

Le système $\text{Sr}_y\text{M}_{1-y}\text{FeO}_{2.5}-\text{Sr}_y\text{M}_{1-y}\text{FeO}_{3-x}$ *

MICHEL ZANNE ET CHARLES GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S., Service de Chimie Minérale A, Case Officielle no. 72, 54-Nancy 01, France

Received April 3, 1972

L'étude à 900°C est complète pour $M = \text{Ba}$ et limitée à $y > 0.5$ pour $M = \text{Ca}$; la pression d'oxygène est au maximum de 200 bars. Les diagrammes de phases sont établis par l'analyse chimique et les rayons X. Les propriétés électriques et magnétiques observées évoluent progressivement et s'interprètent par la modification graduelle des liaisons chimiques. La constante diélectrique est parfois élevée mais l'angle de pertes aussi. La substitution d'une partie du fer par Al, Ga, ou In provoque la formation de perovskites cubiques.

Introduction

Pour comprendre l'intérêt de ces oxydes quaternaires, c'est-à-dire comportant deux éléments alcalinoterreux, il faut d'abord rappeler les résultats obtenus sur les oxydes ternaires:

Cas du calcium

Il a suscité peu de travaux car la formation du ferrate IV nécessite de fortes pressions d'oxygène (au moins 20 kb). Seuls Kanamaru et al. (12) ont obtenu CaFeO_3 , perovskite, antiferromagnétique en dessous de 120°K avec le fer spin faible; ce composé semble admettre une nonstoechiométrie par lacunes d'oxygène.

Cas du strontium

La principale étude antérieure est celle de MacChesney (1): SrFeO_3 est une perovskite avec nonstoechiométrie par lacunes d'oxygène et se formule donc SrFeO_{3-x} (avec $2.70 < 3 - x \leq 3$); mais pour $3 - x$ compris entre 2.70 et 2.84 le réseau subit une distorsion quadratique. De son côté $\text{SrFeO}_{2.50}$ est orthorhombique, de type brownmillerite, avec répartition du fer en 2 sous-réseaux.

Selon MacChesney, SrFeO_3 est dans une situation intermédiaire entre les états "électrons localisés" et "électrons collectifs" car, d'une part la conductivité est métallique et l'effet Jahn-Teller inexistant mais d'autre part la susceptibilité

magnétique suit la loi de Curie-Weiss avec un moment effectif de $6.3 \mu\text{B}$ pour le fer et un caractère antiferromagnétique en dessous de 130°K.

Goodenough (20) considère ce moment magnétique comme anormalement élevé et trouve le caractère antiferromagnétique "déconcertant". Il admet que réellement le fer doit être dans l'état spin faible.

Nos résultats (2) confirment bien ceux de MacChesney pour le diagramme de phases, et, dans les grandes lignes, pour les mesures magnétiques. Le moment effectif du fer tetravalent mesuré est de $4.9 \mu\text{B}$, ce qui est sensiblement la valeur spin fort; il semble bien que les mesures de MacChesney aient été faites dans un intervalle de températures trop étroit, et surtout trop proche du point de Neel T_N , là où subsistent par conséquent des interactions magnétiques à courte distance (l'erreur ainsi introduite donne toujours un moment trop élevé). D'autre part, quand x croît, le moment diminue. Donc, ou le fer trivalent est spin faible, ou le fer tetravalent subit une transition spin fort-spin faible.

Cas du baryum

Malgré quelques désaccords, les auteurs antérieurs (3-6) admettent que BaFeO_{3-x} est une phase à lacunes d'oxygène avec $2.68 < 3 - x < 2.96$. Sa structure est celle du titanate de baryum hexagonal: l'empilement des octaèdres FeO_6 le long de l'axe c est du type 6 L (6 couches, de

* $M = \text{Ca}$ ou Ba .

séquence cch avec c: enchaînement cubique; h: hexagonal) c'est-à-dire que ces octaèdres partagent tantôt des faces, tantôt des sommets. D'autre part $BaFeO_{2.50}$ est isotype de son homologue au strontium.

