

Etude par RMN de la localisation du proton dans $H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 (s_H)$

J. SENEGAS, G. LE POLLES, ET I. BUSSEREAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France

R. OLAZCUAGA*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France

ET G. LE FLEM ET P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France

Received December 4, 1989; in revised form March 19, 1990

Une étude par RMN du proton dans le phosphate de type Nasicon $H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 (s_H)$ a été réalisée entre 280 et 550 K. La comparaison entre les valeurs du second moment expérimental et celles calculées pour diverses distributions du proton montre que celui-ci occupe uniquement des sites de type M_1 . L'énergie d'activation due à la mobilité des hydrogènes, déduite de l'évolution thermique du signal RMN, est faible: 0,12 eV. Elle traduit la rotation du groupement hydroxyl formé autour des liaisons phosphore-oxygène. Ces résultats sont discutés dans le contexte de l'évolution structurale des phosphates de type Nasicon. © 1990 Academic Press, Inc.

A NMR investigation of the proton in the Nasicon-type phosphate $H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 (s_H)$ has been carried out between 280 and 550 K. Comparison of the experimental second moment with those calculated for various proton distributions allows the authors to localize it in the M_1 site. The activation energy of the H^+ motion deduced from the thermal behavior of the NMR signal is rather low: 0,12 eV. It is related to the rotation of the hydroxyl group around the P-O bonds. The results are discussed in the scope of the structural evolution of the Nasicon-type phosphates. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Les phosphates de cuivre de structure Nasicon sont des matériaux attractifs dans des domaines très variés de la chimie du Solide: intercalation, luminescence, activité

catalytique. La diversité des propriétés repose largement sur la souplesse des compositions envisagées mais aussi des modes d'élaboration. C'est ainsi que la distribution des ions Cu^{2+} dans les sites M_1 et M_2 du squelette $Zr_2(PO_4)_3$ de $Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ apparaît très dépendante du mode de préparation: deux variétés allotropiques appelées s

* To whom correspondence should be addressed.

ou g se forment selon qu'elles ont été obtenues par synthèse à haute température ou par voie sol-gel (1, 2).

L'hydrogénation ménagée de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s ou g) mène à un nouvel hydrogénophosphate $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ qui possède également deux formes allotropiques (s_{H} et g_{H}) (3). Ces composés du cuivre monovalent peuvent apparaître dans la catalyse de réactions de déshydrogénation et présentent une luminescence très intense du cuivre(I) (4, 5).

C'est dans ce contexte que nous décrivons ici une étude par RMN de $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s_{H}) dont le but était de localiser le proton que nous pouvions supposer a priori lié à des atomes d'oxygène appartenant à des groupements phosphate.

Rappels structuraux

$\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s_{H}) cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres

$$a_m = 15,38(4) \text{ \AA}, \quad b_m = 8,84(2) \text{ \AA}, \\ c_m = 9,06(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 123,18(2)^\circ.$$

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont

$$a_{\text{H}} = 8,84(2) \text{ \AA}, \quad c_{\text{H}} = 22,75(5) \text{ \AA}.$$

La structure, représentée sous une forme idéalisée à la figure 1, peut être décrite comme étant formée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres ZrO_6 liés par les sommets. Tous les

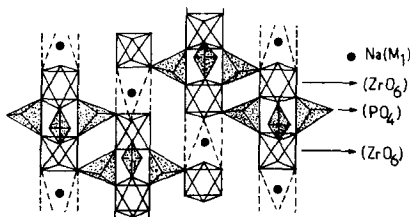


FIG. 1. Enchaînement des octaèdres ZrO_6 et des tétraèdres PO_4 dans le réseau de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

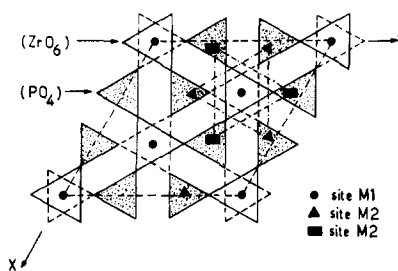


FIG. 2. Projection partielle de la structure Nasicon sur le plan x o y montrant la disposition des sites M_1 et M_2 .

oxygènes appartiennent simultanément aux groupements PO_4 et ZrO_6 . Il s'agit d'une déformation du phosphate $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$) dont la structure a été déterminée par Hagman et Kierkegaard (6).

