

## Evolution Structurale des Phosphures, Arséniures et Arséniophosphures M<sub>2</sub>P, M<sub>2</sub>As et M<sub>2</sub>(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>)

MELLE A. NYLUND, MM. A. ROGER, J. P. SÉNATEUR ET R. FRUCHART

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S.,  
Vitry-sur-Seine, France

Received May 26, 1971

Les phosphures, arséniures et arséniophosphures M<sub>2</sub>P, M<sub>2</sub>As, M<sub>2</sub>P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> se présentent sous trois formes cristallines qui peuvent être décrites à partir de l'assemblage sous trois modes différents d'un sous motif commun. Cette description met en relief le rôle fondamental de l'environnement en phosphore du métal de transition.

L'étude de leurs solutions solides montre qu'il existe une règle d'évolution systématique des structures liée directement aux interactions métalliques.

Les phosphures et arséniures M<sub>2</sub>P et M<sub>2</sub>As (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) cristallisent généralement dans l'une des trois structures suivantes :

Fe<sub>2</sub>P Symétrie hexagonale  $C 22 P \bar{6} 2 m$   
M = 3

$a = 5.865 \text{ \AA}; c = 3.456 \text{ \AA}; c/a = 0.5893.$

La structure a été déterminée par S. Rundqvist et F. Jellinek (1)

Co<sub>2</sub>P Symétrie orthorhombique  $C 23$  (anti-PbCl<sub>2</sub>)  $Pnma$  M = 4

$a = 5.646 \text{ \AA}; b = 3.513 \text{ \AA}; c = 6.608 \text{ \AA}.$

La structure a été déterminée par H. Nowotny (2) et affinée par S. Rundqvist (3)

Fe<sub>2</sub>As Symétrie quadratique Cu<sub>2</sub>Sb  $C 38$   
 $P 4/nmm$  M = 2

$a = 3.627 \text{ kX}; c = 5.973 \text{ kX}; c/a = 1.646.$

La structure a été déterminée par M. Elander, G. Hägg et A. Westgren (4).

Une étude récente des phosphures mixtes M<sub>2</sub>P a mis en relief plusieurs points intéressants sur le plan structural (5-7). Il apparaît tout d'abord une remarquable alternance des deux structures hexagonale type Fe<sub>2</sub>P et orthorhombique type Co<sub>2</sub>P lorsque croît le nombre des électrons 3 *d* du métal de transition :

Mn <sub>2</sub> P	MnFeP	Fe <sub>2</sub> P	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>2</sub> P
hex.	orth.	hex.	orth.	hex.

De tels changements structuraux interviennent couramment dans les solutions solides (M<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>')<sub>2</sub>P caractérisées par des anomalies très marquées dans l'évolution des paramètres cristallins.

Le second point qui retient l'attention s'est révélé au cours d'une étude par spectrométrie Mössbauer (5-8). La substitution du fer se réalise sélectivement sur l'un des deux sites métalliques que l'on rencontre dans les deux structures hexagonale ou orthorhombique, sites caractérisés l'un par un environnement pyramidal de phosphore (5P), l'autre par un environnement tétraédrique de phosphore (4P) (Fig. 1). En règle générale, le métal présentant le moins d'électrons *d* se place en site pyramidal. Dans la phase MnCoP où le cobalt occupe le site tétraédrique de phosphore, nous pouvons substituer sélectivement le fer au cobalt en site tétraédrique ou le fer au manganèse en site pyramidal.

Il paraît donc exclu de chercher une relation simple entre l'évolution structurale et le nombre moyen d'électrons *d*. De même, il paraît peu vraisemblable que les substitutions sélectives puissent être attribuées aux faibles différences des rayons atomiques des atomes métalliques. Par contre, l'importance de l'environnement de phosphore est soulignée de façon évidente.