Nos résultats (9-11) ajoutent deux autres phases métastables: $BaFeO_{3-z}$ perovskite quadratique avec $2.53 < 3 - z < 2.63$; $BaFeO_{3-u}$ hexagonal 12 L (cchh) polytype de $BaFeO_{3-x}$ avec $2.75 < 3 - u < 2.90$.

Nous avons également montré, en accord avec d'autres (3, 4) que le fer est dans l'état spin faible, quel que soit son degré d'oxydation, et que le transport électrique correspond à des semi-conducteurs par sauts (7, 8).

Cas mixtes

Il apparaît donc clairement que les phases $AFeO_{3-x}$ sont constituées d'octaèdres qui, selon les cas, mettent en commun des sommets (Ca et Sr) ou, alternativement, des sommets et des faces (Ba). Seul Brisi (15) a obtenu une perovskite au baryum; pour les autres auteurs (2-5) cela nécessite un rapport Ba/Fe différent de 1; il semble que le baryum soit trop gros pour satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt.

On sait d'autre part (13) que l'application de fortes pressions à un composé où les octaèdres partagent des faces provoque la transformation vers une structure plus compacte où ils partagent des sommets comme dans la perovskite.

Sans utiliser de hautes pressions, il nous a paru équivalent de remplacer progressivement le baryum par le strontium dans les différentes phases $BaFeO_{3-x}$, diminuant ainsi tout aussi bien les distances réticulaires. Ceci est à rapprocher de l'étude de (Ba, Sr) RuO_3 par Longo (16).

En même temps, il paraît intéressant d'étudier les propriétés de $SrFeO_{3-x}$ par substitution de Sr par Ba ou Ca, en raison du caractère particulier de ce composé au point de vue électronique.

Diagramme de Phases

Il est établi à 900°C par l'analyse chimique et l'étude aux rayons X. Les méthodes physiques et chimiques ont été décrites précédemment pour les oxydes ternaires (8). Ici compte surtout une bonne homogénéisation des réactifs, obtenue en utilisant des solutions comportant les différents cations dans les proportions voulues et en les traitant de façon à éviter toute ségrégation d'un constituant (2).

La seule étude antérieure est celle de Brisi pour (Ba, Sr) et de Shin et al. (23) pour (Sr, Ca). Brisi trouve une solution solide continue perovskite, Shin également mais limitée à $0.5 < y \leq 1$.

Cas de $(Sr, Ba_{1-y}FeO_{3-x})$

Partant de la phase hexagonale $BaFeO_{3-x}$ du type cch, la substitution Ba-Sr fait passer directement à la perovskite sans polytype intermédiaire [en fait, s'il en existe, leur différence de stabilité avec la perovskite est faible; il est donc difficile de les détecter (14)].

La composition limite de la phase hexagonale, donc saturée en strontium, est une fonction de x ; pour $x=0$, elle est voisine de $y=0.5$. Ceci correspond à la distance minimale d'approche des deux fers tétravalents, distance en deça de laquelle la répulsion l'emporte et la structure change. Quand x augmente on constate que la transition vers la perovskite est facilitée; nous y reviendrons plus loin.

A l'autre extrémité de l'échelle des compositions (y voisin de 1.0), le remplacement Sr-Ba dans $SrFeO_{3-x}$ dilate la maille et fait passer du cubique à l'hexagonal dès la valeur $y=0.9$ pour $x=0$. Ici encore, le point de transformation est une fonction de x , la perovskite étant toujours avantagée par un accroissement de la maille.

Cas de $Sr, Ba_{1-y}FeO_{3-u}$

Dans la phase hexagonale $BaFeO_{3-u}$, du type cchh, la contraction de la maille devrait faire apparaître, avant passage à la perovskite, un intermédiaire au moins qui serait la variété précédente cch. Mais en présence de Sr la synthèse de $BaFeO_{3-u}$ échoue, précisément parce que la moindre substitution Ba-Sr provoque la transition prévue: On obtient toujours la variété cch.

