

Structure cristalline d'une forme monoclinique de $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, oxyde à valence mixte conducteur bidimensionnel

S. Vallar et M. Goreaud

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT, ISMRA, 14032 Caen Cedex, France

Received July 3, 1996; in revised form December 2, 1996; accepted December 5, 1996

Single crystals of monoclinic $P2_1/c$ $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ have been synthesized from mixtures of oxides containing TeO_2 and MoO_3 : $a = 10.0344(9)$, $b = 14.430(1)$, $c = 8.1599(5)$ Å, $\beta = 90.780(6)^\circ$, $Z = 4$. The structure, solved by the heavy-atom method, was refined to $R = 0.029$ ($R_w = 0.036$) for 6029 reflections with $\sigma(I)/I \leq 0.333$. The three-dimensional framework can be described from two-octahedron-thick slabs which are connected through $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ octahedra, forming hexagonal windows where $\text{Te}(\text{IV})$ is located. The effective charge of Mo is close to 5.5 inside the slabs and 6.0 for Mo(1). Thus, the compound is a two-dimensional conductor. The structural relations with other crystals are described and new series of oxides are predicted. © 1997 Academic Press

INTRODUCTION

Peu d'oxydes de molybdène et tellure ont été décrits jusqu'à présent alors que l'importance de tels composés est reconnue: ils sont en effet susceptibles de présenter des valences mixtes ou variables, donc des propriétés physiques et catalytiques intéressantes. Ainsi, Te_2MoO_7 a fait l'objet de plusieurs publications (1 à 9). $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ a été signalé la première fois par Bart *et al.* (1b) sous deux formes α et α' . La forme α s'est révélée être une forme monoclinique de $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (10). Ce dernier est un oxyde à valence mixte polymorphe: la variété orthorhombique a récemment été étudiée au Laboratoire par Forestier et Goreaud (11). Une forme monoclinique a été décrite par Arnaud et Guidot (10) mais la résolution de la structure a nécessité l'élimination des réflexions faibles, soit environ 80% du fichier des données.

Nous présentons ici la structure cristalline d'une forme monoclinique de $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ proche de celle décrite par Arnaud et Guidot et qui a pu être établie à partir d'un fichier complet de 6029 réflexions X.

PARTIE EXPERIMENTALE

Lors de l'étude des systèmes TeO_2 – MoO_3 –Oxyde, des cristaux d'un violet noir se sont formés après réaction entre

1070 et 1170 K et refroidissement contrôlé de 4 à 10°/h de mélanges fondus. Les synthèses étaient réalisées en feuilles d'or dans des tubes de silice scellés sous vide. L'analyse par sonde électronique a conduit à un rapport atomique Mo/Te proche de 5 et les tests de diffraction X ont mis en évidence une symétrie monoclinique alors que les cristaux obtenus au Laboratoire lors de l'étude du système TeO_2 – Mo_2O_5 étaient de symétrie orthorhombique (11).

Un monocristal de dimensions $45 \times 120 \times 300$ µm limité par les faces $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$, a été choisi pour conduire l'étude radiocristallographique. Les paramètres de maille déterminés à partir des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont été confirmés sur diffractomètre automatique par affinement par moindres carrés après enregistrement de 25 réflexions: $a = 10,0344(9)$, $b = 14,430(1)$, $c = 8,1599(5)$ Å, $\beta = 90,780(6)^\circ$.

Les intensités de diffraction ont été mesurées par un diffractomètre CAD-4 Enraf–Nonius utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) isolée par un monochromateur à lame de graphite. La stabilité du cristal était contrôlée périodiquement par observation de trois réflexions. Dans l'espace ($-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 26$, $0 \leq l \leq 15$) limité à la valeur $2\theta = 90^\circ$ pour l'angle de Bragg, 8863 réflexions ont été enregistrées dont 6031 avec $\sigma(I)/I \leq 0.333$ ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation et constituent le fichier utilisé pour les affinements par moindres carrés.