Si nous prenons l'environnement métalloïdique pour base dans la description des structures, nous constatons que les atomes de phosphore forment alternativement des tétraèdres et des pyramides à base carrée qui s'empilent en dessinant des canaux de section triangulaire, orientés parallèlement à la

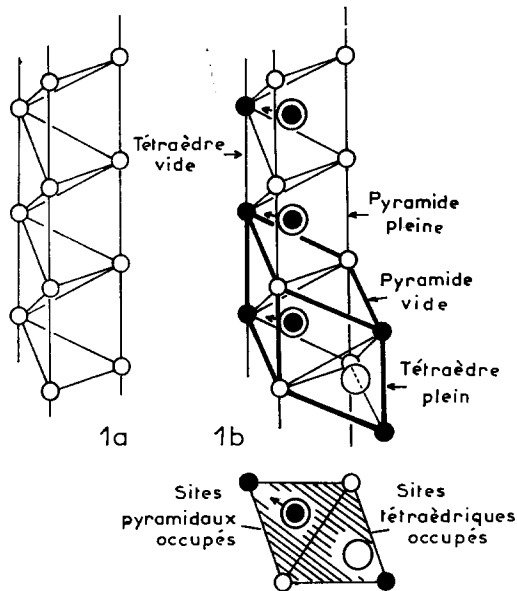


FIG. 1.

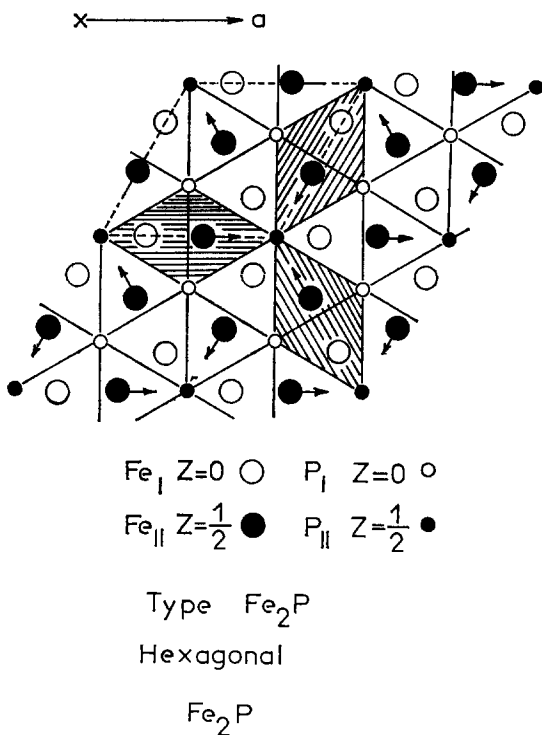


FIG. 2.

direction [001] en structure hexagonale, à la direction [010] en structure orthorhombique (Fig. 1). Dans les phases  $M_2P$  les atomes métalliques contenus dans les canaux occupent alternativement, soit les sites tétraédriques, soit les sites pyramidaux.

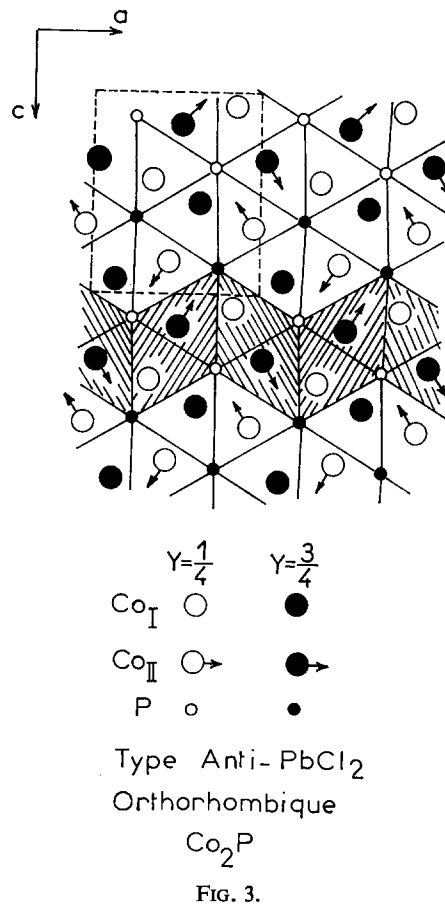


FIG. 3.

Il est alors avantageux de rapporter l'une ou l'autre des structures  $Co_2P$  ou  $Fe_2P$  à une unité structurale qui est un sous-motif commun et qui se présente sous la forme d'un assemblage rhomboédrique (Fig. 1).

Les trois types structuraux (hexagonal, orthorhombique, quadratique) que l'on rencontre dans les phosphures et les arséniures correspondent alors à trois modes d'empilement différents de l'élément rhomboédrique unité (Fig. 2-4).

Parallèlement à l'étude des phosphures menée précédemment, nous étudions actuellement les propriétés magnétiques et structurales des solutions solides entre arséniures  $M_2As$  (9).