Il est intéressant de noter à ce sujet que si l'on considère d'autre part le système Ba (Fe, Co) O_{3-x} on observe la séquence: cch \rightarrow cchh \rightarrow h en allant du fer au cobalt (2). Ceci tend à prouver que, parmi tous les polytypes possibles entre la perovskite et l'empilement hexagonal simple, seule la variété cchh apparaît facilement, au moins à 900°C dans le cas du fer.

Diagramme complet $Ba_{1-y}Sr, FeO_{2.5-Ba_{1-y}Sr, FeO_{3-x}}$

Il est donné par la Fig. 1 qui appelle les commentaires suivants:

(a) La phase perovskite (notée P), observée pour Sr, subit une extension considérable vers

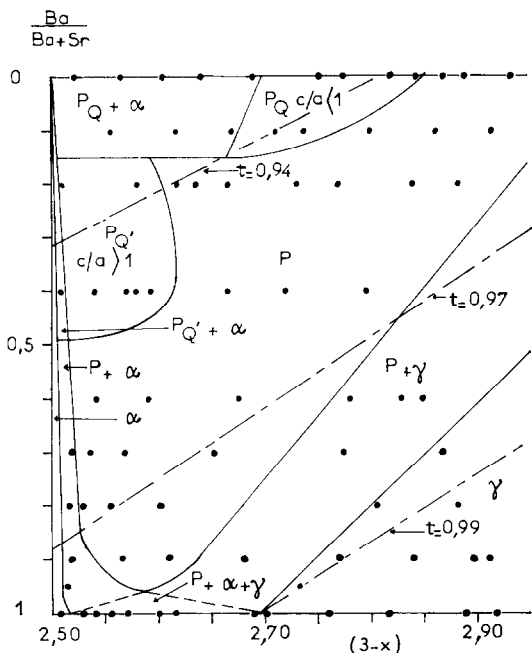


FIG. 1. Diagramme de phases (Ba, Sr)FeO_{2.5}-(Ba, Sr)FeO_{3-x}. Nomenclature: α: (Ba, Sr)FeO_{2.5} orthorhombique; γ: (Ba, Sr)FeO_{3-x} hexagonal, type cch; P: (Ba, Sr)FeO_{3-x} cubique, type Perovskite; P_Q: distorsion quadratique de P avec c/a < 1; P_{Q'}: distorsion quadratique de P avec c/a > 1; et t = 0.97 ligne isofacteur de tolérance pour la valeur 0.97.

les fortes teneurs en baryum et en lacunes d'oxygène. Ceci s'explique par des arguments géométriques: Le facteur de tolérance de Goldschmidt s'exprime ici par la relation:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{y r_{Sr} + (1-y) r_{Ba} + r_o}{2x r_{Fe^{3+}} + (1-2x) r_{Fe^{4+}} + r_o}$$

dans Sr_yBa_{1-y}FeO_{3-x},

dans laquelle il n'est pas tenu compte des lacunes. Or, selon Suchow, l'effet des lacunes est supérieur à zéro, parce que le réseau doit laisser au moins une certaine place pour un ion manquant, tout en subissant cependant une déformation de la structure parfaite (17). Ici les calculs montrent que cette remarque modifie peu les résultats obtenus. Nous n'avons donc pas retenu cette nuance, considérant par ailleurs que les résultats expérimentaux ne permettent pas de préciser si les défauts sont vraiment ponctuels (on peut s'attendre, en particulier, à un réarrangement local des oxygènes conduisant à une coordination 4 pour la moitié des ions Fe³⁺; à la limite c'est d'ailleurs la structure de la brownmillerite).

Sur la figure sont portées quelques lignes isofacteur de tolérance. Les rayons ioniques utilisés sont ceux de Goldschmidt (18). Celui du fer tetravalent est obtenu à partir de SrFeO₃ et vaut 0.60 Å. Il apparaît clairement que l'extension du domaine de la perovskite correspond à la direction des "lignes de niveau". La raison en est que si le baryum augmente la taille des cations A (dans ABO₃), le remplacement Fe⁴⁺ → Fe³⁺ accroît parallèlement celle des ions B, d'où une compensation et une déformation homothétique de la maille.

