

Sur de Nouveaux Bronzes Oxygénés de Formule Na_xCoO_2 ($x \leq 1$). Le Système Cobalt-Oxygène-Sodium

CLAUDE FOUASSIER, GUY MATEJKA, JEAN-MAURICE REAU, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de BORDEAUX I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33-TALENCE, France

Received June 2, 1972

An investigation of the sodium-cobalt-oxygen system allows the isolation of four new bronze type phases with the formula Na_xCoO_2 ($x \leq 1$). The structure consists of sheets of octahedra $(\text{CoO}_2)_n$ between which are inserted the sodium ions. Their structures differ from one another by the stacking sequence of the oxygen layers, and by the distortions introduced as a result of the ordering of vacancies among the sodium layers. For phases containing high sodium content, the coordination of the sodium is octahedral; for phases containing smaller amounts of sodium, the coordination becomes trigonal-prismatic.

De nombreux travaux ont été consacrés aux bronzes oxygénés comportant un élément V A ou VI A à un degré d'oxydation élevé. L'apport de Roland Ward a été particulièrement important en ce domaine. Peu d'études en revanche avaient porté jusqu'à une date récente sur les phases A_xMO_2 ($x < 1$), résultant de l'insertion d'éléments alcalins A dans les oxydes MO_2 . Seuls les bronzes de titane A_xTiO_2 ($x \leq 0.25$) avaient fait l'objet d'une étude approfondie de la part de Andersson et Wadsley (1, 2).

Nous avons décrit récemment (3) l'évolution structurale résultant de l'insertion de sodium dans le réseau de MnO_2 : les files d'octaèdres, parallèles à l'axe c de la maille rutile, se groupent par deux ou par trois dans des phases correspondant à $x = 0.20, 0.40$ et 0.44 , en mettant en commun leurs arêtes afin de former des tunnels de section croissante avec x dans lesquels s'insèrent les cations alcalins. Les phases plus riches en sodium, c'est à dire $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$ et les deux variétés de NaMnO_2 , comportent des couches d'octaèdres MnO_6 entre lesquelles s'intercalent les ions sodium. Les couches $(\text{MnO}_2)_n$ sont de même nature (aux distorsions de Jahn-Teller près) dans les phases $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_2$ et $\text{NaMnO}_2 \alpha$ dont les structures diffèrent essentiellement par la coordinence du sodium: prismatique dans le premier cas, octaédrique dans le second. Dans la

variété de haute température β les octaèdres MnO_6 mettent en commun 4 arêtes au lieu de 6; cet arrangement permet aux 4 liaisons courtes d'être perpendiculaires aux deux longues.

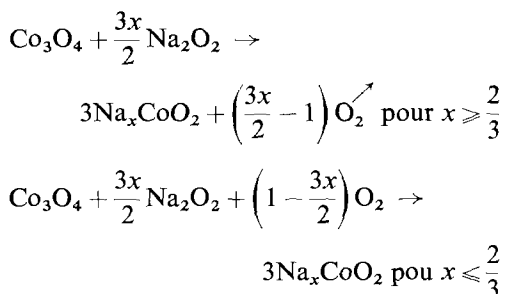
Simultanément, étudiant le système $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, Li, Reid et Saunders (4) obtenaient successivement pour x croissant une phase isotype du bronze $\text{Na}_{0.20}\text{TiO}_2$ ($0.17 \leq x \leq 0.25$) puis pour $0.375 < x < 0.45$ et $x = 0.50$ deux phases comportant des files d'octaèdres de type rutile accolées par deux, analogues à celles observées dans les phases $\text{Na}_{0.20}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.40}\text{MnO}_2$ et $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, mais agencées différemment, et enfin à partir de $x = 0.72$ une phase à structure $\text{NaFeO}_2 \alpha$, les lacunes en sodium étant compensées par la substitution d'un nombre égal d'ions Fe^{3+} par des ions Ti^{4+} au sein des feuillettes $(\text{FeO}_2)_n$. Lors de notre étude des phases Na_xMnO_2 , nous n'avions pas observé la formation de lacunes de sodium dans le réseau de $\text{NaMnO}_2 \alpha$ dont la structure dérive de celle de $\text{NaFeO}_2 \alpha$; ce résultat s'explique certainement par la difficulté d'introduire le manganèse +IV, nécessaire pour rétablir l'équilibre des charges, dans les sites fortement déformés du manganèse +III.

