

Evolution Structurale sous Haute Pression des Phases K_2MO_3 ($M = Zr, Hf, Sn, Pb$)

CLAUDE DELMAS, GÉRARD DEMAZEAU, MICHEL DEVALETTE,
CLAUDE FOUASSIER, ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received May 3, 1976

The study of the high-pressure modifications of the oxides K_2MO_3 ($M = Zr, Hf, Sn, Pb$) confirms the tendency of potassium to adopt the trigonal prismatic coordination in layer oxides: The β form is characterized by layers of $(K, M)O_6$ octahedra with common edges, between which other potassium atoms are inserted with prismatic coordination. For $M = Zr$ and Hf , an increase of pressure or temperature transforms β to the γ or δ variety, both derived from the NaCl structure. The influence of the electronegativity of M on the potassium coordination in layer structures is discussed.

Les structures des oxydes K_2MO_3 obtenus sous pression d'un bar peuvent être classées en trois types, qui diffèrent notamment par le polyèdre de coordination de l'élément tétravalent M :

Lorsque celui-ci est de faible dimension ($M = Ge$) le site est tétraédrique. Il devient octaédrique pour les éléments les plus volumineux ($M = Ce, Pr, Tb, Th$) (1-3). Il est pyramidal à base carrée pour les éléments ayant un rayon ionique intermédiaire ($M = Ti, Zr, Hf, Sn, Pb$) (4-8) (Tableau I).

Dans ce dernier cas la structure a été déterminée sur un cristal de K_2PbO_3 (9). Les pyramides $[MO_5]$ s'assemblent grâce à des arêtes communes en constituant des files séparées par des atomes de potassium, eux-mêmes disposés dans des sites de coordinence 6 de basse symétrie.

Les oxydes dans lesquels l'élément tétravalent a la coordinence 6 comportent des structures à couches de type $NaFeO_2\alpha$, la formulation étant alors: $K(K_{1/3}M_{2/3})O_2$. Dans de tels réseaux les oxygènes forment un empilement c.f.c. $ABCABC$ dont les cations occupent les sites octaédriques. Les couches cationiques sont constituées alternativement

soit par le potassium seul, soit par le potassium et l'élément tétravalent dans un rapport de 1 à 2. La répartition des ions monovalents et tétravalents dans les couches contenant ces deux ions semble statistique, dans la mesure où aucune raie de surstructure n'a pu être décelée sur les spectres de diffraction X.

L'application de pressions élevées était susceptible de porter de 5 à 6 la coordinence de l'élément tétravalent des phases à structure K_2PbO_3 . Un tel accroissement laissait présager l'obtention de structures, telle que $NaFeO_2\alpha$, dérivées de NaCl. Il existait toutefois une autre possibilité: nous avons récemment mis en évidence une série d'oxydes K_xMO_2 (avec $x \simeq \frac{1}{2}$ ou $\frac{2}{3}$) ($M = Cr, Mn, Co$) caractérisés par des structures comportant des feuillets d'octaèdres $(MO_2)_n$ entre lesquels le potassium s'insère avec une coordinence prismatique triangulaire (10). Ces phases n'ont pu être obtenues qu'avec des éléments M dont l'électronégativité x_p est supérieure ou égale à 1,3 dans l'échelle de Pauling. Les éléments IVA et surtout IVB étant plus électronégatifs que les terres rares ou le thorium, on ne pouvait donc écarter pour les phases K_2MO_3 l'hypothèse d'une structure à feuillets $(K_{1/3}M_{2/3}O_2)_n$

TABLEAU I
COORDINENCE DE L'ÉLÉMENT M DANS LES PHASES $K_2MO_3^a$

	M^{4+}									
	Ge ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Pb ⁴⁺	Tb ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Th ⁴⁺
Rayon ionique (Å) (8)	0.54	0.60	0.69	0.71	0.72	0.77	0.76	0.78	0.80	1.00
Coordinence de M	4			5				6		

^a Afin de permettre la comparaison, tous les rayons ioniques ont été donnés pour la coordinence 6.

séparés par des ions potassium en coordinence prismatique.

Afin de préciser l'influence de l'élément M sur la structure des oxydes lamellaires nous avons donc effectué une étude des transitions structurales sous haute pression des oxydes K_2MO_3 ($M = Ti, Zr, Hf, Sn, Pb$).

Préparation

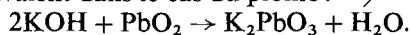
(1) Des phases basse pression

Ces phases ont été préparées :

— par synthèse directe pour $M = Ti, Zr, Hf, Sn$: $K_2O + MO_2 \rightarrow K_2MO_3$.

La réaction est effectuée à 450°C dans un creuset en argent introduit dans un tube de verre scellé sous vide.

— par action de la potasse sur l'oxyde tétravalent dans le cas du plomb :



Cette réaction est réalisée à 450°C sous courant d'oxygène de manière à éliminer toute trace de plomb divalent.