Ceci explique la pente, signalée plus haut, des courbes représentant les limites des phases hexagonale et perovskite. Mais un deuxième facteur joue dans le même sens: La polarisation de l'oxygène diminue avec 3 - x car le fer devient plus gros et moins chargé; or l'assemblage hexagonal est stabilisé par cette polarisation à cause de l'angle de valence Fe-O-Fe voisin de 90° (alors qu'il est de 180° dans la perovskite).

(b) Quand t prend des valeurs trop faibles la perovskite subit deux distorsions quadratiques. La phase P_Q (c/a < 1) est l'extension de la phase mentionnée pour le strontium seul. Par contre P_{Q'} (c/a > 1) est une nouvelle phase dont les limites sont:

$$0.5 < y < 0.85 \quad \text{et} \quad 2.52 < 3 - x < 2.60.$$

On peut noter que la séquence P_Q-P-P_{Q'} correspondant à une évolution continue du rapport c/a est compatible avec la classification des composés apparentés à la perovskite de Roth (19).

Cas de Sr_yCa_{1-y}FeO_{3-x}

Les résultats sont traduits par la Fig. 2. On note un rétrécissement progressif du domaine de la perovskite quadratique P_Q. Le diagramme est limité à y > 0.5 environ car les composés les plus riches en calcium sont de plus en plus difficiles à oxyder. L'aptitude à l'oxydation dans la série Ca-Sr-Ba passe donc par un maximum pour le strontium. Ceci est à rapprocher de la théorie de Schmitz-Dumont (24) sur la stabilité des combinaisons complexes dans la série Li-Cs où l'on note un optimum au niveau du potassium.

Propriétés

Propriétés électriques

Le Tableau I donne les valeurs de σ et de E (énergie d'activation) en fonction des deux

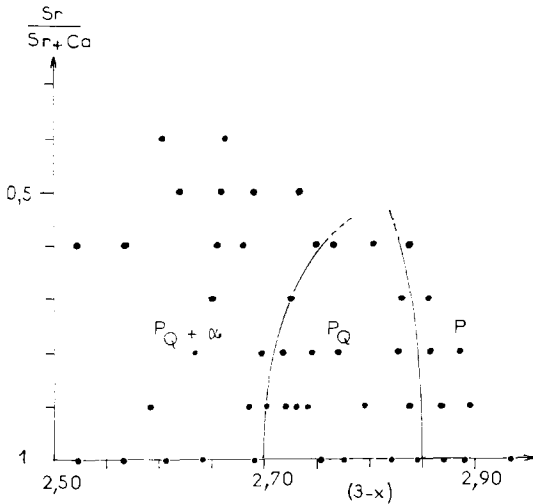


FIG. 2. Diagramme de phases $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{FeO}_{2.5}-(\text{Sr}, \text{Ca})\text{FeO}_{3-x}$. Nomenclature: P et P_Q comme sur Fig. 1.

paramètres chimiques x et y . On voit que les propriétés électriques varient d'une manière continue:

(a) Dans la série $(\text{Sr}_y\text{M}_{1-y})\text{FeO}_{2.82}$ quand le cation alcalino-terreux évolue de Ba à Sr puis Ca, σ augmente et E diminue sans discontinuité prononcée aux limites de phases (mais le nombre de compositions étudiées est trop limité pour affirmer l'inexistence certaine de discontinuité).

