

## Effet Jahn-Teller Cooperatif et Affinité Tétraédrique des Ions $Mn^{2+}$ et $Zn^{2+}$ dans le Système $Mn_3O_4$ - $Zn_2SnO_4$

MARC NOGUES ET PAUL POIX

*E.R. 83 du C.N.R.S., Université de Paris XI, Laboratoire de Chimie Minérale, Bâtiment 420, 91405 Orsay, France*

Received November 28, 1973

La comparaison entre la synthèse à l'air et sous vide de la solution solide  $tMn_3O_4 + (1-t)Zn_2SnO_4$ , et l'étude cristallographique des composés non oxydés ont permis d'établir la répartition et la configuration électronique des cations dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). L'aspect compétitif entre les ions  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  à occuper le site tétraédrique est discuté. A l'air, la caractéristique inoxydable de  $Mn^{2+}$  en site A est clairement établie, tandis que le manganèse déplacé en site B s'oxyde en  $Mn^{3+}$ . Sous vide, la concentration critique d'ions  $Mn^{3+}$  en site B, entraînant un effet Jahn-Teller coopératif, est de l'ordre de 50%.

Un fait important a été également mis en évidence: la distorsion microscopique de l'octaèdre d'oxygène, que traduit le rapport entre les distances anion-cation longue et courte, est égale à la déformation macroscopique de la maille que représente le rapport  $c/a\sqrt{2}$ .

Comparison between synthesis in air and in vacuum of the solid solution  $tMn_3O_4 + (1-t)Zn_2SnO_4$ , and crystallographic study of the nonoxidized compounds allowed us to establish the distribution and the electronic configuration of cations in tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. The competitive aspect of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions to occupy tetrahedral site is discussed. In air, the non-oxidizable character of  $Mn^{2+}$  on an A-site is clearly borne out, whereas the B-site displaced manganese oxidizes to  $Mn^{3+}$ . In vacuum, the critical concentration of  $Mn^{3+}$  ion at the octahedral site, involving a cooperative Jahn-Teller effect, is about 50%.

An important fact has also been put forward: the microscopic distortion of the oxygen octahedra, which the ratio of long and short anion-cation distances expresses, is equal to the unit-cell macroscopic deformation that the ratio  $c/a\sqrt{2}$  represents.

### Introduction

La déformation du réseau cubique spinelle peut s'expliquer par la présence de certains cations, tels que  $Mn^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  par exemple, qui, lorsqu'ils sont localisés en site octaédrique, provoquent des distorsions du type Jahn-Teller (1). L'apparition de la déformation macroscopique de la maille est liée à une certaine concentration critique d'ions distordants en site B (2); cette concentration a été déterminée dans certaines solutions solides (3-10) et peut être influencée par les cations nondistordants présents dans la molécule. Cette concentration est en général voisine de 0.55 à 0.65 cation par site octaédrique.

La synthèse de l'orthostannate de manganèse  $Mn_2SnO_4$  (11), à partir du mélange  $SnO_2 + 2 MnO$ , conduisant à une solution solide entre  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2SnO_4$ , et le fait que l'ion  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) peut induire un effet Jahn-Teller, nous ont amenés à entreprendre l'étude des systèmes  $MeMn_2O_4$ - $Me_2SnO_4$ . Nous nous sommes intéressés dans un premier travail aux solutions solides  $ZnMn_2O_4$ - $Zn_2SnO_4$  (12) et  $Mn_3O_4$ - $Mn_2SnO_4$  (13) dans lesquelles les sites tétraédriques pouvaient être occupés par un seul et même cation  $Me^{II}$  ayant une forte affinité pour ce site. Dans le but de compléter ces précédents travaux, nous proposons, dans ce mémoire, l'étude du système  $Mn_3O_4$ - $Zn_2SnO_4$  dans lequel

le mécanisme de substitution est plus complexe :  $Mn^{2+} + 2 Mn^{3+} \rightleftharpoons 2 Zn^{2+} + Sn^{4+}$ .

Le mécanisme du phénomène Jahn-Teller coopératif qui conduit à la déformation du réseau nécessite, en particulier dans le cas du manganèse, l'apport d'informations précises. Nous nous sommes attachés à définir la répartition des cations et leurs configurations électroniques de façon à relier quantitativement distribution cationique et déformation cristalline.