Il était intéressant d'étendre l'étude des systèmes Na_xMO_2 à un élément de transition appartenant à la seconde moitié de la série 3d, la

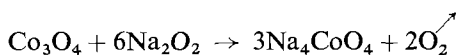
taille plus faible des ions M^{n+} et le caractère plus polarisant qui en découle permettant d'envisager des changements notables dans l'évolution structurale. Nous décrirons ici les résultats obtenus pour le cobalt.

Si l'on excepte un oxyde ternaire du cobalt +II de formule Na_4CoO_3 isolé par Woltersdorf (5), les seules phases signalées dans le système cobalt-oxygène-sodium avaient été préparées par Dodero (6) par oxydation anodique du cobalt dans la soude fondue: les plaquettes noires, de forme hexagonale, obtenues par ce procédé, auxquelles Dodero attribua la composition NaCoO_2 , cristallisent dans des systèmes différents suivant qu'elles sont préparées au-dessus ou au-dessous de 710°C .

Nous avons effectué l'étude du système cobalt-oxygène-sodium sous pression d'oxygène d'un bar. Les réactions débutent au voisinage de 300°C . A 500°C quatre phases oxygénées ternaires peuvent être isolées. Les dosages permettent d'attribuer à trois d'entre elles la formule Na_xCoO_2 avec respectivement $1 \geq x \geq 0,90$, $x = 0,75$ et $0,60 \geq x \geq 0,55$. Dans ce qui suit nous les appellerons α , α' et β . Les réactions de préparation s'écrivent:



La quatrième phase est un cobaltate (IV) de formule Na_4CoO_4 :



L'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions sont rassemblés au Tableau I.

A 650°C une nouvelle phase γ , correspondant à un rapport atomique $n = \text{Na}/\text{Co} = 0,74$ s'intercale entre les phases α' et β . Son domaine d'existence s'élargit progressivement avec la température vers les faibles teneurs en sodium pour recouvrir entièrement à 750°C celui de la phase β , qui a alors disparu. Les dosages montrent que cette phase a une teneur en oxygène supérieure à la composition Na_xCoO_2 . La phase β ne constitue donc qu'une étape dans l'oxydation du

TABLEAU I

$n = \text{Na}/\text{Co}$	
$n < 0,55$	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$
$0,55 \leq n \leq 0,60$	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \beta$
$0,60 < n < 0,75$	$\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2 + \text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$
$n = 0,75$	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \alpha'$
$0,75 < n < 0,90$	$\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2 + \text{Na}_{0,90}\text{CoO}_2$
$0,90 \leq n \leq 1$	$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \alpha$
$1 < n < 4$	$\text{NaCoO}_2 + \text{Na}_4\text{CoO}_4$
$n = 4$	Na_4CoO_4
$n > 4$	$\text{Na}_4\text{CoO}_4 + \text{Na}_2\text{O}$

cobalt. Elle ne figure donc pas dans le diagramme d'équilibre de la Fig. 1. L'excès d'oxygène que comporte la phase γ vis-à-vis de la composition Na_xCoO_2 dépend de la température: pour la limite supérieure du rapport Na/Co $n = 0,74$, qui présente les plus larges écarts de composition, il passe de 0,08 atome d'oxygène par atome de cobalt à 800°C à 0,13 à 500°C ($\text{Na}_{0,74}\text{CoO}_{2,08}$ et $\text{Na}_{0,74}\text{CoO}_{2,13}$). Traitée sous pression réduite la phase γ s'appauvrit jusqu'à la composition Na_xCoO_2 sans changement de structure.