Au moins dans les domaines monophasés de type perovskite, cette évolution vers l'état électrons collectifs est due à un meilleur recouvrement des orbitales p_π de l'oxygène et t_{2g} du fer par suite de deux facteurs: la contraction de la maille et la diminution du caractère électro-

TABLEAU I
 $\text{A}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{2.80}$

Ba Ba + Sr	Sr Ca + Sr	E (eV)	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	Structure
1.0		0.29	6.0×10^{-4}	Hex
0.9		0.27	3.8×10^{-2}	Hex
0.8		0.20	7.0×10^{-2}	Hex
0.6		0.143	0.142	Hex + P
0.4		0.117	2.06	P
0.1		0.07	5.1	P
	1.0	0.065	4.0	P_Q
	0.9	0.052	9.3	P_Q
	0.7	0.047	20.8	P_Q
	0.6	0.030	17.8	P_Q

positif du cation alcalino-terreux, ce qui affaiblit la compétition entre les liaisons M-O de type σ et Fe-O de type π .

(b) Dans la série $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-x}$, donc à y constant, l'évolution, quand x augmente, consiste en une localisation accrue des électrons d . Ceci est en rapport avec deux facteurs: la dilatation de la maille (cas inverse du précédent) et l'abaissement de la charge formelle du fer; d'où une diminution du champ cristallin.

Propriétés magnétiques

(a) Tous les composés sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss dans le domaine 20-300°C. La Fig. 3 représente la variation de μ_{eff} en fonction de $3-x$ pour différentes valeurs de y .

Une substitution assez faible ($y = 0.9$) de Sr par Ba ou Ca modifie peu le moment. Ce fait est bien normal, mais, étant donné le caractère anormalement élevé de μ_{eff} , il est bon de montrer ainsi la cohérence des résultats expérimentaux. En particulier, le signe de $d\mu/dx$ implique l'une

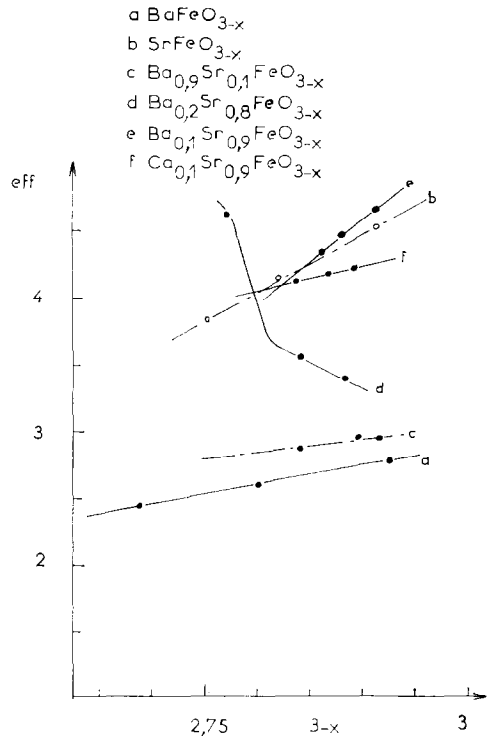


FIG. 3. Moment magnétique effectif en fonction de $3-x$. Nomenclature— a : BaFeO_{3-x} ; b : SrFeO_{3-x} ; c : $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-x}$; d : $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-x}$; e : $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-x}$; et f : $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-x}$.

ou l'autre des interprétations suivantes: le fer trivalent est spin faible, ou le fer tetravalent passe de spin fort à spin faible, comme le cobalt dans $La_xSr_{1-x}CoO_3$ (21).

Une autre possibilité consiste à admettre, dans le cadre de la théorie de Goodenough (13), que le moment expérimental est supérieur au moment théorique parce que l'intégrale de transfert b_π est comprise entre les deux valeurs critiques:

b_c — limite entre électrons collectifs et électrons localisés et

b_m — limite entre paramagnétisme de Langevin et paramagnétisme de Pauli.

ce qui est compatible avec les propriétés électriques.

Enfin une inversion de pente ($d\mu/dx$) apparaît pour $y = 0.8$ soit $Ba/Sr = \frac{1}{2}$. Alors le fer tetravalent est spin faible et le trivalent spin fort. Ceci est une étape vers $BaFeO_{3-x}$ où le fer est spin faible quel que soit son degré d'oxydation.