Le caractère sélectif des substitutions mis en évidence par spectrométrie Mössbauer dans les phosphures  $FeMP$  se confirme dans la série des arséniures ternaires. La règle énoncée dans le cas des phosphures s'étend également aux arséniures: le métal  $M$  portant le plus d'électrons  $3d$  se substitue en site tétraédrique.

L'alternance des structures rencontrée dans les phosphures se révèle encore plus complexe dans les

TABLEAU I  
PHOSPHURES TERNAIRES MM'P<sup>a</sup>

Phase	Type de structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Point de Curie (°K)
CrMnP	polyphasé				
CrFeP	Co <sub>2</sub> P	5.826	3.565	6.650	
CrCoP	Co <sub>2</sub> P	5.765	3.552	6.682	
CrNiP	Co <sub>2</sub> P	5.789	3.532	6.807	140
MnFeP	Co <sub>2</sub> P	5.953	3.567	6.739	
MnCoP	Co <sub>2</sub> P	5.947	3.503	6.725	583
MnNiP	Co <sub>2</sub> P	5.950	3.555	6.830	
	Fe <sub>2</sub> P	5.937		3.524	
FeCoP	Co <sub>2</sub> P	5.749	3.534	6.597	425
FeNiP	Fe <sub>2</sub> P	5.843		3.433	95
CoNiP	Fe <sub>2</sub> P	5.834		3.353	

<sup>a</sup> Résultats tirés des travaux de Roger (5-7).

TABLEAU II  
ARSÉNIURES TERNAIRES MM'As

Phase	Type de structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Point de Curie (°K)
CrMnAs <sup>a</sup>	Cu <sub>2</sub> Sb	3.760		6.259	
CrFeAs <sup>a</sup>	Fe <sub>2</sub> P	6.096		3.651	
CrCoAs	Fe <sub>2</sub> P	6.068		3.657	
CrNiAs	Fe <sub>2</sub> P	6.102		3.654	193
MnFeAs <sup>a</sup>	Cu <sub>2</sub> Sb	3.740		6.081	
MnCoAs	Co <sub>2</sub> P	6.212	3.722	7.007	350
MnNiAs	Co <sub>2</sub> P	6.240	3.794	7.063	
	Fe <sub>2</sub> P	6.191		3.723	
FeCoAs	Fe <sub>2</sub> P	6.065		3.577	300
FeNiAs <sup>b</sup>	Fe <sub>2</sub> P	6.070		3.581	
CoNiAs	diphase				

Phases déjà signalées

<sup>a</sup> Hollan (1966) (10).

<sup>b</sup> Henning, Pawlek (1963) (11).

Paramètres et points de Curie mesurés au cours de cette étude (9).

Les nouvelles phases sont soulignées.

arséniures: alors que les phosphures M<sub>2</sub>P dérivent des deux types structuraux Fe<sub>2</sub>P hexagonal et Co<sub>2</sub>P orthorhombique, nous observons une troisième forme, quadratique type Fe<sub>2</sub>As dans les arséniures M<sub>2</sub>As et leurs solutions solides. Les tableaux I et II présentent la structure des phases ternaires MM'P et MM'As.

La pseudo-solution solide Mn<sub>2</sub>As-Co<sub>2</sub>As donne lieu successivement à cinq domaines monophasés,

avec les changements de symétrie depuis Mn<sub>2</sub>As: quadratique, hexagonal, orthorhombique, hexagonal, pseudo-hexagonal (Fig. 5). Cette dernière modification effecte Co<sub>2</sub>As: nous avons observé onze raies nouvelles qui s'indexent toutes dans la maille orthorhombique *a*, *a*√3, *c* (*a*, *c* caractérisant la maille hexagonale de type Fe<sub>2</sub>P (Tableau III).

Un examen comparatif des données structurales actuellement obtenues au cours de l'étude des

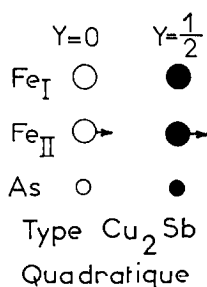
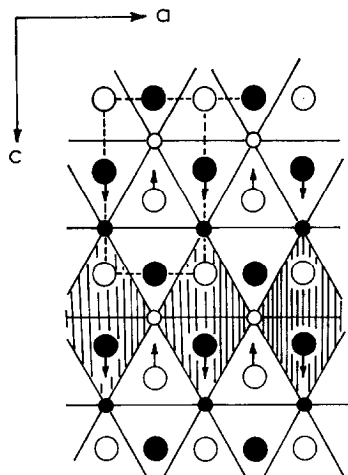


FIG. 4.

arséniures, phosphures et arséniophosphures met en relief plusieurs similitudes.