La Fig. 2 donne les domaines des diverses phases obtenues après traitement soit à 500° , soit à 750°C . L'étude du système cobalt-oxygène-sodium par synthèse directe à partir de mélanges des oxydes CoO , Co_3O_4 , Na_2O ou Na_2O_2 n'a permis de mettre en évidence dans le domaine de composition accessible par cette méthode de préparation aucune autre phase comportant du cobalt à un degré d'oxydation supérieur à +3. Il n'a pas été possible en particulier de mettre en évidence un cobaltate (V) homologue de celui du potassium K_3CoO_4 préparé par Brendel

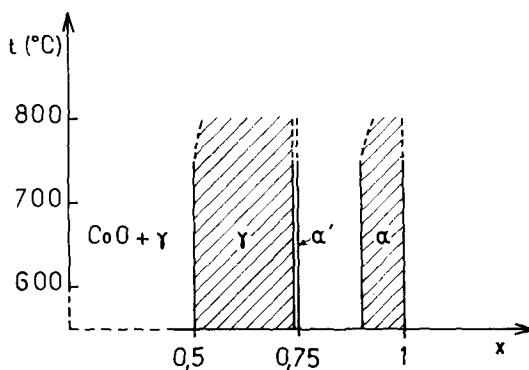


FIG. 1. Diagramme cobalt-oxygène-sodium sous pression d'oxygène d'un bar.

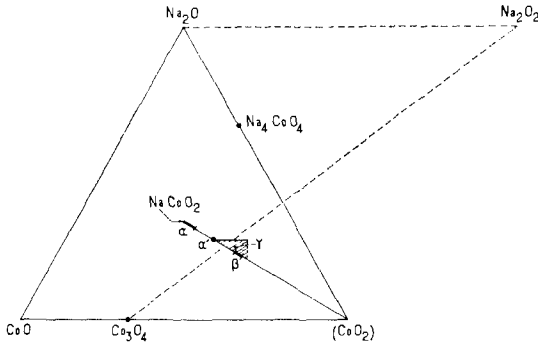


FIG. 2. Phases obtenues après traitement sous pression d'oxygène d'un bar à 500, puis 750°C.

et Klemm (7) ou de phases Na_3MO_4 que nous avons obtenues pour $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ (8). L'étude était cependant limitée par la volatilité de Na_2O au-dessus de 750°C.

L'action de Na_2O sur l'oxyde NaCoO_2 conduit à de nouvelles phases qui ne seront pas décrites ici.

Le spectre Debye-Scherrer du cobaltate Na_4CoO_4 est donné au Tableau II. La grande

TABLEAU II
 Na_4CoO_4

d_{obs} (Å)	I/I_{obs}	d_{obs} (Å)	I/I_{obs}
8.10	5	2.102	20
6.63	5	2.074	5
5.27	15	2.032	15
4.99	50	1.991	15
4.52	50	1.931	10
4.33	40	1.903	5
4.06	5	1.886	10
3.86	20	1.848	5
3.72	5	1.810	10
3.57	25	1.720	10
3.30	10	1.698	15
3.16	15	1.668	20
3.10	10	1.653	40
2.840	5	1.633	20
2.745	20	1.610	30
2.652	100	1.596	30
2.470	20	1.582	25
2.401	5	1.536	10
2.347	100	1.514	5
2.299	5	1.499	5
2.269	5	1.474	10
2.228	70	1.462	10
2.172	30	1.409	25

analogie qu'il présente avec celui du silicate Na_4SiO_4 (9) permet de conclure à leur isotypie.