(b) La température de Neel (T_N) diminue régulièrement avec $3-x$, quel que soit y , comme le montre la Fig. 4. Mais la variation avec y à x constant est plus complexe:

Dans la phase hexagonale T_N diminue quand y augmente l'interprétation est délicate car les interactions magnétiques sont multiples par suite de l'existence de deux sites pour le fer. Par contre dans la perovskite un seul type d'interaction subsiste et on constate alors que T_N passe par un maximum pour $y=1$ ou voisin de 1. Ceci est compatible avec le diagramme de Goodenough (13) pour les perovskites donnant

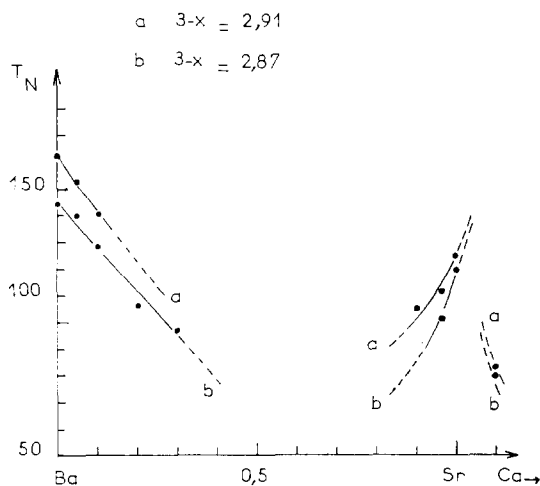


FIG. 4. Température de Néel en fonction de y dans $Sr_yBa_{1-y}FeO_{3-x}$ et, en partie, dans $Sr_yCa_{1-y}FeO_{3-x}$.

T_N en fonction de l'intégrale de transfert b_π . Il en résulte que si ce paramètre b_π est compris entre b_c et b_m , il est cependant très près de la borne inférieure b_c , donc à la limite des états électrons collectifs—électrons localisés. De plus, il faut noter que dans $CaFeO_3$, Kanamaru n'observe pas de paramagnétisme de Pauli, ce qui confirme encore que b_π est largement inférieur à b_m .

Propriétés diélectriques

La phase P_Q présente une forte analogie structurale avec $BaTiO_3$ quadratique ($c/a > 1$). Il est donc indiqué de mesurer sa constante diélectrique. Les échantillons étudiés sont: $Ba_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{2.522}$ et $Ba_{0.1}Sr_{0.9}FeO_{2.565}$.

L'étude de la constante diélectrique complexe $\epsilon_R = \epsilon' - j\epsilon''$ avec la fréquence et la température montre que:

(a) la composante ϵ' est très élevée, de l'ordre de 3×10^4 à $25^\circ C$ (contre 1500 pour $BaTiO_3$), et augmente avec la température;

(b) la composante ϵ'' est également notable, d'où un angle de pertes élevé; et

(c) vers 10^5 Hz se produit une relaxation du type $BaTiO_3$. Les résultats détaillés sont publiés par ailleurs (22).

Phases $Ba_{0.4}Sr_{0.6}M_vFe_{1-v}O_{3-x}$ ($M = Al, Ga, In$)

Les mesures de la constante diélectrique dans P_Q , conduisant à des résultats remarquables, incitent à rechercher des composés homologues mais isolants. Or la semiconductivité est due à la présence simultanée de deux degrés d'oxydation du fer. Mais d'autre part, les composés où le fer est purement trivalent ont la structure brownmillerite. Il est donc indiqué de rechercher par différentes substitutions des homologues ayant conservé le réseau perovskite quadratique; c'est ce qui est tenté ici par le truchement $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}, Ga^{3+},$ ou In^{3+} .

Les trois phases obtenues s'écrivent $Ba_{0.4}Sr_{0.6}M_vFe_{1-v}O_{3-x}$. Ce sont des perovskites non-stoechiométriques, mais cubiques et non plus quadratiques (tout au moins pour les composition étudiées, à savoir $v = 0.1$ pour Al et Ga, et 0.2 pour In; ces valeurs paraissent optimales pour rester dans le domaine monophasé).