- 1° Les phosphures binaires M<sub>2</sub>P, dans leur majorité, sont hexagonaux (Ni<sub>2</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P) alors que la plupart des phases ternaires MM'P présentent une structure orthorhombique.
- 2° Les phases binaires M<sub>2</sub>As, dans leur majorité, sont quadratiques (Fe<sub>2</sub>As, Mn<sub>2</sub>As, Cr<sub>2</sub>As) alors que la plupart des phases ternaires MM'As présentent une structure hexagonale.
- 3° Le cobalt se singularise à la fois dans les phosphures et les arséniures: Co<sub>2</sub>P est orthorhombique alors que Fe<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P, Ni<sub>2</sub>P sont hexagonaux. Co<sub>2</sub>As dérive de la structure hexagonale alors que Fe<sub>2</sub>As, Mn<sub>2</sub>As, Cr<sub>2</sub>As sont quadratiques. Ce point peut être utilement mis en parallèle avec les deux remarques précédentes.
- 4° Un changement structural hexagonal—orthorhombique intervient au voisinage immédiat des phases MnNiP d'une part et MnNiAs d'autre part (Tableaux I et II).

5° Contrairement aux substitutions portant sur le métal, la substitution phosphore-arsenic dans MnCoP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> suit remarquablement la loi de Végard. Cette solution solide montre un caractère ferromagnétique dans toute son étendue. Le moment magnétique à saturation varie peu.

$$\text{MnCoP} \quad 3.03 \mu\text{B/mol} \quad \theta_c = 583^\circ\text{K} \quad (6)$$

$$\text{MnCoAs} \quad 3.16 \mu\text{B/mol} \quad \theta_c = 350^\circ\text{K} \quad (9)$$

6° Nous constatons que la substitution de l'arsenic au phosphore a pour effet de limiter l'étendue du domaine orthorhombique. C'est le cas de MnCoP et MnCoAs ou de MnNiP et MnNiAs. Dans cette dernière phase orthorhombique la substitution

TABLEAU III

CLICHÉ DE POUDDRE DE Co<sub>2</sub>As—CHAMBRE DE SEEMAN-BOHLIN  $\lambda = K\alpha_1$  DU Cr. SYMÉTRIE ORTHORHOMBIQUE  $a = 5.989 \text{ \AA}$ ;  $b = 10.373 \text{ \AA}$ ;  $c = 3.582 \text{ \AA}$

$I^a$	$hkl$	$1/d^2$ (mes.)	$1/d^2$ (calc.)
$f l$	0 1 1	0.08710	0.08723
$tf l$	1 0 1	0.10540	0.10582
F	{ 2 0 0 1 3 0	0.11144	0.11152
m	{ 1 1 1 0 2 1	0.11506	0.11511
$tf l$	1 2 1	0.14281	0.14299
$f l$	0 3 1	0.16153	0.16158
TF	{ 2 0 1 1 3 1	0.18941	0.18946
$f l$	2 1 1	0.19867	0.19875
TF	{ 2 2 1 0 4 1	0.22651	0.22663
$f l$	3 0 0	0.25058	0.25092
$tf l$	1 4 1	0.25440	0.25452
F	{ 3 1 0 2 4 0 1 5 0	0.26010	0.26021
$m l$	2 3 1	0.27288	0.27310
$tf l$	3 2 0	0.28779	0.28809
F	0 0 2	0.31175	0.31175
$f l$	3 0 1	0.32881	0.32886
F	{ 3 3 0 0 6 0	0.33461	0.33456
F	{ 3 1 1 2 4 1 1 5 1	0.33816	0.33815
$tf l$	3 2 1	0.36574	0.36603

<sup>a</sup>  $tf$  = très faible;  $f$  = faible;  $m$  = moyen;  $F$  = forte;  $TF$  = très forte;  $l$  = raie élargie.