La condition d'existence des réflexions $(0k0, k = 2n)$ conduit au groupe $P2_1$: il existe en effet dans le fichier originel 133 réflexions ($h0l, l = 2n + 1$). Ces réflexions faibles présentent un $\sigma(I)/I$ important et se trouvent en partie éliminées par la sélection basée sur ce test: si $I > \sigma(I)$, 53 de ces réflexions sont conservées, 12 si $I > 2\sigma(I)$ et seulement 2 pour $I > 3\sigma(I)$. Par ailleurs, un affinement conduit avec notre fichier et les paramètres atomiques publiés par Arnaud et Guidot (10) amenait pour meilleure valeur du facteur de reliabilité $R = 0,40$ ce qui justifiait pleinement d'entreprendre une étude structurale complète de notre cristal qui aurait pu correspondre à la forme α' de " $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ ", ce qui ne s'est pas vérifié par la suite.

Pour ces différentes raisons nous avons mené de front les affinements avec les deux groupes d'espace $P2_1$ et $P2_1/c$. Les R finals étant identiques et l'écart observé à la centrosymétrie étant du même ordre de grandeur que l'agitation thermique, nous décrivons la structure dans le groupe centrosymétrique. Nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd à l'aide du système SDP (12). Une correction d'absorption basée sur la morphologie du cristal ($\mu_t = 75,7 \text{ cm}^{-1}$) a été appliquée. L'affinement par matrice complète tient compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes. En fin d'affinement, le facteur de reliabilité vaut $R = 0,036$, $R_w = 0,049$. Ces valeurs peuvent être abaissées jusqu'à $R = 0,029$, $R_w = 0,036$ en appliquant un schéma de pondération basé sur la valeur des facteurs de structure. Les paramètres atomiques obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 et une projection de la structure est donnée Figure 1.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure tridimensionnelle de $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ monoclinique résulte d'une connexion par leurs sommets d'octaédres $[\text{MoO}_6]$. Elle peut être décrite comme un empilement de feuillets d'octaédres parallèles à (001) (Fig. 1). Les doubles files d'octaédres qui s'étendent selon la direction [010] sont connectées entre elles par les atomes Mo(1), dessinant ainsi des fenêtres hexagonales. Deux feuillets

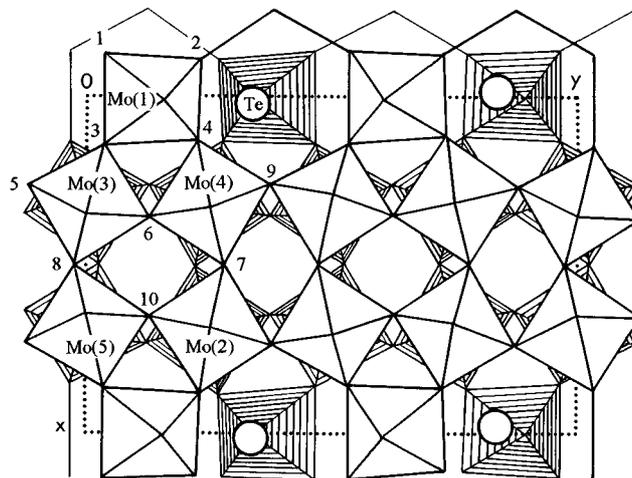


FIG. 1. Projection de la structure dans (001). Les numéros sont ceux des atomes d'oxygène. Les octaédres hachurés sont centrés à la cote $z \approx -1/4$, les octaédres en clair à la cote $z \approx 1/4$.

successifs sont énantiomorphes: ils se correspondent par le centre de symétrie. De ce fait, les fenêtres ne sont pas en enfilade dans la direction [001] comme dans la forme orthorhombique (11) ou comme dans $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (13). Les tunnels de section hexagonale normaux aux feuillets dans ces deux composés n'existent donc pas ici car les octaédres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ les obstruent et possèdent un sommet oxygène non partagé O(12) (Fig. 2).