Étude Structurale des Phases Na_xCoO_2 ($x < 1$)

Phase Na_xCoO_2 α ($0.90 \leq x \leq 1$)

La phase α cristallise dans le système rhomboédrique. Les distances réticulaires, rassemblées au Tableau III, ne présentent pas de variations décelables avec la teneur en sodium. Les paramètres de la maille multiple hexagonale sont les suivants:

$$a = 2.880 \pm 0.003 \text{ \AA}; \quad c = 15.58 \pm 0.05 \text{ \AA}.$$

Le spectre est caractéristique de la structure NaFeO_2 α . Les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à l'axe ternaire de succession ABCABC. Les atomes de sodium et de cobalt se disposent alternativement dans les sites octaédriques.

Phase $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ α'

Toutes les raies intenses de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ (Tableau IV) s'indexent dans le système monoclinique avec les paramètres:

$$a = 4.890 \pm 0.005 \text{ \AA}, \quad b = 2.866 \pm 0.003 \text{ \AA}, \\ c = 5.770 \pm 0.005 \text{ \AA}, \quad \beta = 111^\circ.28.$$

TABLEAU III
 Na_xCoO_2 ($x = 1$)

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_{obs}
0 0 3	5.19	5.19	65
0 0 6	2.591	2.597	27
1 0 1	2.465	2.464	20
0 1 2	2.375	2.377	34
1 0 4	2.098	2.101	100
0 1 5	1.943	1.948	5
1 0 7	1.660	1.661	13
0 1 8	1.535	1.535	34
1 1 0	1.441	1.441	34
1 1 3	1.388	1.387	17
1 0 10	1.323	1.322	20
0 0 12	1.299	1.299	13
1 1 6	1.261	1.260	20
0 2 1	1.245	1.244	8
2 0 2	1.232	1.232	20
0 1 11			
0 2 4	1.193	1.188	30
0 2 7	1.0905	1.0885	10
2 0 8	1.052	1.051	27
0 0 15	1.040	1.039	5
0 1 14	1.019	1.017	27

TABLEAU IV
 $\text{Na}_x\text{CoO}_2\alpha' (x = 0.75)$

hkl	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_{0\text{obs}}$
001	5.39	5.38	100
	2.951	surst	8
002	2.680	2.688	30
110	2.428	2.426	42
11 $\bar{1}$	2.392	2.391	42
200	2.270	2.278	8
20 $\bar{2}$	2.176	2.169	65
111	2.064	2.066	100
	1.971	surst	15
201	1.856	1.868	8
20 $\bar{3}$	1.756	1.751	20
112	1.641	1.649	30
11 $\bar{3}$	1.597	1.596	35
	1.532	surst	8
202	1.500	1.491	<5
020	1.433	1.433	40
31 $\bar{1}$	1.411	1.413	40
31 $\bar{2}$	1.394	1.392	25
021	1.385	1.385	8

Les intensités sont très voisines de celles observées dans les spectres des variétés monocliniques de NaMnO_2 et NaNiO_2 et permettent de conclure à une distorsion de même nature d'un empilement de type $\text{NaFeO}_2\alpha$ ($d_{\text{exp}} = 4.73$, $d_{\text{calc}} = 4.77$). La Fig. 3 décrit la relation entre la maille monoclinique et les mailles rhomboédrique ou hexagonale de la structure $\text{NaFeO}_2\alpha$. La matrice de transformation permettant de relier l'indexation dans le système monoclinique à celle relative au système hexagonal est la suivante :

$$\begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 3 \end{vmatrix}$$

Cette distorsion ne peut évidemment pas être imputée à l'effet Jahn-Teller comme dans le cas du manganèse ou du nickel. Elle est très certainement due à l'existence d'un ordre entre sodiums et lacunes ou peut-être cobalts +III et +IV, ordre que traduit la présence de quelques raies de surstructure. La déformation des plans hexagonaux est d'ailleurs beaucoup plus faible : le rapport a/b s'écarte très peu de la valeur $\sqrt{3}$:

	$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$	$\text{NaMnO}_2\alpha$	$\text{NaNiO}_2\alpha$
a/b	1.70	1.97	1.86