Le squelette tridimensionnel de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ possède deux sites M_1 et M_2 susceptibles d'être occupés par l'ion sodium. Les sites M_1 sont des octaèdres oxygénés partageant des faces communes avec deux octaèdres ZrO_6 voisins (Fig. 1). Chaque site M_1 est entouré octaédriquement par six sites M_2 (Fig. 2). Dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ le sodium se trouve uniquement en site M_1 .

Pour $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s_{H}) la valeur élevée du paramètre c implique une répartition des ions Cu^+ à la fois en site M_1 et en site M_2 , leurs proportions étant difficiles à déterminer et dépendant naturellement de l'histoire thermique de l'échantillon (3). Ce dernier point sera analysé lors de la discussion. De ce fait les protons peuvent se placer à proximité des oxygènes:

- dans les sites M_1 ou M_2 vacants,
- dans les autres sites lacunaires de la structure,
- dans éventuellement plusieurs de ces sites selon une répartition statistique ou non.

L'étude par RMN du proton devait nous permettre de localiser les hydrogènes dans $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s_{H}). Les calculs de second moment envisagés n'exigent que la

connaissance des distances entre les divers sites possibles pour le proton. Celles-ci varient peu lorsque le squelette $Zr_2(PO_4)_3$ est distordu. Dans ces conditions les positions atomiques choisies pour le phosphore, le zirconium et l'oxygène étaient celles de Hagman et Kierkegaard (6).

Experimentation RMN

Les mesures ont été réalisées entre 280 et 500 K à l'aide d'un spectromètre à onde continue utilisant la technique des bobines croisées. Le champ magnétique Zeeman de 17,8 kG est fourni par un électroaimant Drush. La stabilité et le balayage sont contrôlés par une sonde à effet Hall. La fréquence de Larmor du proton vaut 76,1 MHz. Un système de détection synchrone fournit la dérivée du signal d'absorption. Le champ de modulation utilisé vaut $H_m = 0,9$ G. Dans $H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 (s_H)$, qui est diamagnétique, la largeur de raie du proton ($I = \frac{1}{2}$) est uniquement liée aux interactions dipolaires qu'il subit, donc à son environnement, qui donne naissance à chaque site hydrogéné à un champ local moyen H_L . Si les atomes d'hydrogène sont animés de mouvements les interactions sont moyennées et la valeur H_L du champ diminue. Ainsi lorsque la température augmente la raie s'affine-telle.

Le second moment expérimental $m_{2 \text{ exp.}}$ de la raie de résonance du proton est défini par la relation

$$m_{2 \text{ exp.}} = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^3 f(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} h f(h) dh},$$

où $h = H - H_0$, $f(h)$ est la courbe dérivée de la courbe d'absorption, et H_0 le champ correspondant au centre de gravité de la raie d'absorption. Un terme correctif ($H^2 m$)/4 doit être enlevé à $m_{2 \text{ exp.}}$ pour tenir compte du champ de modulation. Le second moment expérimental à 283 K (réseau rigide)

des atomes d'hydrogène), corrigé du facteur de modulation, prend la valeur $1,15 \pm 0,10$ G².

Données théoriques

La méthode utilisée est extrêmement simple dans son principe. Elle consiste à comparer le second moment expérimental ($1,15 \pm 0,10$ G²) en réseau rigide (au sens de la RMN) aux seconds moments théoriques ($m_{2 \text{ théor.}}$) calculés pour plusieurs hypothèses d'occupation de sites par les hydrogènes. Ces dernières sont déterminées à partir des données structurales de la maille hexagonale équivalente (6). L'expression de Van Vleck du second moment théorique est modifiée pour tenir compte éventuellement de l'occupation partielle de certains sites cristallographiques (7):

$$m_{2 \text{ théor.}} = \frac{3}{5} \gamma_H^2 \hbar^2 I(I+1) N_i^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1}^N \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum \gamma_S^2 S(S+1) \sum_{i,k=1} \alpha_i \alpha_k r_{ik}^{-6}.$$

Dans cette expression I , S , \hbar , N , $r_{i,j,k}$ ont leur signification habituelle:

— $\alpha_{i,j,k}$ sont les taux d'occupation des sites i, j, k (le taux d'occupation de l'hydrogène correspond à 1/6 des 36 positions équivalentes).