Les polyèdres de coordination des atomes de molybdène sont très déformés: le métal occupe une position excentrée dans les octaédres $[\text{MoO}_6]$ comme le montrent les distances interatomiques du Tableau 2 ainsi que les angles non donnés ici, ce type de déformation étant bien connu. L'écart de Mo au barycentre de son octaèdre est de l'ordre de 0,35 à 0,40 Å dans tous les cas. La direction principale du "déplacement" de l'atome Mo(1) par rapport au barycentre est [010] alors que pour les autres atomes Mo, le "déplacement" majeur se fait normalement au plan moyen d'un feuillet et de façon alternée selon [001] et $[00\bar{1}]$ d'un Mo au suivant le long des chaînes d'octaédres parallèles à [010]. Cette particularité de Mo(1) est sans doute due à une tendance à s'écarter du tellure ($\text{Mo-Te} = 3,3 \text{ \AA}$) pour éviter une interaction trop forte: on notera que bien que cela rapproche Mo(1) d'une paire libre E, la distance Mo(1)-E reste importante, supérieure à 3 Å. Il est intéressant de noter que dans des structures apparentées telles que $\text{TeMo}_5\text{O}_{16} Pm2a$ (11), $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} Pma2$ (13) et $\text{TeSbMo}_{10}\text{O}_{31} Pca2_1$ (14), les "déplacements" sont également alternés de part et d'autre du plan moyen d'un feuillet; par contre les atomes jouant le rôle de Mo(1) s'écarterent des barycentres normalement au plan d'un feuillet. En dehors des problèmes liés à la charge effective des atomes, il semble qu'il existe une corrélation entre ces modes de "déplacement" et la situation du couple Te-E dans les charpentes d'atomes d'oxygène. Cette

TABLEAU 1
 $\text{TeMo}_5\text{O}_{16} P2_1/c$ —Paramètres atomiques

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^a$
Te	0.01665(4)	0.33590(3)	0.21179(5)	0.590(4)
Mo(1)	0.00043(5)	0.10831(3)	0.24650(6)	0.383(5)
Mo(2)	0.68564(4)	0.25185(3)	0.19312(5)	0.340(5)
Mo(3)	0.31915(4)	-0.00137(3)	0.19904(6)	0.361(5)
Mo(4)	0.32907(4)	0.25121(3)	0.27983(5)	0.340(5)
Mo(5)	0.67337(4)	0.00097(3)	0.29918(6)	0.346(5)
O(1)	-0.1335(4)	0.0328(3)	0.3043(7)	0.81(6)
O(2)	-0.1157(4)	0.2316(3)	0.2329(6)	0.63(5)
O(3)	0.1402(4)	0.0334(3)	0.2858(6)	0.80(6)
O(4)	0.1299(4)	0.2261(3)	0.2295(6)	0.65(5)
O(5)	0.2645(5)	-0.1229(3)	0.2597(6)	0.73(6)
O(6)	0.3541(5)	0.1259(3)	0.2376(6)	0.72(6)
O(7)	0.5043(5)	0.2796(3)	0.2353(6)	0.69(5)
O(8)	0.5009(4)	-0.0261(3)	0.2149(6)	0.62(5)
O(9)	0.2568(4)	0.3743(3)	0.2310(6)	0.69(6)
O(10)	0.6548(5)	0.1269(3)	0.2445(6)	0.75(6)
O(11)	0.0105(6)	0.1594(4)	0.4902(6)	1.31(8)
O(12)	-0.0091(7)	0.1016(4)	0.0399(6)	1.55(9)
O(13)	0.6884(5)	0.2516(4)	0.4857(6)	1.03(6)
O(14)	0.3542(5)	-0.0014(4)	0.4979(6)	0.96(7)
O(15)	0.2866(5)	0.0000(4)	-0.0066(6)	1.03(7)
O(16)	0.3257(5)	0.2477(4)	-0.0126(6)	1.04(6)

^a Les coefficients d'agitation thermique équivalents sont obtenus par la relation $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$.