(2) Des phases haute pression

Les équipements employés comme générateurs de hautes pressions utilisent un dispositif

de type "belt" (11). Ils ont été décrits antérieurement ainsi que le mode opératoire (12). Le tube en or contenant la phase basse pression est placé au sein d'un microfour noyé dans une cellule en pyrophyllite. Les matériaux étudiés étant particulièrement hygroscopiques, une couche d'oxyde de lanthane susceptible d'absorber toute trace d'eau provenant de la pyrophyllite est intercalée entre le microfour et la cellule. Les réactions duraient entre 15 et 40 minutes, elles étaient suivies d'une trempe en température, la pression étant ensuite diminuée progressivement.

Le Tableau II rassemble les résultats obtenus lors de trois traitements, deux effectués à 600°C sous pressions respectives de 70 et de 110 kb, le troisième à 900°C à 70 kb.

Nous appellerons α les phases obtenues à pression ordinaire. Aucune transformation n'est décelable dans le cas du titane même sous pression de 110 kb. En revanche à 600°C à 70 kb les phases relatives au zirconium, à l'étain et au plomb sont transformées en une variété nouvelle que nous désignerons par β . Une comparaison des spectres X montre que ces quatre phases sont isotopes.

TABLEAU II

CONDITIONS D'EXISTENCE DES DIVERS TYPES STRUCTURAUX MIS EN ÉVIDENCE POUR LES OXYDES K_2MO_3 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

	K_2TiO_3	K_2ZrO_3	K_2HfO_3	K_2SnO_3	K_2PbO_3
450°C, 1 bar	α	α	α	α	α
600°C, 70 kb	α	β	β	β	β
600°C, 110 kb	α	γ	γ	β	β
900°C, 70 kb	α	δ	δ	β	β

A 600°C sous pression de 110 kb les oxydes K_2ZrO_3 et K_2HfO_3 se transforment en une variété que nous appellerons γ . A 900°C sous 70 kb de pression c'est une quatrième variété δ que nous obtenons pour ces deux composés.

Ces accroissements de pression et de température laissent en revanche inaltérées les variétés β de K_2SnO_3 et de K_2PbO_3 .

Étude structurale des phases $K_2MO_3\beta$ ($M = Zr, Hf, Sn, Pb$)

Les spectres de poudre de ces phases ont été indexés dans le système hexagonal. Les valeurs des paramètres sont regroupées au Tableau III. Leur évolution est en bon accord avec celle des rayons ioniques des ions M^{4+} .

Les raies intenses peuvent être indexées dans le système hexagonal également mais avec des paramètres plus petits: $a' = a/3^{1/2}$; $c' = c$. Ces valeurs sont proches de celles obtenues précédemment pour les phases $K_{0,67}CoO_2$ (13) et $K_x[In_xM_{1-x}]O_2$ ($M = Zr, Hf, Sn, Pb$) (14). Une comparaison des intensités mesurées confirme l'analogie structurale. Pour rendre compte de la répartition cationique au sein du réseau oxygéné, les phases β doivent donc se formuler:

$K[K_{1/3}M_{2/3}]O_2$. La structure est caractérisée par un empilement $AABB$ des oxygènes. L'élément tétravalent et un quart des atomes de potassium (K_{II}) occupent les sites octaédriques entre les couches A et B , tandis que les atomes alcalins restants (K_I) se placent dans les lacunes prismatiques que laissent entre eux les feuillettes ($K_{1/3}M_{2/3}O_2$).

Les raies de surstructure dont l'indexation nécessite de multiplier le paramètre a' par $3^{1/2}$ peuvent être attribuées à un ordre entre le potassium et l'ion tétravalent M^{4+} au sein des couches mixtes. La symétrie hexagonale impose que chaque atome monovalent soit entouré par 6 atomes tétravalents.

La Fig. 1 donne la projection sur le plan xOy de la maille élémentaire. A cette disposition correspond le groupe d'espace $P6_3/mcm$. La maille contient 6 motifs $K[K_{1/3}M_{2/3}]O_2$. Nous avons effectué un calcul d'intensités pour la phase $K_2PbO_3\beta$. (Ce choix a été guidé par l'excellente qualité du spectre Debye-Scherrer obtenu.) Le tableau IV regroupe les coordonnées réduites utilisées pour ce calcul. Les positions non particulières des atomes ont été déterminées à partir des distances interatomiques usuelles. La répartition ordonnée observée au sein des couches mixtes entraîne

TABLEAU III
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES PHASES $K_2MO_3\beta$

	M			
	Zr	Hf	Sn	Pb
a (Å)	5.837 ± 0.008	5.814 ± 0.008	5.762 ± 0.008	5.958 ± 0.008
c (Å)	12.33 ± 0.02	12.31 ± 0.02	12.26 ± 0.02	12.39 ± 0.02

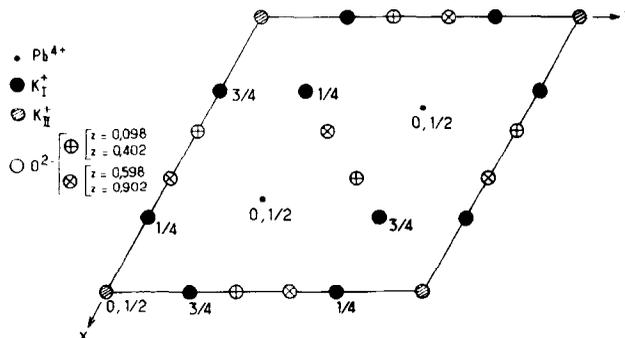


FIG. 1. Projection sur le plan xOy de la maille de $K_2PbO_3\beta$ (les valeurs numériques représentent les cotes).