L'étude de ces 3 nouveaux composés est en cours. Dès maintenant quelques résultats sont donnés ci-dessous pour $x = 0$; ils appellent peu de commentaires, mais on notera que, comme on

TABLEAU II
 PROPRIÉTÉS DE $Ba_{0.4}Sr_{0.6}M_xFe_{1-x}O_{2.50}$

M	v	a (Å)	ϵ'_{25}	ϵ''_{25}
Al	0.1	3.973	—	—
Ga	0.1	3.984	13	0.8
In	0.2	4.026	17	8.5

pouvait s'y attendre, la constante diélectrique de ces composés est assez quelconque en l'absence de fer tétravalent.

Conclusion

L'étude des oxydes quaternaires de fer comportant deux alcalino-terreux montre que l'évolution structurale est dominée par le facteur dimensionnel, et par conséquent comparable à ce que l'on obtient habituellement en jouant sur la pression.

La perovskite cubique $SrFeO_3$ s'étend très largement dans l'espace des compositions tolérant à la fois la substitution du strontium et des lacunes d'oxygène. Une nouvelle phase quadratique, distorsion de la précédente, apparaît cependant quand le taux de lacunes est trop grand. A la limite, quand le fer est purement trivalent, de nouvelles perovskites cubiques sont obtenues par légère substitution du fer par Al, Ga, ou In avec $Ba/Sr = \frac{2}{3}$.

L'étude des propriétés physiques permet de conclure que la liaison Fe-O est caractérisée par une intégrale de transfert b_π comprise entre les valeurs critiques b_c et b_m données pour la perovskite par Goodenough (cependant, à la composition $SrFeO_3$, b_π est très proche de b_c). D'autre part, la nouvelle phase perovskite quadratique a des propriétés diélectriques remarquables.

Bibliographie

1. J. B. MACCHESNEY, R. C. SHERWOOD, ET J. F. POTTER, *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965).
2. M. ZANNE, Thèse, Nancy (1972).
3. J. B. MACCHESNEY, J. F. POTTER, R. C. SHERWOOD, ET H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **43**, 3317 (1965).
4. S. MORI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 600 (1966).
5. T. NEGAS ET R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **73**, 425 (1969).
6. I. N. BELYAEV, *Kristallogr.* **14**, 910 (1969).
7. M. ZANNE ET C. GLEITZER, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **267**, 1601 (1968).
8. J. AUBRY, C. GLEITZER, ET M. ZANNE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268**, 2173 (1969).
9. C. GLEITZER, M. ZANNE, ET C. ZELLER, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **270**, 1496 (1970).
10. M. ZANNE ET C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1567 (1971).
11. M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2451 (1971).
12. F. KANAMARU, H. MIYAMOTO, Y. MIMURA, ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **5**, 257 (1970).
13. J. B. GOODENOUGH ET J. M. LONGO, "Landolt-Bornstein Groupe 3," Vol. 4, p. 134. Springer Verlag, Berlin (1970); Y. SYONO ET S. AKIMOTO, *J. Phys. Soc. Jap.* **26**, 993 (1969); J. M. LONGO ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **3**, 687 (1968).
14. P. HAGENMULLER, Communication personnelle.
15. C. BRISI, *Ann. Chim.* **45**, 431 (1955).
16. J. M. LONGO ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **3**, 687 (1968).
17. L. SUCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 87 (1968).
18. V. M. GOLDSCHMIDT dans "Structure & Properties of Inorganic Solids" (F. S. Galasso, Ed.), Pergamon Press, New York (1970).
19. R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **58**, 2736 (1957).
20. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
21. G. H. JONKER ET J. H. VAN SANTEN, *Physica (Utrecht)*, **16**, 337 (1950).
22. P. THOMAS, M. ZANNE, C. GLEITZER, A. HADNI, ET J. AUBRY (à paraître).
23. S. SHIN, F. KANAMARU, S. KUME, ET M. KOIZUMI, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.* **24**, 127 (1967).
24. B. O. SCHMITZ-DUMONT ET E. SCHMITZ, *Z. Anorg. Chem.* **252**, 329 (1944).