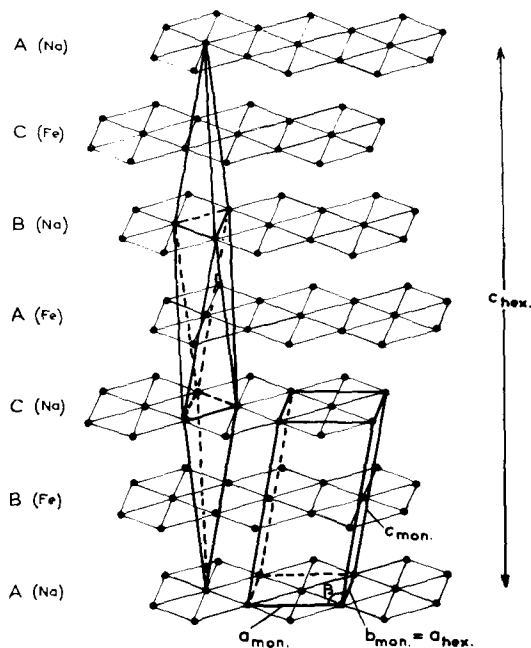


FIG. 3. Relations entre les mailles rhomboédrique, monoclinique et hexagonale dans les structures de type $\text{NaFeO}_2\alpha$.

Notons que les mailles des sulfures $M'_x\text{MS}_2$ présentent également pour $x = 0.75$ une distorsion monoclinique lorsque l'élément d'insertion M' est un élément de transition divalent (10, 11).

Phase $\text{Na}_x\text{CoO}_2\beta (0.55 \leq x \leq 0.60)$

Le spectre de la phase β s'indexe dans le système orthorhombique (Tableau V) avec les paramètres :

$$a = 2.831 \pm 0.003 \text{ Å}, \quad b = 4.839 \pm 0.005 \text{ Å}, \\ c = 16.53 \pm 0.05 \text{ Å}$$

La valeur du rapport b/a , très voisine de $\sqrt{3}$, implique une symétrie pseudohexagonale. Si l'on ne tenait pas compte des raies de très faible intensité qui traduisent cette distorsion, le spectre pourrait effectivement être indexé dans le système hexagonal avec les extinctions caractéristiques du système rhomboédrique. Le paramètre c , du même ordre de grandeur que celui de la phase α , indique que le nombre de couches oxygénées par maille, c'est-à-dire 6, est conservé, mais une variation sensible de l'intensité des raies traduit une modification de l'empilement. Il était légitime de penser que le changement de structure observé était similaire à celui que comportent les phases Na_xTiS_2 : la création de lacunes dans le

TABLEAU V
 $\text{Na}_x\text{CoO}_2\beta$ ($x = 0.60$)

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$I/I_{0\text{obs}}$
0 0 3	5.51	5.51	100
0 0 6	2.743	2.754	38
1 1 1	2.418	2.417	39
0 2 1		2.394	
1 1 2	2.341	2.343	65
0 2 2		2.322	
1 1 4	2.100	2.103	10
0 2 4		2.088	
1 1 5	1.967	1.965	5
0 2 5	1.956	1.952	73
1 1 7	1.697	1.698	25
0 2 7	1.689	1.690	<5
1 1 8	1.578	1.578	<5
0 2 8	1.568	1.571	22
2 0 0	1.423	1.416	<5
1 3 0	1.410	1.401	43

réseau de NaTiS_2 (isotype de NaCoO_2) conduit pour $0.72 \geq x \geq 0.38$ à une phase caractérisée par un empilement AABCC des couches anioniques. L'élément de transition, disposé entre deux couches dont les projections sur le plan hexagonal diffèrent, possède encore une coordination octaédrique, tandis que le sodium qui s'insère entre deux couches qui se superposent occupe le centre de prismes à base triangulaire (12). Un calcul de facteurs de structures a permis de vérifier que $\text{Na}_x\text{CoO}_2\beta$ était bien caractérisé par un tel empilement. Le calcul a été effectué en utilisant le groupe d'espace $R3m$ de la maille pseudo-hexagonale. Il conduit à un coefficient de reliabilité $R = 0.10$ pour les positions atomiques suivantes:

	x	y	z
Co	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.836
O _I	0.000	0.000	0.382
O _{II}	0.000	0.000	0.618

La valeur de R obtenue dans l'hypothèse d'un empilement de type $\text{NaFeO}_2\alpha$ s'élève en revanche à 0.40.

