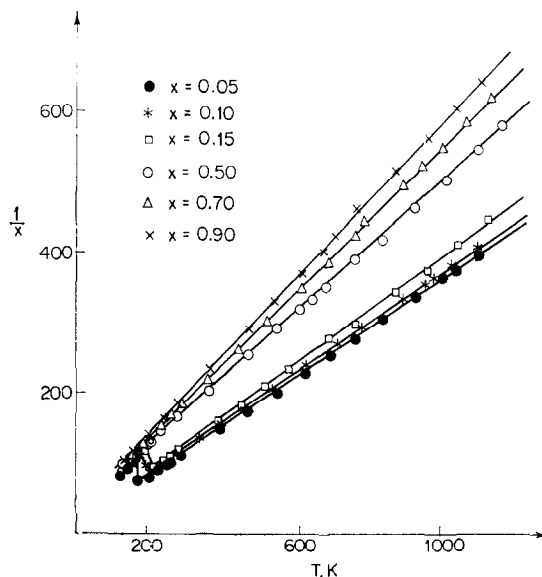
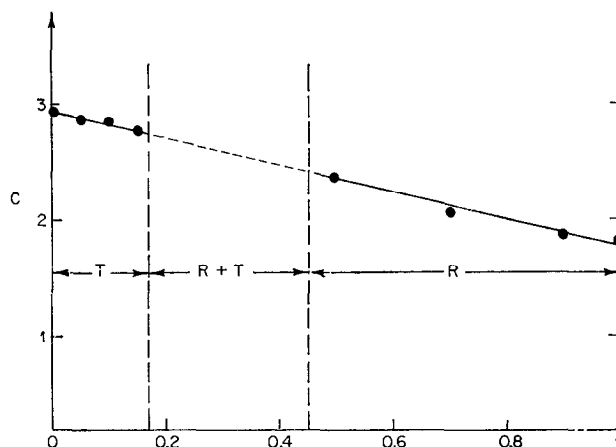


FIG. 3. Courbes de variation des susceptibilités inverses en fonction de la température.


 FIG. 4. Variation de la constante de Curie C en fonction de x .

Dans un très large domaine de température, tous ces composés sont caractérisés par une loi de type Curie-Weiss $1/\chi_A = (T - \theta)/C$. La constante de Curie évolue régulièrement avec x comme le montrent la Fig. 4 et le Tableau IV. Soit x la concentration en chrome à l'état d'oxydation III et $1 - x$ celle du chrome II. L'additivité des constantes de Curie permet d'écrire pour un composé donné :

$$C = xC_{Cr^{III}} + (1 - x)C_{Cr^{II}}$$

ou

$$C = C_{Cr^{II}} - x(C_{Cr^{II}} - C_{Cr^{III}})$$

il y a donc une relation linéaire entre le taux de substitution et la constante de Curie C . La Fig. 5 montre que le diagramme $C = f(x)$ se compose pratiquement de deux parties sensiblement linéaires correspondant aux deux domaines monophasés. Aux incertitudes de mesures près, il y a continuité entre ces droites de part et d'autre du domaine biphasé. Dans le domaine R (rutile simple), la variation n'est pas rigoureusement linéaire, ce qui peut être attribué à une légère contribution orbitale, différente pour les diverses phases obtenues. L'extrapolation de la variation de C dans le domaine trirutile T à $x = 0$ fournit pour Ta₂CrO₆ la valeur 2.92 ± 0.02 , qui correspond à un moment effectif expérimental de $4.83 \pm 0.04 \mu_B$: l'atome de chrome Cr^{II} est bien à l'état spin fort (t_{2g})³(e_g)¹. La valeur obtenue pour TaCrO₄, $C = 1.83$, soit un moment effectif de $3.83 \mu_B$, est très proche de la valeur

habituellement observée pour ce cation lorsqu'on ne considère que le seul moment de spin.

Les températures de Curie paraissent augmenter légèrement en valeur absolue lorsque Cr^{II} commence à se substituer à Cr^{III}. Dans le domaine rutile simple par contre leurs valeurs baissent progressivement. Ce fait semble être l'indice d'interactions qui, bien que faibles, passent par un maximum pour le terme $x = 0.5$, pour lequel les concentrations en Cr^{II} et Cr^{III} sont à peu près identiques.

Pour les oxydes trirutiles et pour eux seuls, une faible discontinuité est observée aux basses températures, en ce qui concerne les susceptibilités. Cette discontinuité de type antiferromagnétique n'est pas accompagnée d'un changement structural et paraît encore inexplicable. Des mesures ultérieures devraient permettre d'approfondir ce point particulier.

V. Conclusions

L'étude des solutions solides $(1 - x)\text{Ta}_2\text{CrO}_6 - x\text{TaCrO}_4$ montre la disparition progressive de la déformation macroscopique de type monoclinique caractérisant Ta₂CrO₆. Rappelons que dans le cas particulier du chrome Cr^{II} en site octaédrique, on sait que les orbitales $3d$, 5 fois dégénérées se scindent en deux groupes; l'un t_{2g} trois fois dégénéré (d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}), l'autre e_g deux fois dégénéré (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), les orbitales t_{2g} étant les plus stables à cause du champ électrostatique des coordinats. La déformation de l'octaèdre de coordinance provoque le rapprochement des oxygènes de l'axe z et éloigne ceux situés sur les axes x et y . Dans le groupe e_g , l'orbitale d_{z^2} est alors plus proche des oxygènes que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$; dans le groupe t_{2g} , d_{zx} , et d_{yz} sont plus proches des oxygènes que d_{xy} . L'énergie de $d_{x^2-y^2}$ est donc abaissée d'une valeur ϵ_1 par rapport à d_{z^2} et