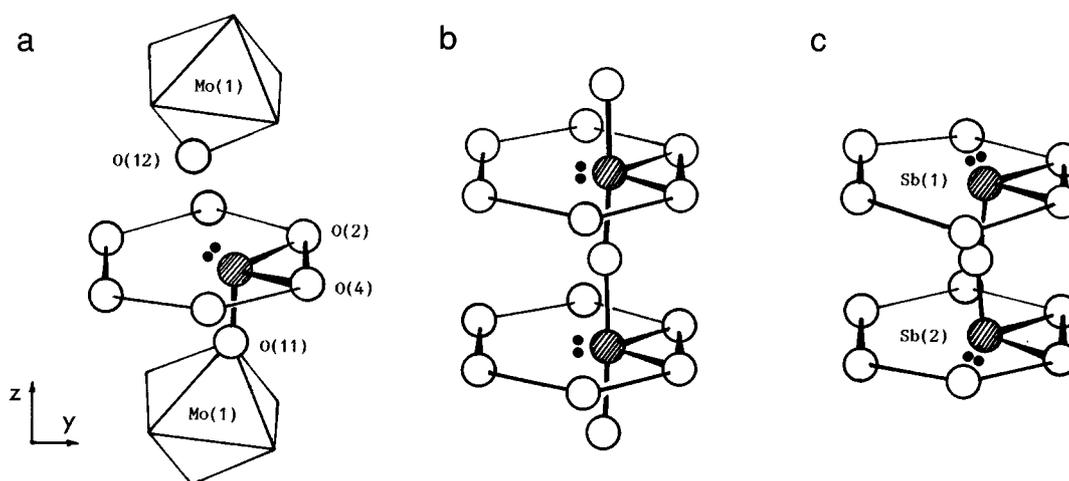


FIG. 2. Comportement de l'élément en insertion (atome hachuré): (a) coordination tétraédrique $[\text{TeO}_3\text{E}]$ dans la structure sans tunnels $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ $P2_1/c$; (b) chaînes $[\text{Te-O}]_\infty$ dans $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ $Pm2a$ (11); (c) chaînes $[\text{E-Sb-O-Sb-E}]_\infty$ dans $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (13).

situation est en effet très différente selon le mode d'empilement des feuillettes: en fonction des liaisons réalisées par le tellure, l'orientation de la paire libre E peut varier, ce qui crée des interactions de types différents d'un oxyde à l'autre.

TABLEAU 2

Distribution des distances Mo–O (Å) dans les polyèdres de coordination et charges effectives des atomes de Molybdène calculées par les méthodes de Brown et de Zachariassen. Une liaison courte et la liaison longue qui lui est opposée dans un octaèdre sont portées sur la même ligne

Distances Mo–O (Å)	Charge effective de Mo selon	
	Brown	Zachariassen
Mo(1)–O(12) 1.680(3) –O(11) 2.118(3)	5.90	6.00(5)
–O(3) 1.800(3) –O(2) 2.132(2)		
–O(1) 1.801(3) –O(4) 2.147(2)		
Mo(2)–O(13) 1.703(3) –O(13) 2.377(3)	5.47	5.61(5)
–O(10) 1.874(3) –O(5) 1.914(3)		
–O(7) 1.898(2) –O(2) 2.034(2)		
Mo(3)–O(15) 1.702(3) –O(14) 2.454(3)	5.57	5.71(5)
–O(8) 1.860(2) –O(3) 2.001(3)		
–O(6) 1.897(3) –O(5) 1.906(3)		
Mo(4)–O(16) 1.692(3) –O(16) 2.388(3)	5.58	5.71(5)
–O(7) 1.846(2) –O(4) 2.063(2)		
–O(6) 1.860(3) –O(9) 1.958(3)		
Mo(5)–O(14) 1.684(3) –O(15) 2.424(3)	5.48	5.59(5)
–O(10) 1.887(3) –O(9) 1.975(3)		
–O(8) 1.894(2) –O(1) 1.988(2)		

Note. Les valeurs calculées par la méthode de Brown ne sont pas affectées par l'incertitude sur les distances Mo–O.