— γ_H est le rapport gyromagnétique du noyau de spin I, γ_S celui d'un noyau de spin S. Compte tenu des concentrations des atomes présents, des rapports gyromagnétiques et des taux isotopiques des noyaux résonants (¹H, ⁶³Cu, ⁶⁵C, ⁹¹Zr, ³¹P, ¹⁷O) seules ont été prises en compte les interactions H-H et P-H. Des tests ont été effectués en introduisant les interactions Zr-H et Cu-H. Quelles que soient les positions cristallographiques raisonnables du cuivre et du zirconium retenues, les distances Cu-H et Zr-H sont trop longues pour que les interactions dipolaires correspondantes

apportent une contribution appréciable au second moment.

L'hydrogène fixé aux groupements phosphate ou zirconate est toujours lié à un atome d'oxygène. La longueur approximative de la liaison O–H (1 Å) et l'angle \widehat{POH} ($115,9^\circ$) sont les valeurs moyennes relevées pour l'acide phosphorique H_3PO_4 (8, 9). Pour apprécier l'influence de ces paramètres, qui sont sensibles par exemple aux liaisons hydrogène, sur les seconds moments, les calculs ont été néanmoins effectués en faisant varier les longueurs de liaisons et les angles de $\pm 5\%$. Les valeurs obtenues pour les seconds moments théoriques sont rassemblées au tableau II.

Plusieurs possibilités de sites protonés ont été envisagées:

(1) L'hydrogène se place dans la lacune existant dans les files le long de l'axe \bar{c} et délimitée par les groupements PO_4 . Il est lié à l'oxygène O_1 (Fig. 3). Cette position est appelée H_1 .

(2) L'hydrogène se situe dans un site M_1 laissé vacant par le cuivre. Il est lié à l'oxygène O_2 et noté H_2 .

(3) L'hydrogène se situe au sein d'un site M_2 entre deux tétraèdres PO_4 . Il est lié à l'oxygène O_1 et noté H_3 . Les positions atomiques déterminées pour H_1 , H_2 et H_3 , ainsi

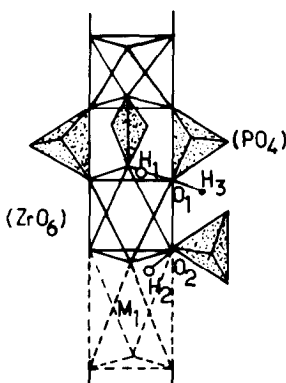


FIG. 3. Positions possibles pour H dans $H_{0,5}Cu_{1,5}Zr_2(PO_4)_3$ (sH): H_1 , H_2 , H_3 .

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES DES POSITIONS POSSIBLES POUR L'HYDROGÈNE, LE PHOSPHORE, LE CUIVRE ET LE ZIRCONIUM

Atome	x	y	z
H_1	0,067	-0,031	0,202
H_2	0,1345	0,117	-0,951
H_3	0,291	0,291	0,750
P	0,291	0	0,250
Cu	0	0	0
Zr	0	0	0,146

que celles du phosphore, du cuivre et du zirconium sont portées tableau I.

Un calcul des distances interatomiques entre hydrogènes occupant ces positions permet d'écarter d'emblée certaines hypothèses d'occupation simultanée de plusieurs sites. Les distances H–H inférieures à 1,4 Å conduisent en effet à des valeurs de m_2 théor. beaucoup trop élevées si on les prend en compte dans les interactions de type

$$H_1-H_1 (m_2 \text{ théor.} = 7,32 \text{ G}^2),$$

$$H_2-H_1 (m_2 \text{ théor.} = 1,89 \text{ G}^2)$$

$$H_3-H_3 (m_2 \text{ théor.} = 4,25 \text{ G}^2) \text{ ou}$$

$$H_1-H_3 (m_2 \text{ théor.} = 3,27 \text{ G}^2).$$

Le tableau II donne les résultats des calculs de second moment théorique dans tous les autres cas. Lorsque plusieurs types de sites sont simultanément occupés, nous avons supposé en première approximation une équipartition des hydrogènes entre ces sites.