### I. Données et Techniques Cristallographiques

Les composés étudiés cristallisent soit dans la structure cubique type spinelle de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , soit dans la structure quadratique type haussmanite de groupe d'espace  $I4_1/amd$ . Nous avons montré antérieurement (12, 13) que  $I4_1/amd$  est sous-groupe de  $Fd\bar{3}m$ , ce qui entraîne une correspondance entre les positions équivalentes, l'indexation et les intensités des plans de diffraction.

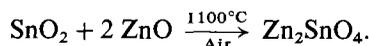
Les mesures de paramètres et d'intensités ont été faites avec un diffractomètre enregistreur Philips PW 1310/00; la méthode par "réflexion" sur un échantillon plan a été adoptée en utilisant la radiation  $\lambda K\alpha$  du cuivre et comme étalon interne NaCl:  $a = 5.639 \text{ \AA}$ . La distribution des cations et les paramètres de position de l'oxygène ont été déterminés par traitement des mesures d'intensités sur

ordinateur à l'aide d'un programme de calcul (14) dans lequel le facteur d'accord entre intensités observées et calculées est défini par :

$$R = (\sum |I_0 - I_c|) / (\sum I_0)$$

### II. Synthèse des Composés $t Mn_3O_4 + (1-t) Zn_2SnO_4$

$Mn_3O_4$  a été préparé par décomposition à l'air à  $1000^\circ\text{C}$  de l'oxalate de manganèse. Pour  $Zn_2SnO_4$  nous avons adopté la méthode proposée par Poix (15):



Deux méthodes de synthèse des solutions solides ont été envisagées, l'une à l'air, l'autre sous vide.

#### 1. Synthèse à l'Air

Les mélanges de  $Mn_3O_4$  et  $Zn_2SnO_4$ , pris en proportions calculées, sont placés en nacelle de platine et recuits à  $1100^\circ\text{C}$ ; les échantillons ainsi traités sont trempés à l'air, contrôlés par pesée et analysés aux rayons X. Nos observations sont rassemblées dans le Tableau I; elles montrent qu'il y a simultanément gain de poids et rejet de  $SnO_2$  pour  $t > 0.30$ ; ce résultat implique une oxydation des cations, autres que l'étain, présents dans la molécule. Nous proposons, pour interpréter ce phénomène d'oxydation, un

TABLEAU I

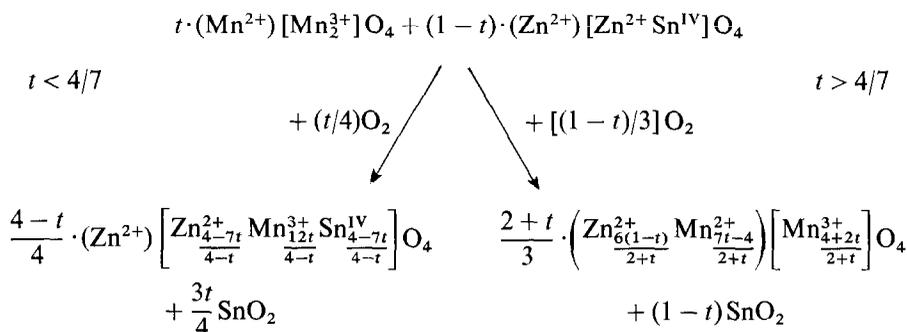
SYNTHÈSE À L'AIR DU SYSTÈME  $Mn_3O_4$ - $Zn_2SnO_4$ : COMPOSITION, DURÉE DES TRAITEMENTS THERMIQUES À  $1100^\circ\text{C}$ , CONTRÔLES PAR PESÉE ET ANALYSE AUX RAYONS X

$t$	Durée des recuits (Jours)	Gain de poids (mg/g)		Phases observées	
		Mesuré	Calculé	Principale	Secondaire
0.90	14	2.9	4.1	Quadratique	$SnO_2$
0.80	14	7.3	8.3	Quadratique	$SnO_2$
0.60	13	8.0	16.5	Quadratique	$SnO_2$
0.50	30	5.6	13.2	Quadratique	$SnO_2$
0.40	26	4.1	10.6	Quadratique	$SnO_2$
0.30	7	1	7.9	Cubique	
0.20	6	0	5.3	Cubique	
0.10	6	0	2.6	Cubique	

mécanisme de réaction qui tient compte des remarques suivantes:

- le rejet de  $SnO_2$  exclut en pratique l'existence de composés lacunaires; seul le manganèse est susceptible de s'oxyder;
- la température de préparation n'est pas compatible avec la stabilité de l'ion  $Mn^{+4}$ ;
- nous observons des phases de structure haussmanite, ce qui implique une concentration importante d'ions  $Mn^{3+}$ .