DISCUSSION

Situation du tellure

L'environnement de l'atome de tellure apparaît dans le Tableau 3 et la Figure 2. Dans la structure que nous décrivons, l'atome de tellure se trouve en position excentrée dans le plan de la fenêtre hexagonale définie par six atomes d'oxygène, formant ainsi deux liaisons de longueur moyenne 1,956(2) et 2,017(2) Å avec les atomes O(4) et O(2) appartenant à $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$. Le plus proche voisin de Te est O(11), lié à un seul molybdène. La liaison $\text{Te-O}(11) = 1,809(3)$ Å est quasiment normale au plan moyen de la fenêtre hexagonale. La Figure 2 montre que la paire libre serait orientée obliquement par rapport à la fenêtre afin de compléter le tétraèdre $[\text{TeO}_3\text{E}]$. La position E $[0,02, 0,34, 0,38]$ est compatible avec les calculs menés selon la méthode de Galy (15).

L'influence du tellure sur la conformation de la charpente octaédrique se traduit par une déformation des fenêtres par rapport à un hexagone régulier: le côté O(2)–O(4) de la fenêtre sur lequel est construit le tétraèdre $[\text{TeO}_3\text{E}]$ mesure 2,47 Å, ce qui est normal dans un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Plus le côté de la fenêtre est éloigné de Te et plus

TABLEAU 3

Environnement de l'atome de tellure dans $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ $P2_1/c$. Les distances sont exprimées en Å

Distances Te–O (Å)			
Te–O(11')	1.809(3)	Te–O(12')	2.849(3)
–O(4)*	1.956(2)	–O(5'')*	2.891(3)
–O(2)*	2.017(2)	–O(1'')*	3.078(3)
–O(9)*	2.472(3)	–O(3'')*	3.257(3)

Note. (') $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (") $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$. Les atomes marqués d'un astérisque forment la fenêtre hexagonale.

sa longueur augmente jusqu'à atteindre la valeur normale de la liaison O–O dans un octaèdre (2,76 Å pour le côté de l'hexagone le plus éloigné du tellure). Cette observation peut être faite également dans les structures apparentées.

La figure 2 permet de comparer le comportement de l'ion en insertion A dans différents cas d'empilement des feuillets d'octaèdres: dans le cas où des tunnels sont formés, la caténation [A – oxygène] est privilégiée bien que si la coordinence tétraédrique [AO₃E] était adoptée par ces structures, le degré d'oxydation moyen du molybdène ne tomberait pas pour autant en-dessous de +5.

Valence du molybdène et conductivité électronique

La disparité des longueurs de liaisons Mo–O nous a conduit à calculer les forces de liaison $s(i)$ et les charges effectives $v(i)$ des atomes par les méthodes de Brown (16) et de Zachariasen (17) qui amènent d'ailleurs des résultats presque identiques (Tableau 2). Le calcul a été mené également dans le cas des structures apparentées citées plus haut. L'oxyde que nous décrivons semble être un cas limite car, d'après les valeurs de ce tableau, il serait formé par des tranches [MoO₃] de type bronze de deux octaèdres d'épaisseur et normales à [100], dans lesquelles tous les atomes Mo accusent une charge effective proche de +5,5. Ces tranches sont connectées entre elles par les octaèdres [Mo(1)O₆] dans lesquels Mo accuse quasiment la charge +6.

Dans les structures apparentées, la différence de degré d'oxydation effectif est moins marquée entre les atomes Mo des tranches (proche de +5,5) et le Mo qui assure la connexion (+5,8 dans la forme *Pm2a* et +5,6 dans TeSbMo₁₀O₃₁). Nous ne pouvons faire état des valeurs obtenues pour Sb₂Mo₁₀O₃₁ (13), les longueurs de liaisons étant connues avec une moins bonne précision.