Avec cette restriction l'hypothèse d'une occupation du site cristallographique M_1 (position H_2) conduit pour un second moment théorique m_2 théor. = $(0,99 \pm 0,2 \text{ G}^2)$ au meilleur accord avec la valeur expérimentale m_2 exp. = $1,15 \pm 0,1 \text{ G}^2$. Cette hypothèse est corroborée par la valeur du paramètre c_H ($22,75 \text{ Å}$) sensible aux taux d'occupation du site M_1 . Elle correspond même à une

TABLEAU II

VALEURS DU SECOND MOMENT THÉORIQUE (m_2 théor.) EN FONCTION DES POSITIONS ENVISAGÉES POUR L'HYDROGÈNE DANS $H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ (s_H)

Atomes en interaction	Distance minimale considérée (Å)	m_2 théor. ($\pm 0,2 G^2$)
H ₁ -H ₁	$d > 1,4$	0,56
H ₂ -H ₁	1,4	0,58
H ₂ -H ₂	—	0,99
H ₃ -H ₃	1,4	0,62
H ₁ -H ₃	1,4	0,60
H ₂ -H ₃	—	0,81
H ₁ -H ₂ -H ₃ (distribution statistique)	1,4	0,66

interpolation linéaire entre les valeurs de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ ($c_H = 22,15(5) \text{ \AA}$) et de $HZr_2(PO_4)_3$ ($c_H = 23,23(5) \text{ \AA}$) (10, 11).

Diffusion protonique

Une étude thermique de l'évolution du spectre RMN de l'hydrogène laisse apparaître un affinement de la raie à température croissante entre 330 et 500 K. La largeur résiduelle observée (0,9 G) trouve son origine dans le champ de modulation utilisé ainsi que dans des phénomènes de saturation du signal. La variation de la largeur pic à pic avec T^{-1} est portée à la figure 4.

On note la présence d'un palier thermique en-dessous de 330 K, température au-des-

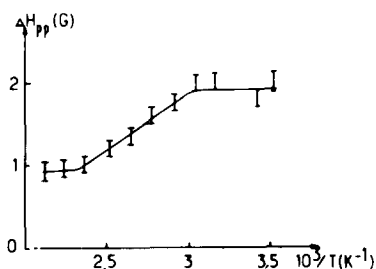


FIG. 4. Evolution en fonction de l'inverse de la température de la largeur de raie du proton ΔH_{pp} .

sous de laquelle la largeur de raie reste constante et égale à 1,9 G. D'autre part, l'unicité de la raie lors du rétrécissement semble indiquer que tous les protons ont un comportement identique lors de leur mouvement. Cette propriété confirme l'occupation d'un même type de site par les hydrogènes, à savoir M_1 .

De l'évolution de la largeur de raie on peut déduire la fréquence de saut des protons d'après la relation

$$\nu_s = \frac{\alpha \Delta \nu_{pp}}{t g \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta \nu_{pp}}{\Delta \nu_{pp}^R} \right)^2 \right]}$$

où α est une constante choisie égale à 1 compte tenu de la forme gaussienne de la raie de résonance. $\Delta \nu_{pp}^R$ est la largeur de raie exprimée en hertz à basse température, $\Delta \nu_{pp}$ est la différence entre la largeur de raie à une température donnée et la largeur de raie résiduelle à 500 K (0,9 G). Cette fréquence de sauts manifeste un comportement thermiquement activé de la forme

$$\nu_s = \nu_0 \exp. \left(- \frac{E_a}{kT} \right).$$

La partie linéaire de la variation de $\ln \nu_s = f(1/T)$ permet alors la détermination du facteur de fréquence ν_0 ($\approx 10^9$ Hz) et de l'énergie d'activation de la mobilité des protons (Fig. 5). Sa valeur $E_a = 0,12$ eV (soit 11,5 KJ) reste faible. On peut l'interpréter raisonnablement comme une énergie de rotation du groupement hydroxyle autour de la liaison O-P sous l'influence des autres atomes d'oxygène présents (Fig. 6). La rupture d'un groupement OH impliquerait vraisemblablement une énergie trop élevée, de l'ordre de 600 KJ (12).