La distorsion orthorhombique doit encore être attribuée à un ordre dans les plans cationiques. Quelques raies diffuses de surstructure peuvent d'ailleurs effectivement être observées. On peut comme précédemment noter que dans les sulfures $\text{M}'_x\text{MS}_2$ où M' est un élément de transition divalent la répartition ordonnée des lacunes entraîne une distorsion au voisinage de $x = 0.50$.

Phase $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2\gamma$ ($x < 1, y \leq 1$ avec $0.55 \leq x/y \leq 0.74$)

Le spectre de la phase γ s'indexe dans le système hexagonal (Tableau VI) avec un paramètre a très voisin de celui observé pour la phase β , mais un paramètre c sensiblement égal aux deux tiers impliquant une réduction du nombre de couches oxygénées par maille de 6 à 4.

Les mesures de densité montrent que les écarts à la composition Na_xCoO_2 résultent de la formation de lacunes au sein des couches de cobalt:

Pour $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ par exemple:

$$d_{\text{exp}} = 4.56 \quad d_{\text{calc}} = 4.61.$$

Les deux sous-réseaux cationiques sont donc lacunaires. Si comme dans le cas des phases α et β , la variation du taux en sodium ne modifie pratiquement pas les paramètres, en revanche la formation de lacunes de cobalt entraîne un très net accroissement du paramètre c :

$\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$
$a = 2.833 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$a = 2.833 \pm 0.003 \text{ \AA}$
$c = 10.82 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$c = 10.88 \pm 0.03 \text{ \AA}$

Nous avons également obtenu avec le manganèse un oxyde de formule $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x < 1$,

TABLEAU VI
 $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2\gamma$ ($x = 0.72, y = 0.96$)

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$I/I_{0\text{obs}}$
0 0 2	5.45	5.44	100
0 0 4	2.712	2.721	27
1 0 0	2.450	2.453	33
1 0 2	2.235	2.237	100
1 0 3	2.029	2.032	33
1 0 4	1.820	1.822	93
1 0 6	1.457	1.459	50
1 1 0	1.416	1.416	40
1 1 2	1.369	1.371	17
0 0 8	1.358	1.361	3
1 1 4	1.257	1.257	12
2 0 0	1.228	1.227	3
2 0 2	1.197	1.197	10
1 0 8	1.189	1.190	10
2 0 3	1.162	1.162	<3
2 0 4	1.119	1.118	15
0 0 10	1.086	1.089	<3
1 0 9		1.085	
2 0 6	1.0168	1.0162	16
1 0 10	0.9943	0.9950	8
1 1 8	0.9812	0.9813	20

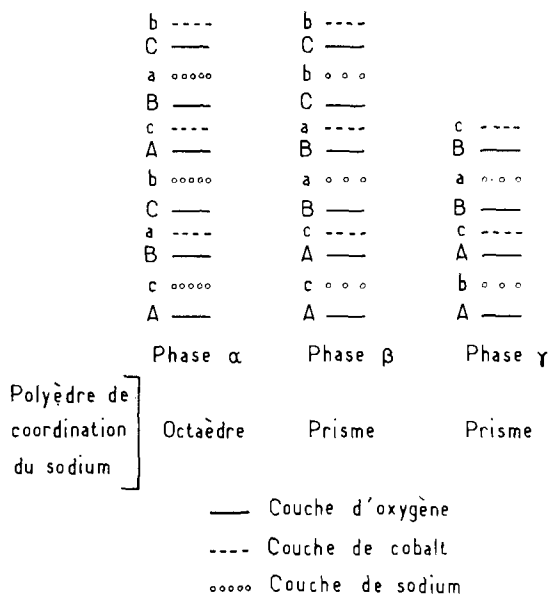


FIG. 4. Nature des empilements présentés par les phases Na_xCoO_2 .