Quoi qu'il en soit, le cas de la forme monoclinique de TeMo₅O₁₆ est intéressant du fait que le transfert électronique se produit de toute évidence au sein des tranches de type bronze par l'intermédiaire des atomes d'oxygène le long des liaisons Mo–O–Mo. Dans la direction [100] normale aux tranches, le transfert est bloqué au niveau des atomes Mo(1) et Te du fait de leur caractère isolant. Le composé serait donc un conducteur bidimensionnel dont la structure électronique est voisine de celle décrite par Ghedira *et al.* (18) dans Mo₄O_{11-γ} (18) et par Vincent *et al.* (19) dans le bronze K_{0,9}Mo₆O₁₇, à la différence près que dans ces oxydes le Mo⁺⁶ est en coordinence tétraédrique, alors que sa coordinence est octaédrique dans TeMo₅O₁₆.

Relations structurales

La structure que nous venons de décrire et les structures apparentées que nous avons citées sont toutes constituées

par empilement de feuillets d'octaèdres à fenêtres hexagonales. Ces structures tridimensionnelles se distinguent les unes des autres par le mode d'empilement, par le comportement des atomes en insertion dans la charpente et, éventuellement, par l'existence de surstructures plus ou moins complexes.

Nous pouvons prévoir l'existence de deux familles principales de composés en nous basant sur un modèle de charpente constitué de tranches de type bronze de N octaèdres d'épaisseur séparées par des rangées de fenêtres hexagonales.

Première famille: Structures à tunnels de section hexagonale. Elles sont caractérisées par un empilement sans décalage des feuillets. Les atomes A en insertion peuvent être "isolés", la formule générale étant alors A[MoO₃]_{2N+1} soit A_xMoO₃. Le premier terme de la série (N = 1) sera semblable à un bronze hexagonal de Magnéli. Les atomes en insertion peuvent aussi former des chaînes comme [Te–O]_∞ le long des tunnels de la forme orthorhombique de TeMo₅O₁₆. Ici, la formule générale est Te(IV)O, [MoO₃]_{2N+1}.

Seconde famille: Structures à fenêtres hexagonales sans tunnels. Elles sont caractérisées par un empilement avec décalage des feuillets successifs. De formule générale Te(IV)Mo_{2N+1}O_{6N+4}, ces composés peuvent présenter des structures cristallines variées selon le mode d'empilement des feuillets. Dans la forme monoclinique de TeMo₅O₁₆ (terme N = 2), deux feuillets successifs sont décalés en projection de **b**/4. Dans l'oxyde UNb₃O₁₀ (terme N = 1) décrit par Chevalier et Gaspérin (20), le mode d'empilement est plus complexe, avec des translations successives (**a** + **b**)/4 et (**b** – **a**)/4.

Dans les deux familles, on notera que pour les termes pairs (N = 2n), les fenêtres hexagonales sont disposées en enfilade selon deux axes de la maille, alors que dans les termes impairs (N = 2n + 1), les fenêtres sont en quinconce comme dans les bronzes hexagonaux (Fig. 3).

D'autres séries de composés pourraient être obtenues par intercroissance: l'oxyde TeMo₄O₁₃ (1b et 4) dont l'existence est mise en doute, serait alors une intercroissance des termes N = 1 et N = 2 comme le montre la Figure 3c.

Enfin, on connaît déjà quelques surstructures des mailles de référence que sont celles de TeMo₅O₁₆ orthorhombique et monoclinique. Ces surstructures sont dues généralement à de légères déformations de la charpente octaédrique.