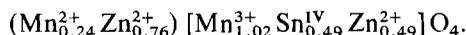
Ce mécanisme est le suivant; la mise en solution solide de  $Mn_3O_4$  et de  $Zn_2SnO_4$  s'accompagne d'un déplacement de  $Mn^{2+}$ , par les cations  $Zn^{2+}$ , des sites tétraédriques vers les sites octaédriques où le manganèse  $2+$  peut dès lors s'oxyder facilement en  $Mn^{3+}$ . Deux cas sont à considérer selon que la concentration totale en zinc est suffisante ( $t < 4/7$ ) ou non ( $t > 4/7$ ) pour occuper la totalité du site tétraédrique; les deux schémas possibles sont les suivants:



Les gains de poids ont été calculés, Tableau I, en admettant le maximum d'ions  $Zn^{2+}$  en site A et une oxydation de tous les ions  $Mn^{2+}$  déplacés en site B.

Nous remarquons que le gain de poids observé est toujours inférieur à celui calculé dans l'hypothèse maximum. Nous avons proposé le même mécanisme au cours de la synthèse de  $ZnMn_2O_4$  (12): réaction de  $ZnO$  sur  $2/3 Mn_3O_4$ , dans des conditions de préparation rigoureusement identiques, avec oxydation totale de  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$ ; du fait que ce mécanisme soit partiel dans la solution solide, la conclusion est dès lors évidente: une

proportion importante d'ions  $Mn^{2+}$  reste en site tétraédrique, même lorsque la concentration en ions  $Zn^{2+}$  est suffisante pour occuper la totalité de ce site. Par exemple pour le mixte  $t = 0.40$ , compte tenu du gain observé, la composition qui découle des remarques précédentes est:



Cette composition est compatible avec le fait que la phase observée présente la structure quadratique, en effet compte tenu des résultats obtenus antérieurement sur le système  $ZnMn_2O_4-Zn_2SnO_4$  (12) ceci est entièrement satisfaisant puisque  $[Mn^{3+}]_B \geq 1$ .

### 2. Synthèse sous Vide

L'impossibilité d'obtenir à l'air des phases exemptes d'impuretés nous a amené à faire nos préparations sous vide. Les mélanges entre  $Mn_3O_4$  et  $Zn_2SnO_4$  sont mis en tube de platine lequel est ensuite placé dans une ampoule de silice scellée sous vide; les recuits, effectués à  $1100^\circ C$ , sont entrecoupés de

broyages d'homogénéisation et de contrôles par analyse aux rayons X; les ampoules sorties du four sont trempées à l'air. Les traitements thermiques et les phases obtenues sont présentés dans le Tableau II. En aucun cas nous n'avons observé de rejet de  $SnO_2$ , ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a pas eu oxydation du manganèse  $2+$  mis en solution solide.

### III. Etude Cristallographique des Phases Préparées sous Vide

L'analyse qualitative aux rayons X des

TABLEAU II

SYNTHÈSE SOUS VIDE DU SYSTÈME  $Mn_3O_4-Zn_2SnO_4$ :  
COMPOSITION, DURÉE DES TRAITEMENTS THERMIQUES À  
1100°C ET PHASES APPARUES

$t$	Durée des recuits (Jours)	Structure des phases finales observées
0.80	10	Quadratique
0.60	16	Quadratique
0.55	16	Quadratique
0.52	15	Quadratique
0.50	15	} Domaine biphasé: "Spinelle-haussmanite"
0.45	10	
0.40	7	Cubique
0.30	4	Cubique
0.10	4	Cubique

phases obtenues met en évidence trois domaines différents:

- un domaine de phases à structure cubique pour  $t \leq 0.40$ ;
- un domaine biphasé "spinelle-haussmanite" pour  $0.40 < t < 0.52$ ;
- un domaine de phases à structure quadratique pour  $t \geq 0.52$ .

Notre étude n'a porté que sur les composés monophasés. Notons que pour  $Mn_3O_4$ , nos résultats sont en bon accord avec ceux relevés dans la bibliographie (16, 17), de même que pour  $Zn_2SnO_4$  (15, 18).

Le Tableau III présente l'ensemble de nos mesures paramétriques. Le rapport  $c/a'$ , qui traduit la déformation de la maille, montre une variation brusque entre les deux systèmes: le passage entre les structures haussmanite et spinelle est discontinu.