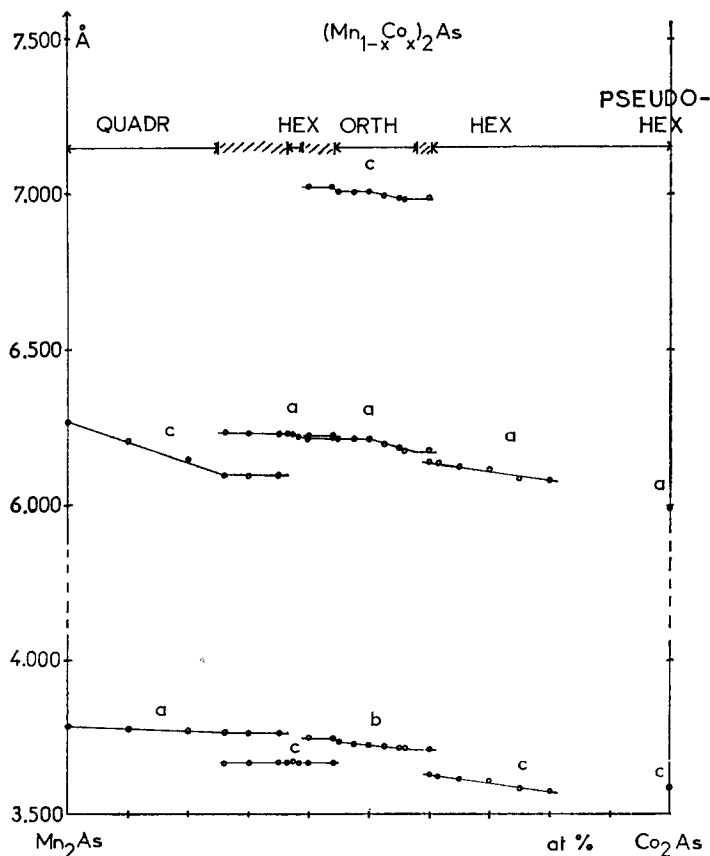


FIG. 5.

Ni-Mn intéresse un domaine extrêmement limité (de l'ordre de 2% de la solution solide  $(Mn_{1-x}Ni_x)_2As$ ).

A la suite de ces différentes remarques, il résulte que les singularités structurales interviennent systématiquement au cours des substitutions portant sur le métal. Ceci est d'autant plus frappant que la variation importante de la maille dans l'exemple de la solution solide  $MnCoP_{1-x}As_x$  s'effectue linéairement en fonction de la substitution As-P.

Par ailleurs nous pouvons comparer les résultats de l'étude de la solution solide  $MnAs_{1-x}P_x$  (12) à ceux d'une étude de  $MnAs$  sous pression, menée par Grazhdankina et Bersenyev (13) puis plus récemment dans un domaine de pression plus élevé par Goodenough et Coll. (14). Dans les deux cas, l'évolution identique et particulièrement complexe des structures magnétiques montre bien que l'effet de la substitution As-P est purement de modifier les distances intermétalliques. Une nouvelle forme ferromagnétique de  $MnAs$  à plus haute pression prévue au cours de notre étude (12) a effectivement été confirmée (14).

L'analogie structurale des phosphures et arsénures  $M_2P$ ,  $M_2As$  d'une part,  $MP$ ,  $MAs$  d'autre part, permet d'étendre la remarque précédente à toute cette famille de composés.

Il apparaît alors que l'évolution structurale est essentiellement liée aux interactions métalliques. Ces interactions pourront être modifiées de deux manières:

- soit en changeant les couples d'atomes métalliques M et M'
- soit en modifiant les distances  $MM'$ 
  - . sous l'effet de la pression
  - . ou plus simplement au cours de la substitution du phosphore à l'arsenic.

Or, s'il n'est pas possible de prévoir à priori quel sera le sens de l'évolution des interactions métalliques au cours des substitutions portant sur le métal, nous pouvons prévoir une augmentation de ces interactions par la diminution des distances  $MM'$  consécutive à la substitution du phosphore à l'arsenic.

L'expérience montre que le domaine orthorhombique diminue au cours de la substitution de

l'arsenic au phosphore (remarque n° 6), puis disparaît au profit du domaine hexagonal (Fig. 5). De même la phase quadratique est observée uniquement dans les arséniures et à fortiori dans les anti-moniures. Nous pouvons alors en déduire qu'il existe une évolution systématique des structures liée à l'augmentation des forces d'interactions métalliques dans l'ordre quadratique-hexagonal-orthorhombique.