Cette hypothèse est corroborée par l'existence de liaisons fortes O-H mises en évidence par spectrométrie IR (Fig. 7). La bande à 3450 cm^{-1} est notamment attribuée sans ambiguïté à une vibration de valence (ν_{OH}) et appartenant par conséquent à un

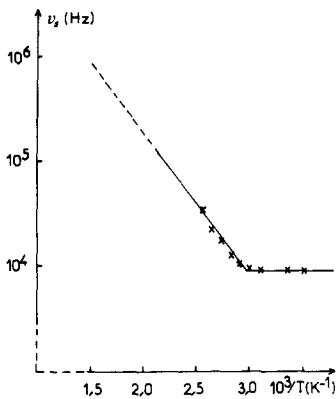


FIG. 5. Variation thermique de ν_s (coordonnées semi-logarithmiques).

anion HPO_4^{2-} (13). De même les bandes à 1280 et à 820 cm^{-1} correspondent respectivement à un mode de déformation (δ_{OH}) et à une vibration de valence ($\nu_{\text{P-OH}}$), comme le confirmera ultérieurement une étude IR et Raman de divers phosphates de type Nasicon (14).

Discussion

Les résultats obtenus peuvent être replacés dans le contexte de l'évolution structurale des composés $A_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ où x représente le nombre d'atomes pouvant occuper la totalité des sites M_1 et M_2 (Tableau III). Il est intéressant de considérer l'influence de l'insertion de l'hydrogène sur les valeurs des paramètres des mailles hexagonales équivalentes.

D'après les études les plus récentes concernant ce type de matériau la variation du

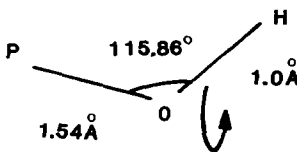


FIG. 6. Rotation de la liaison O-H autour de la liaison P-O.

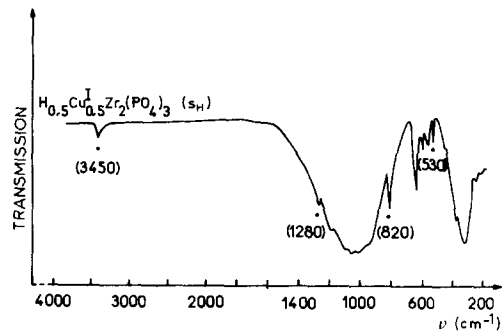


FIG. 7. Spectre infrarouge de $\text{H}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s_H). Les raies pointées sont spécifiques des liaisons O-H.

paramètre c_H de la maille hexagonale reflète à la fois la taille des ions en site M_1 , les attractions coulombiennes et les répulsions électrostatiques entre couches d'oxygènes perpendiculaires à cet axe et délimitant ce site. Les valeurs rassemblées au tableau III appellent un certain nombre de remarques:

(i) Pour un taux de remplissage important du site M_1 , supérieur ou égal à 50%, le facteur coulombien semble prépondérant. Ainsi les paramètres c_H de $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et

TABLEAU III

PARAMÈTRES DES MAILLES HEXAGONALES ÉQUIVALENTES DE QUELQUES PHOSPHATES DE TYPE NASICON

$A_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	a_H (Å)	c_H (Å)	Réf.
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,847	22,24	15
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,804	22,758	6
$\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,83	21,70	17
$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,805	22,60	16
$\text{Zr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,802	23,06	18
$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,803	23,23	11
$\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$	8,558	21,96	19
$\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$	8,737	22,48	16
$\text{Cu}_{0.5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s)	8,84	22,77	1
$\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (g)	8,84	21,77	2
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,87	22,12	10
$\text{H}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (s _H)	8,84	22,75	3
$\text{H}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (g _H)	8,87	21,35	2

de $Ca_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ sont-ils inférieurs respectivement à ceux des composés du lithium ($LiZr_2(PO_4)_3$) ou du sodium ($NaZr_2(PO_4)_3$). Ce dernier est supérieur à celui du lithium, comme celui du calcium à son homologue du magnésium pour des raisons stériques.