L'étude des intensités de raies a permis de déterminer les paramètres de position de l'oxygène et la distribution des cations: Tableau IV. Du point de vue facteur de diffusion atomique, si l'étain diffère notablement des autres cations, il est possible de distinguer le zinc du manganèse, cependant les résultats quant à la répartition  $Mn^{2+}-Zn^{2+}$  sont peu précis; les distributions proposées en site A sont celles qui ont donné le meilleur facteur d'accord et sont estimées à  $\pm 0.05$  cation.

TABLEAU III

COMPOSITION, PARAMÈTRES ET DÉFORMATION CRISTALLINE  $c/a'$  DES PHASES  $Mn_3O_4-Zn_2SnO_4^a$

$t$	$a_c$ ou $a_1$ (Å) $\pm 0.004$	$a' = a\sqrt{2}$ (Å) $\pm 0.004$	$c$ (Å) $\pm 0.005$	$c/a'$ $\pm 0.002$
1	8.564	8.146	9.462	1.161
0.90	8.575	8.212	9.348	1.138
0.80	8.586	8.256	9.285	1.124
0.60	8.605	8.382	9.067	1.081
0.55	8.606	8.393	9.047	1.078
0.52	8.603	8.400	9.021	1.074
0.40	8.615			1
0.30	8.629			1
0.10	8.649			1
0	8.656			1

<sup>a</sup>  $a_c$  paramètre des phases cubiques;  $a' = a\sqrt{2}$  et  $c$  paramètres des phases quadratiques; le paramètre équivalent  $a_1 = (a'^2c)^{1/3}$  est égal à la racine cubique de deux fois le volume de la maille quadratique.

Nous remarquons que, quel que soit le terme de la solution solide, la proportion d'ions  $Mn^{2+}$  en site tétraédrique est importante et reste supérieure à celle en site octaédrique. Le calcul de la distance moyenne  $(Me-O)_4$  montre que celle-ci diminue à mesure que la concentration  $[Zn^{2+}]_A$  augmente; ce résultat est conforme aux invariants proposés par Poix (19):  $(Mn^{2+}-O)_4 = 2.041 \text{ \AA}$  et  $(Zn^{2+}-O)_4 = 1.970 \text{ \AA}$ . Lorsque la composition de la solution solide varie de  $\Delta t$ , un certain nombre d'ions  $Mn^{2+}$  sont mis en solution; l'affinité du manganèse à occuper les sites tétraédriques est la fraction de ce nombre d'ions qui se place en site A. Nous remarquons que dans le domaine de phases cubiques cette affinité, qui est totale pour  $0 < t \leq 0.30$ , décroît brusquement pour devenir pratiquement nulle pour  $t = 0.40$ . Dans le domaine de phases quadratiques cette affinité, nulle pour  $1 > t \geq 0.80$ , augmente rapidement lorsque  $t$  est égal ou supérieur à 0.70 pour devenir presque totale pour  $t = 0.50$ . Cette affinité évolue donc différemment dans chaque domaine de phases uniques.

TABLEAU IV

ETUDE DES INTENSITÉS DES COMPOSÉS PRÉPARÉS SOUS VIDE. FACTEUR D'ACCORD  $R$ , DISTRIBUTION DES CATIONS, PARAMÈTRES D'OXYGÈNE ( $x_c$  DANS  $Fd3m$ ;  $x_q$  ET  $z_q$  DANS  $I4_1/amd$ ), DISTANCES CATION-ANION (EN SITE A:  $(Me-O)_4$ ; EN SITE B:  $[Me-O]_6$  DANS  $Fd3m$ ,  $\beta_1 = [Me-O]_6$  COURTE ET  $\beta_2 = [Me-O]_6$  LONGUE DANS  $I4_1/amd$ )

$t$	$R$ (%)	Site A		Sites B				$x_c$		$(Me-O)_4$ (Å)	$[Me-O]_6$ (Å)		
		$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{3+}$	$Sn^{IV}$	$x_q$	$z_q$		$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_2/\beta_1$
1	7	1				2		0.288	0.384	2.02	1.95	2.28	1.17
0.90	5	0.80	0.20	0.10	0	1.80	0.10	0.229	0.382	2.00	1.97	2.27	1.15
0.80	7.5	0.60	0.40	0.20	0	1.60	0.20	0.232	0.382	1.98 <sub>5</sub>	1.99	2.25 <sub>6</sub>	1.13
0.60	4.5	0.40	0.60	0.20	0.20	1.20	0.40	0.232	0.381	1.98 <sub>2</sub>	2.02	2.21 <sub>6</sub>	1.09
0.40	5.5	0.25	0.75	0.15	0.45	0.80	0.60	0.382		1.97		2.09 <sub>4</sub>	1
0.30	7	0.30	0.70	0	0.70	0.60	0.70	0.382		1.97 <sub>6</sub>		2.09 <sub>8</sub>	1
0	6.5		1		1			0.382		1.97 <sub>8</sub>		2.10 <sub>4</sub>	1
Précision: $\Delta[Mn^{2+}]_{A \text{ ou } B} = \pm 0.05$								$\pm 0.003$		$\pm 0.02$	$\pm 0.02$		$\pm 0.01$