Cette règle d'évolution nous a permis de prévoir, puis d'observer l'existence d'un domaine hexagonal chaque fois que les termes extrêmes de la solution solide sont l'un orthorhombique, l'autre quadratique: dans la pseudo-solution solide MnFeAs (quadratique)-MnFeP (orthorhombique) la phase  $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  est hexagonale avec les paramètres  $a = 6.126 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.495 \text{ \AA}$ . Nous modifions les interactions en changeant uniquement les distances  $\text{MM}'$ , la substitution porte sur le métalloïde.

Dans la pseudo-solution solide MnFeAs (quadratique)-MnCoAs (orthorhombique) la phase  $\text{Mn}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{As}$  est également hexagonale avec les paramètres  $a = 6.204 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.635 \text{ \AA}$ . La substitution porte cette fois sur le métal dans l'environnement tétraédrique de phosphore.

## Discussion

L'étude des phosphures  $\text{M}_2\text{P}$  et des arséniures  $\text{M}_2\text{As}$  nous a conduit à mettre l'accent sur les polyèdres de coordination de phosphore (ou d'arsenic) entourant les atomes métalliques. Sous cet aspect les diverses structures (orthorhombique, hexagonale, quadratique) que l'on rencontre dans cette série de composés résultent de modes d'assemblage différents d'un sous motif cristallin commun dans lequel les atomes métalliques occupent deux types d'environnement en phosphore, l'un tétraédrique, l'autre pyramidal. Le caractère sélectif des substitutions dans les trois structures s'interprète alors logiquement ainsi que l'évolution très différente des paramètres cristallins au cours des substitutions lorsque celles-ci portent sur le métal ou le métalloïde. Finalement, nous sommes conduits à adopter pour ces composés à caractère métallique la représentation stéréochimique classique des composés à caractère ionocovalent marqué tels que les oxydes, les sulfures, ce qui paraît assez normal compte tenu des positions voisines du soufre et du phosphore dans la classification périodique des éléments.

Un second point en faveur d'un modèle ionocovalent de la liaison résulte du fait que le type de structure adopté ne saurait être relié au nombre

moyen d'électrons  $3d$  mais par contre est étroitement lié aux caractéristiques intrinsèques et aux interactions spécifiques des atomes métalliques mis en jeu:

Par exemple,  $\text{MnCoP}$  et  $\text{MnCoAs}$  sont de symétrie orthorhombique,  $\text{Fe}_2\text{P}$  et  $\text{Fe}_2\text{As}$  sont respectivement de symétrie hexagonale et quadratique, alors que les couples Co-Mn et Fe-Fe présentent un même nombre moyen d'électrons  $3d$ . La règle établie expérimentalement qui veut que la structure évolue dans l'ordre quadratique  $\rightarrow$  hexagonal  $\rightarrow$  orthorhombique lorsqu'on augmente les interactions métalliques montre bien la grande différence qui existe entre les interactions Fe-Fe et Co-Mn, ces dernières étant beaucoup plus fortes.

L'intérêt d'établir les diagrammes de phases entre phosphures, arséniures, arséniophosphures est de nous renseigner directement sur les forces d'interactions  $\text{MM}'$ , non seulement d'après la symétrie adoptée, orthorhombique, hexagonale, quadratique mais également d'après l'étendue du domaine orthorhombique qui entoure le phosphore  $\text{MM}'\text{P}$  correspondant au couple d'atomes  $\text{MM}'$  considéré.

En fait, dans ces interactions, il y a lieu de tenir compte non seulement des couples  $\text{MM}'$  mais aussi des deux environnements de phosphore tétraédrique (T) ou pyramidal (P). Nous devons alors sommer trois types d'interactions:

tétraèdre-tétraèdre	T-T
pyramide-pyramide	P-P
tétraèdre-pyramide	P-T.

Nous pouvons, par exemple, classer dans un ordre d'importance décroissante les interactions correspondant aux couples



Au cours de ces dernières années, un nombre considérable de phases ternaires isotypes de  $\text{Co}_2\text{P}$  appelées phases *E* (15-21) et une série analogue de phases ternaires hexagonales de type  $\text{Fe}_2\text{P}$  telles que  $\text{NbMnSi}$  par exemple (22-27) ont été mises en évidence. Il existe en particulier une série importante de siliciures et de germaniures. Nous pensons que les règles qui se sont dégagées au cours de l'étude des phosphures et arséniures isotypes restent valables compte tenu des remarques qui suivent, car nous constatons que  $\text{MnCoSi}$  (17) ou  $\text{Co}_2\text{Si}$  (28) sont orthorhombiques comme  $\text{MnCoP}$  et  $\text{Co}_2\text{P}$ . Cependant, nous pouvons penser que le caractère moins électronégatif du métalloïde aura pour effet de diminuer le caractère ionique de la liaison métallaloïde. Les interactions métalliques deviendront alors prépondérantes et auront pour effet de