$y < 1$ avec $x/y = 0.70$) qui pour $y < 0.97$ cristallisait dans le système hexagonal. L'analogie de son spectre avec celui de la phase $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ne laisse aucun doute quant à leur isotypie. La structure est caractérisée par un empilement AABB des oxygènes. Comme dans la phase β , le cobalt se dispose entre les couches dont les projections diffèrent, le sodium entre celles dont les projections se superposent.

Discussion

Cette étude a montré que les structures à couches qui caractérisent les sulfures A_xMS_2 ($x \leq 1$) s'observent également chez les oxydes, tout au moins pour $x > 0.50$. Toutes les phases obtenues comportent des feuillets d'octaèdres $(\text{CoO}_2)_n$ entre lesquels s'insèrent les ions sodium. Trois types d'empilement, rassemblés à la Fig. 4, ont été mis en évidence. Dans le premier qui caractérise les phases à faible taux en lacunes, le sodium comporte une coordinence octaédrique. Dans les deux autres, qui ne diffèrent que par la périodicité des feuillets $(\text{CoO}_2)_n$, le sodium comporte une coordinence prismatique. Tandis qu'un modèle ionique indique une stabilité plus élevée pour la coordinence octaédrique, la théorie des orbitales moléculaires montre que

pour les éléments d^0 , d^1 et d^2 , la coordinence prismatique est la plus favorable (13), ce qui explique que cet environnement soit fréquent dans les réseaux de sulfures. Contrairement à ce qui était admis, cette étude montre qu'il peut également caractériser le sodium dans les oxydes lorsque l'accroissement de la distance sodium-oxygène réduit la contribution des forces de Coulomb à l'énergie de réseau.

L'existence d'un ordre au sein des couches de sodium, mis en évidence pour les phases α' et β , distingue les phases Na_xCoO_2 de leurs homologues soufrées Na_xMS_2 . Les interactions entre sodiums sont évidemment plus intenses dans le cas des oxydes, les distances intercationiques étant beaucoup plus faibles (2.8 Å environ au lieu de 3.5 Å).

La distance entre feuillets oxygénés s'accroît lorsque x diminue: le paramètre c de la phase β est supérieur de 1 Å environ à celui de la phase α . Cette plus grande autonomie des feuillets résulte à la fois de l'apparition de lacunes dans les couches de sodium intercalaires et du passage du cobalt +III au degré d'oxydation +IV.

Bibliographie

1. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **15**, 201 (1962).
2. A. D. WADSLEY ET S. ANDERSSON, *Nature (London)* **192**, 551 (1961).
3. J. P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971).
4. C. LI, A. F. REID, ET S. SAUNDERS, *J. Solid State Chem.* **3**, 614 (1971).
5. G. WOLTERS DORF, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **252**, 126 (1943).
6. M. DODERO ET J. DEPORTES, *C.R. Acad. Sci.* **242**, 2939 (1956).
7. C. BRENDEL ET W. KLEMM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320**, 59 (1963).
8. G. LE FLEM, R. OLAZCUAGA, J. P. PARANT, J. M. REAU, ET C. FOUASSIER, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 1358 (1971).
9. K. KAUTZ, G. MÜLLER, ET W. SCHNEIDER, *Glastech. Ber.* **43**, 377 (1970).
10. M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. et Cristallogr.* **90**, 592 (1967).
11. M. DANOT ET J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 998 (1970).
12. J. ROUXEL, M. DANOT, ET J. BICHON, *Bull. Soc. Chim. F.* **11**, 3930 (1971).
13. R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).