IV. Discussion

On peut évidemment émettre quelques doutes sur la précision avec laquelle les distributions relatives  $(Zn^{2+}-Mn^{2+})_A$  sont obtenues pour les composés préparés sous vide. En fait, les résultats observés à l'air démontrent la validité de ces distributions et prouvent que la marge d'erreur admise est dans tous les cas un maximum.

Une première comparaison est évidente: les composés  $t < 0.30$  préparés à l'air ne donnent lieu à aucun gain de poids ni rejet de  $SnO_2$ , et nous constatons que leurs paramètres de maille sont très voisins de ceux des composés préparés sous vide: Tableau V. Le fait qu'il n'y ait pas d'oxydation à l'air implique que la concentration en  $Mn^{2+}$  en site B est nulle; cet ion est en site A.

TABLEAU V

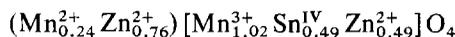
VALEURS DES PARAMÈTRES CRISTALLINS DES PHASES PRÉPARÉES À L'AIR ET SOUS VIDE POUR  $t < 0.30$

$t$	$a_c$ (Å)		Précision
	Vide	Air	
0.10	8.649	8.646	$\pm 0.003$
0.20	8.635	8.636	$\pm 0.003$

Une deuxième comparaison qualitative peut être faite en déduisant des résultats obtenus un mécanisme général de formation des phases à l'air:

- 1er temps: mise en solution entre  $Mn_3O_4$  et  $Zn_2SnO_4$  et déplacement simultané de  $Mn^{2+}$  de A vers B par le zinc
- 2e temps: oxydation de  $Mn^{2+}$  en site B et rejet de  $SnO_2$

ainsi, pour le mixte  $t = 0.40$ , nous trouvons à l'air:



nous remarquons que le taux d'ions  $(Zn^{2+}-Mn^{2+})_A$  est très voisin pour le composé synthétisé sous vide:  $(Mn_{0.25}^{2+} Zn_{0.75}^{2+})_A$ .

Une remarque analogue peut être faite sur les autres composés; par exemple, pour le mixte  $t = 0.60$ : d'une part le gain de poids mesuré est de l'ordre de 50% de celui calculé, d'autre part l'étude cristallographique du terme sous vide ne place en site B que 50% des cations  $Mn^{2+}$  susceptibles d'être déplacés par le zinc.

Ceci prouve d'une part que ce mécanisme de déplacement du manganèse par le zinc dépend peu du phénomène d'oxydation; d'autre part il n'est pas général et semble lié à la composition de la solution solide; signalons que ce mécanisme est proposé pour

des composés trempés d'une température donnée.

Une confirmation de tous ces résultats a été obtenue du point de vue magnétique. Le mixte  $t=0.50$  préparé à l'air est ferrimagnétique: cette propriété nécessite la présence d'ions porteurs de moment en site A, en l'occurrence  $Mn^{2+}$ , et lève toute ambiguïté quant à la validité de notre analyse des résultats expérimentaux. Sous vide,  $t=0.40$  est également ferrimagnétique à basses températures; signalons que les valeurs de la constante de Curie des composés synthétisés sous vide varient linéairement en fonction de  $t$  et sont en très bon accord avec les valeurs calculées à partir de la composition proposée dans le Tableau IV en prenant pour l'ion  $Mn^{3+}$  un état de spin fort compatible avec un effet Jahn-Teller.