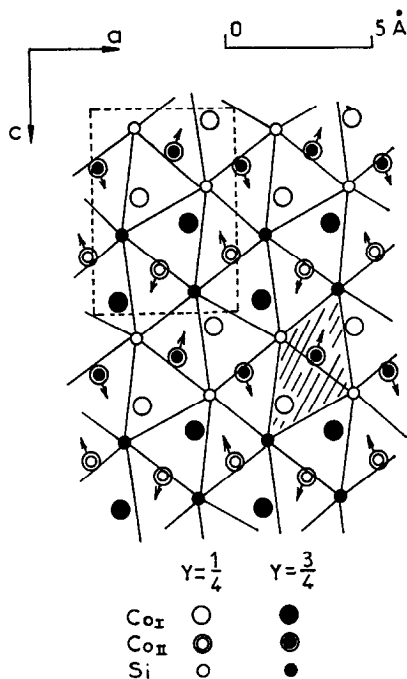


FIG. 6.

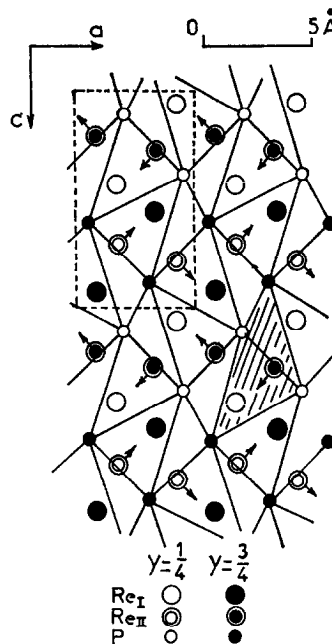


FIG. 7.

déformer considérablement le polyèdre de coordination constitué par l'environnement métalloïdique. Autrement dit la position relative du métal à l'intérieur du polyèdre de coordination pourra varier considérablement au gré de ces interactions métal-métal comme nous le constatons en comparant  $\text{Co}_2\text{P}$  (Fig. 3) et  $\text{Co}_2\text{Si}$  (Fig. 6).

Des déformations très importantes des polyèdres de coordination apparaîtront également dans un phosphure dont le métal présente un rayon atomique très grand: c'est le cas de  $\text{Re}_2\text{P}$  (Fig. 7) (31).

Enfin Rundqvist et Tansuriwongs (19) remarquent que les paramètres cristallins des arséniures au cobalt de type E sont systématiquement inférieurs aux paramètres cristallins des phases isomorphes au nickel.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
(19) TiNiAs	6.221	3.714	7.121	164.5
(19) TiCoAs	6.221	3.696	7.084	162.9

$$R(\text{Co}) < R(\text{Ni}).$$

La remarque de Rundqvist s'applique également aux composés:

(9) MnNiAs	6.240	3.794	7.063	167.2
(9) MnCoAs	6.212	3.722	7.007	162.0

Dans les cas précédents, la substitution porte sur le site tétraédrique. D'une façon plus générale,

nous observons également des anomalies avec les autres éléments. Si nous comparons MnNiAs, TiNiAs et MnCoAs, TiCoAs, nous voyons également que:

$$R(\text{Ti}) < R(\text{Mn}) \text{ (dans les composés du Ni)}$$

$$R(\text{Ti}) \simeq R(\text{Mn}) \text{ (dans les composés du Co).}$$

Or, le rayon atomique du titane est habituellement bien supérieur à celui du manganèse. Citons l'exemple des borures:

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
(30) TiB	6.112	3.054	4.560	85.12
(30) MnB	5.560	2.977	4.145	68.61

La substitution porte cette fois sur le site pyramidal.

Cette règle est également valable en symétrie hexagonale: nous pouvons comparer  $\text{Fe}_2\text{P}$  à  $\text{Ti}_2\text{P}$  (en tenant compte du fait que  $\text{Ti}_2\text{P}$  est une surstructure de  $\text{Fe}_2\text{P}$  avec doublement du paramètre  $a$  (29).