TABLEAU IV

x	0	0.05	0.10	0.15	0.50	0.70	0.90	1.00
C	2.92	2.87	2.85	2.76	2.37	2.05	1.90	1.83
θ_c °K	-28	-36	-40	-42	-88	-76	-68	-60

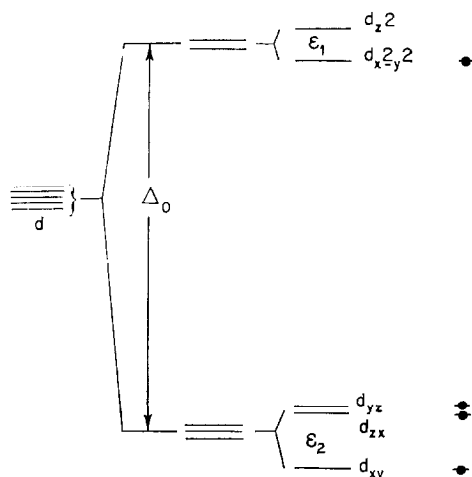


FIG. 5. Séparation des orbitales d pour Cr^{II} .

l'énergie de d_{xy} est abaissée d'une valeur ϵ_2 par rapport à d_{yz} et d_{zx} .

Comme l'énergie totale doit être conservée, dans le diagramme de séparation des niveaux, le niveau d_{z^2} est augmenté de $1/2\epsilon_1$, celui de $d_{x^2-y^2}$ abaissé de $1/2\epsilon_1$; de même le niveau de d_{xy} est abaissé de $2/3\epsilon_2$ et celui de d_{yz} et d_{zx} augmenté de $1/3\epsilon_2$. Il est certain que les valeurs Δ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 sont telles que: $\Delta_0 \gg \epsilon_1 \simeq \epsilon_2$.

Cette levée de dégénérescence des orbitales stabilise donc la structure octaédrique déformée. La configuration électronique probable est alors $(d_{xy})^1 (d_{zx})^1 (d_{yz})^1 (d_{x^2-y^2})^1$, confirmée par le moment à spin fort de Cr^{II} . Ces différences d'énergie entre orbitales sont annulées soit par l'élévation de la température, soit par effet de dilution. Dans le cas présent, c'est l'augmentation de la concentration en Cr^{III} qui diminue l'intensité des interactions entre atomes voisins dans la structure.

La déformation de l'octaèdre de coordination influe sur les autres octaèdres, la configuration stable de plus basse énergie étant celle où tous les octaèdres de la structure sont déformés. L'effet Jahn-Teller est alors coopératif et induit une déformation macroscopique. Ces interactions entre sites sont affaiblies par l'effet de dilution qui intervient lorsqu'on remplace Cr^{II} par Cr^{III} et l'effet coopératif disparaît, phénomène tout-à-fait comparable à celui qui existe dans le système $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ où le remplacement des ions Mn^{III}

par Fe^{III} entraîne la disparition de la déformation quadratique de la maille spinelle.

L'existence d'un domaine biphasé ne disparaissant pas même lorsqu'on effectue des recuits à plus haute température suivis de trempe, est un autre aspect du problème. On peut penser en effet qu'il y a relation de causalité entre l'effet Jahn-Teller coopératif et l'existence d'une maille de type Ta_2CrO_6 . Dans ces conditions Cr^{II} est stabilisé dans un site octaédrique déformé. Tant que la déformation est suffisante, l'existence de la maille trirutile est sauvegardée. Par effet de dilution, lors du remplacement du Cr^{II} par le Cr^{III} , l'effet inductif de déformation s'annule et les sites non déformés ne peuvent plus accueillir le chrome divalent tant que sa concentration est comprise entre 0.83 et 0.55. Au-delà de 0.55, la structure rutile peut de nouveau exister, mais l'ordre à grande distance a disparu.

Du point de vue magnétique, les propriétés à haute température vérifient de façon satisfaisante le remplacement progressif de Cr^{II} par Cr^{III} . La séparation des niveaux du fait du champ cristallin reste donc assez grande comme pour Ta_2CrO_6 par rapport à kT puisqu'il n'y a pas de variation de moment magnétique avec la température, tout au moins dans les domaines de température explorés. Il convient de rappeler qu'un problème demeure quant au comportement des phases du type trirutile présentant encore un effet Jahn-Teller aux basses températures. Nos hypothèses sur ce point concernant une transition soit structurale soit magnétique, doivent encore être confirmées.

Bibliographie

1. H. A. JAHN ET E. TELLER, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **161**, 220 (1937).
2. B. MASSON, *Amer. Mineral.* **32**, 426 (1947).
3. G. I. FINCH, A. P. B. SINHA, ET P. SINHA, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **242**, 28 (1957).
4. J. C. BERNIER ET P. MASSARD, *C.R. Acad. Sci. Ser. D.* **268**, 498 (1969).
5. P. MASSARD, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *Ann. Chim.* **6**, 41, (1971).
6. ÖPYCK ET PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 425 (1957).
7. PEACOCK ET EDWARDS, *J. Chem. Soc.* 4126 (1959).
8. G. KELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **3**, 8, 218 (1962).
9. J. C. BERNIER, thèse, Paris, 1965.