CONCLUSION

Etant donnée sa configuration électronique, le tellure est un élément rebelle au changement de valence par transfert électronique et, de ce fait, il semble favoriser nettement

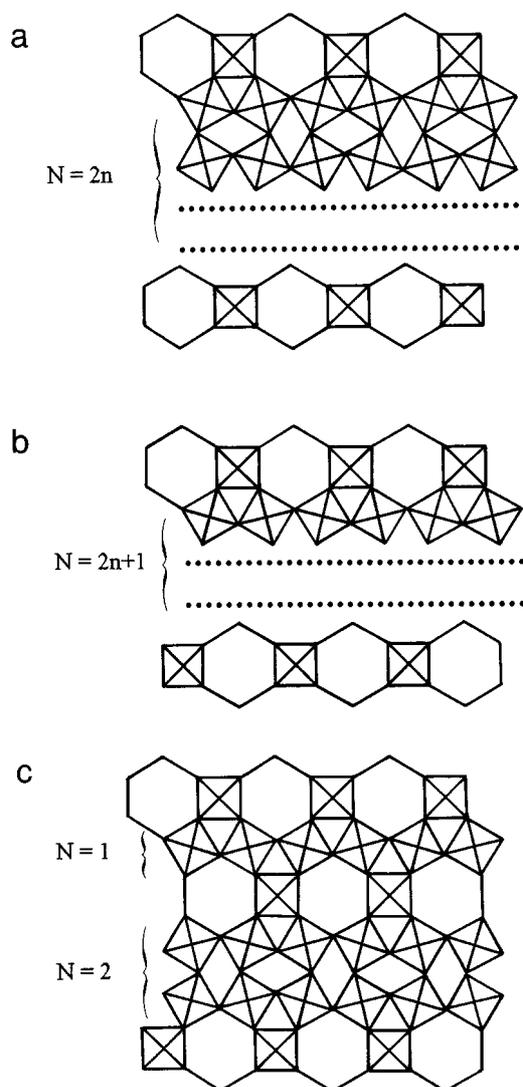


FIG. 3. Relations structurales: (a) disposition des fenêtres chez les termes pairs; (b) fenêtres en quinconce des termes impairs; (c) intercroissance: structure hypothétique de $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ (projection d'une demi-maille).

l'apparition de zones isolantes dans les charpentes d'oxydes à caractère métallique dans lesquelles il se trouve en insertion. Il resterait à vérifier, d'une part que ce comportement est commun à d'autres éléments et en particulier ceux qui possèdent un doublet inerte, et d'autre part que les conducteurs bidimensionnels ainsi mis en évidence sont effectivement bien caractéristiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. J. Bart, G. Petrini, and N. Giordano, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412**, 258 (1975); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 180 (1975).
2. J. Y. Robin, Y. Arnaud, J. Guidot, and J. E. Germain, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sect. C* **280**, 921 (1975).
3. Y. Arnaud, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, and J. Guidot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1417 (1976).
4. Y. Arnaud and J. Guidot, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sect. C* **282**, 631 (1976).
5. Y. Arnaud, J. Guidot, J. Y. Robin, H. Romand, and J. E. Germain, *J. Chem. Phys.* **73**, 651 (1976).
6. J. C. J. Bart and N. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **109**, 73 (1979).
7. J. C. J. Bart and N. Giordano, *J. Catal.* **64**, 356 (1980).
8. G. Petrini and J. C. J. Bart, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 229 (1981).
9. J. C. J. Bart, P. Vitarelli, and S. Cavallaro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 189 (1984).
10. Y. Arnaud and J. Guidot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2151 (1977).
11. P. Forestier and M. Goreaud, *C. R. Acad. Sci., Paris, Serie II* **312**, 1141 (1991).
12. B. A. Frenz and Associates, Inc., College Station, TX 77840 and Enraf-Nonius, Delft (1985).
13. M. Parmentier, C. Gleitzer, A. Courtois, and J. Protas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1979 (1963).
14. Ph. Labbe and M. Goreaud, unpublished.
15. J. Galy, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
16. I. D. Brown and Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1957 (1976).
17. W. H. Zachariasen, *J. Less Com. Metals* **62**, 1 (1978).
18. M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, J. Marcus, and G. Furcaudot, *J. Solid State Chem.* **56**, 66 (1985).
19. H. Vincent, M. Ghedira, J. Mercier, J. Marcus, and C. Schlenker, *J. Solid State Chem.* **47**, 113 (1983).
20. R. Chevalier and M. Gasperin, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sect. C* **267**, 481 (1968).