(1) $\text{Fe}_2\text{P}$	$a = 5.865 \text{ \AA}$ ,	$c = 3.456 \text{ \AA}$ ,
(29) $\text{Ti}_2\text{P}$	$2a = 11.530 \text{ \AA}$ ,	$c = 3.458 \text{ \AA}$ ,

$$R(\text{Ti}) < R(\text{Fe}).$$

Le rayon ionique étant plus petit que le rayon de covalence, nous pensons que ces variations "anormales" du rayon atomique du métal de transition traduisent l'augmentation du caractère ionique de la liaison lorsque le nombre des électrons 3  $d$  diminue.

Le caractère sélectif des substitutions pourrait alors s'expliquer par le fait que le métal dont le caractère ionique est plus marqué s'entoure d'un nombre plus grand d'atomes de phosphore (ou d'arsenic) et occupe par conséquent le site pyramidal de phosphore (ou d'arsenic).

### Bibliographie

1. S. RUNDQVIST ET F. JELLINEK, *Acta Chem. Scand.* **13**, 425 (1959).
2. H. NOWOTNY, *Z. Anorg. Chem.* **254**, 31 (1947).
3. S. RUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1961 (1960).
4. M. ELANDER, G. HÄGG, ET A. WESTGREN, *Archiv. Kemi. Min. Geol.* **12 B**, 1 (1936).
5. R. FRUCHART, A. ROGER, ET J. P. SÉNATEUR, *J. Appl. Phys.* **40**, 1250 (1969).
6. A. ROGER, J. P. SÉNATEUR, ET R. FRUCHART, *Ann. Chim.* **4**, 79 (1969).
7. A. ROGER, Thèse, Faculté des Sciences, Orsay, 1970.
8. J. P. SÉNATEUR, Appareillages et Techniques de caractérisation des composés minéraux solides, Masson et Cie, *Séminaires Chimie Solide* **4**, 77 (1969-70).
9. A. NYLUND ET R. FRUCHART, à paraître.
10. L. HOLLAN, *Ann. Chim.* **1**, 437 (1966).
11. U. HENNIG ET F. PAWLEK, *Mh. Chem.* **95**, 322 (1963).
12. A. ROGER ET R. FRUCHART, *Mat. Res. Bull.* **3**, 253 (1968).
13. N. P. GRAZHDANKINA ET Z. S. BERSENYEV, *Zhur. Eksp. Teoret. Fiz.*, **51**, 1052 (1966).
14. N. MENYUK, J. A. KAFALAS, K. DWIGHT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **40**, 1324 (1969).
15. J. H. WESTBROOK, R. K. DICERBO, ET A. J. PEAT, General Electric Co, Report GE-58R1 2117 (1958).
16. F. X. SPIEGEL, D. BARDOS, ET PAUL A. BECK, *Trans. Met. Soc. AIME* **227**, 575 (1963).
17. C. B. SHOEMAKER ET D. P. SHOEMAKER, *Acta Crystallogr.* **18**, 900 (1965).
18. S. RUNDQVIST ET P. C. NAWAPONG, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2250 (1966).
19. S. RUNDQVIST ET P. TANSURIWONGS, *Acta Chem. Scand.* **21**, 813 (1967).
20. W. JEITSCHKO, *Acta Crystallogr.* **24**, 930 (1968).
21. W. JEITSCHKO, A. G. JORDAN, ET P. A. BECK, *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng.* **243**, 335 (1969).
22. B. DEYRIS, J. ROY-MONTREUIL, R. FRUCHART, ET A. MICHEL, *Bull. Soc. Chim. France* **4**, 1303 (1968).
23. B. MARKIV, Congrès de Moscou, 12-21 Juillet 1966, supplément *Acta Crystallogr.* 6-31.
24. B. MARKIV ET P. KRIPYAKEVICH, *Kristallographya* **11**, 859 (1966); *Sov. Phys. Crystallogr. (angl.)* **11**, 733 (1967).
25. S. STEEB ET G. PETZOW, *Trans. Met. Soc. AIME* **236**, 1756 (1966).
26. J. ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS, R. FRUCHART, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **266**, 615 (1968).
27. W. JEITSCHKO, *Acta Crystallogr.* **26**, 815 (1970).
28. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **8**, 83 (1955).
29. P. O. SNELL, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1942 (1968).
30. T. LUNDSTRÖM, *Arkiv Kemi* **31**, 227 (1969).
31. S. RUNDQVIST, *Arkiv. Kemi* **20**, 67 (1962).