Les distributions et les configurations électroniques des cations dans les sites cristallographiques étant bien établies nous permettent d'affirmer qu'une occupation de 52% des sites B par  $Mn^{3+}$  est suffisante pour entraîner un effet coopératif. Ce résultat paraît devoir s'accorder avec l'hypothèse de Goodenough et Loeb (2) selon laquelle, dans le domaine cubique, la distorsion de chaque octaèdre est inhibée par l'énergie de cohésion du réseau. Au delà de la concentration critique,  $t \geq 0.52$ , l'allongement des octaèdres suivant l'axe C devient coopératif et provoque directement la déformation quadratique. Ce taux est légèrement plus faible que celui généralement proposé par d'autres auteurs (3-10) et voisin de celui que nous avons obtenu, 50% dans le système  $ZnMn_2O_4-Zn_2SnO_4$  (12); cependant, il est supérieur au taux déterminé dans la solution solide  $Mn_3O_4-Mn_2SnO_4$  (13): 40%. Ces différences mettent en évidence l'influence des cations non distordants sur l'effet coopératif Jahn-Teller.

L'étude structurale fait apparaître un phénomène important dans le domaine de phases à structure quadratique:  $0.52 \leq t \leq 1$ . Comme dans les systèmes  $ZnMn_2O_4-Zn_2SnO_4$  et  $Mn_3O_4-Mn_2SnO_4$ , la distorsion de l'octaèdre d'oxygène, représentée par le rapport entre la distance longue anion-cation  $\beta_2$  et la distance courte  $\beta_1$ , Tableau IV, est égale à la déformation de la maille représentée par le

rapport des paramètres cristallins  $c$  et  $a\sqrt{2}$ , Tableau III, de la structure quadratique.

Il existe donc une relation directe entre la distorsion microscopique et la déformation macroscopique. C'est la troisième fois que nous observons cette règle dans les systèmes manganites-orthostannates.

### Conclusion

La compétition entre le zinc et le manganèse à occuper le site A peut surprendre car tous les spinelles  $ZnMe_2O_4$  sont directs, rappelons cependant que la majorité des composés  $MnMe_2O_4$  présente aussi cette tendance. Le phénomène observé montre que l'affinité tétraédrique ou octaédrique d'un cation est une propriété évolutive qui dépend essentiellement de la composition globale de la molécule et du type de structure dans lequel il est engagé.

Les mesures par thermogravimétrie et par diffraction de rayons X sont cohérentes entre elles et mettent en évidence une concentration critique de 0.52 ion  $Mn^{3+}$  par site octaédrique. L'étude des propriétés magnétiques montre que, comme il est généralement constaté, la déformation de la maille spinelle peut être attribuée à l'ion  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) à l'état de spin fort. La déformation macroscopique, par effet Jahn-Teller Coopératif, est directement proportionnelle à l'amplitude de la distorsion de l'octaèdre du fait que  $\beta_2/\beta_1$  est égal à  $c/a\sqrt{2}$ ; à notre connaissance, ce dernier résultat n'a jamais été signalé dans la littérature.

### References

1. H. A. JAHN ET E. TELLER, *Proc. Roy. Soc. London* **A161**, 220 (1937); et **A164**, 117 (1938).
2. J. B. GOODENOUGH ET A. LOEB, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
3. B. MASON, Dissertation, *Geol. FÖREN. Stock. För.* **65**, 97 (1943).
4. P. F. BONGERS, Thèse Leiden (1957).
5. G. I. FINCH, A. P. B. SINHA, ET K. P. SINHA, *Proc. Roy. Soc. London* **A242**, 28 (1957).
6. D. G. WICKHAM ET W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351 (1958).
7. A. MILLER, *Phys. Rev.* **116**, 1481 (1959).
8. G. BLASSE, *Philips Res. Rept.* **20**, 528 (1965).
9. M. GRENOT, Thèse Paris (1966).

10. N. BAFFIER ET M. HUBER, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 737 (1972).
11. M. NOGUES ET P. POIX, *Ann. Chim.* **3**, 335 (1968).
12. M. NOGUES ET P. POIX, *Ann. Chim.* **7**, 301, (1972).
13. M. NOGUES ET P. POIX, *J. Solid State. Chem.* **9**, 330 (1974).
14. M. NOGUES, Programme de Calcul sur I.B.M. 370/165, C.I.R.C.E. du C.N.R.S.
15. P. POIX, *Ann. Chim.* **13**, 10 (1965).
16. K. SATOMI, *J. Phys. Soc. Japan* **2**, 16 (1961).
17. B. BOUCHER, R. BUHL, ET M. PERRIN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2429 (1971).
18. T. F. W. BARTH ET E. POSJNAK, *Z. Kristallogr.* **82**, 325 (1932).
19. P. POIX, *Bull. Soc. Chim.* 1085 (1965).