(ii) Lorsque le taux de remplissage diminue l'influence croissante des répulsions électrostatiques entre couches d'oxygène donne naissance à un accroissement notable de c_H . Ainsi pour $Zr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$, c_H a-t-il une valeur élevée, qui dépasse par exemple celle de $Ca_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$.

(iii) Cette valeur devient très grande pour $HZr_2(PO_4)_3$.

Dans un travail antérieur Rudolf *et al.* concluaient pour ce phosphate à l'occupation du seul site M_1 par les protons (20). Dans ces conditions il est clair que cette localisation n'affaiblit guère le facteur de répulsions électrostatiques. D'ailleurs les valeurs de c_H pour $NbTi(PO_4)_3$, $NbZr(PO_4)_3$, où les sites M_1 sont vides, et de $HZr_2(PO_4)_3$ varient d'une manière sensiblement linéaire avec la moyenne des rayons ioniques des couples Nb-Ti, Nb-Zr et Zr-Zr.

Les conclusions (i) et (ii) impliquent effectivement que la variété s de $Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ comporte un taux non négligeable de cuivre en site M_2 , compte tenu de la valeur relativement élevée du paramètre c_H par rapport à celle de $Mg_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ que ne peut expliquer la seule substitution du cuivre au magnésium bien que celui-ci soit plus petit.

Compte tenu de la remarque (iii), l'introduction d'hydrogène dans $Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ (s) ne modifie pratiquement pas la valeur de c_H , ce qui implique une distribution identique du cuivre dans la maille. Cette hypothèse est tout à fait en accord avec les réactions très aisées d'hydrogénation et de déshydrogénation du système $H_xCu_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$.

Bibliographie

1. A. EL JAZOULI, M. ALAMI, R. BROCHU, J. M. DANCE, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **71**, 444 (1987).
2. I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 383 (1989).
3. G. LE POLLES, A. EL JAZOULI, R. OLAZCUAGA, J. M. DANCE, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1171 (1987).
4. A. SERGHINI, M. KACIMI, M. ZIYAD, ET R. BROCHU, *J. Chim. Phys.* **85**(4), 499 (1988).
5. G. LE POLLES, C. PARENT, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **306**, 765 (1988).
6. L. O. HAGMAN ET P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822 (1968).
7. J. M. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
8. S. FURBERG, *Acta Chem. Scand.* **8**, 532 (1954).
9. J. P. SMITH, W. E. BROWN, ET J. R. LEHR, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2728 (1955).
10. A. EL JAZOULI, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I, 1986.
11. A. CLEARFIELD, B. D. ROBERTS, ET M. A. SUBRAMANIAN, *Mater. Res. Bull.* **19**, 219 (1984).
12. J. BROWART, C. E. MYERS, R. SZWARC, A. VANDER ANVERA, W. MATHIEU, ET O. M. UY, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 1749 (1972).
13. A. C. CHAPMAN ET L. E. THIRLWELL, *Spectrochim. Acta* **20**, 1937 (1964).
14. I. BUSSEREAU, G. LE POLLES, R. OLAZCUAGA, J. J. VIDEAU, M. COUZI, ET G. LE FLEM, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
15. D. PETIT, P. COLOMBAN, G. COLLIN, ET J. P. BOILOT, *Mater. Res. Bull.* **21**, 365 (1986).
16. M. NAGAI, S. FUJITSU, T. KANAZAWA, ET H. YANAGIDA, *J. Mater. Sci.* **16**, 1633 (1981); T. OOTA ET I. YAMAI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **69**(1), 1 (1986); M. ALAMI, Thèse Doctorat 3ème cycle, Université de Rabat, Maroc, 1987.
17. S. IKEDA, M. TAKAHASHI, J. ISHIKAWA, ET K. ITO, *Solid State Ionics* **23**, 125 (1987); I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, ET G. LE FLEM, communication privée.
18. J. ALAMO ET R. ROY, *Commun. Amer. Ceram. Soc. C* **80** (1984).
19. R. MASSE, A. DURIF, J. C. GUITEL, ET I. TORDJMAN, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **95**, 47 (1972).
20. P. A. RUDOLF, M. A. SUBRAMANIAN, ET A. CLEARFIELD, *Solid State Ionics* **17**, 337 (1985).