TABLEAU IV

COORDONNÉES RÉDUITES AU SEIN DE LA MAILLE DE $K_2PbO_3\beta$

Pb(4d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0	} Site octaédrique
K _{II} (2b)	0	0	0	
K _I (6g)	0.730	0	$\frac{1}{3}$	} Site prismatique
O (12k)	0.415	0	0.098	

TABLEAU V

SPECTRE DE DIFFRACTION X DE $K_2PbO_3\beta$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}
0 0 2	6.17	6.20	70	67
1 0 0 ^a	5.16	5.16	26	25
1 0 2 ^a	3.97	3.96	34	46
0 0 4	3.09	3.10	29	24
1 1 0	2.979	2.979	26	35
1 1 2	2.690	2.685	108	100
1 0 4 ^a	2.662	2.656	4	5
2 0 0 ^a	2.580	2.580	1	3
1 1 3	2.416	2.416	11	7
2 0 2 ^a	2.381	2.382	3	3
1 1 4	2.151	2.147	40	42
0 0 6	2.066	2.065	3	2
2 0 4 ^a	1.982	1.982	12	11
2 1 0 ^a	1.953	1.950	8	7
1 0 6 ^a	1.915	1.917	8	5
2 1 2 ^a	1.863	1.860	5	6
3 0 0	1.723	1.720	26	16
1 1 6	1.694	1.697	26	29
{ 3 0 2	1.658	1.657	16	15
{ 2 1 4 ^a		1.650	7	
2 0 6 ^a	1.612	1.612	3	3
0 0 8	1.548	1.549	5	4
3 0 4	1.505	1.504	17	17
2 2 0	1.495	1.490	4	6
2 2 2	1.451	1.448	15	15

^a Raies de surstructure.

un déplacement important des atomes d'oxygène. Au Tableau V nous avons regroupé les distances réticulaires observées, leur indexation, les intensités calculées et observées. La bonne concordance entre les intensités

calculées et observées confirme la validité de l'hypothèse retenue pour la surstructure.

Étude structurale des phases $K_2MO_3\gamma$ ($M = Zr, Hf$)

Il était légitime de supposer que la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ subie par les oxydes K_2ZrO_3 et K_2HfO_3 lorsqu'on augmente la pression résultait de l'accroissement des forces de répulsion entre couches d'oxygènes appartenant à des feuilletts adjacents et qu'elle correspondait donc au passage d'une coordinence prismatique du potassium de type K_1 à une coordinence octaédrique.

Les spectres de poudre des phases γ caractérisent effectivement un réseau de type $NaFeO_2\alpha$ analogue à celui des phases K_2MO_3 contenant un ion M^{4+} de grande taille ($M = Ce, Pr, Tb, Th$). Les raies les plus intenses du spectre X s'indexent avec la maille rhomboédrique correspondante. Mais la présence de raies de surstructure conduit à multiplier le paramètre a_{hex} de la maille par $3^{1/2}$. Les paramètres des mailles hexagonales sont alors les suivants:

$$K_2ZrO_3\gamma: \quad a = 5.889 \pm 0.010 \text{ \AA}, \\ c = 18.51 \pm 0.03 \text{ \AA},$$

TABLEAU VI

SPECTRE DE DIFFRACTION X DE $K_2HfO_3\gamma$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I/I</i> ₀
0 0 3	6.19	6.18	63
1 0 3 ^a	3.91	3.92	10
0 0 6	3.07	3.09	42
1 0 5 ^a	2.995	2.995	10
1 1 1	2.883	2.888	33
1 1 2	2.789	2.789	60
1 0 6 ^a	2.636	2.640	5
1 1 4	2.474	2.475	100
1 1 5	2.300	2.297	5
1 1 7	1.960	1.965	10
1 1 8	1.820	1.818	40
3 0 0	1.688	1.688	40
3 0 3	1.631	1.629	10

^a Raies de surstructure.

K₂HfO₃γ: $a = 5.847 \pm 0.010 \text{ \AA}$
 $c = 18.57 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Le spectre de poudre de K₂HfO₃γ est donné au Tableau VI.

Les raies de surstructure traduisent un ordre potassium élément tétravalent dans les couches mixtes identique à celui précédemment décrit pour les phases β. Comme l'ont montré Trömel et Hauck dans une étude sur Li₂SnO₃ (15) la disposition relative des plans ordonnés suivant c ne peut être déterminée à partir des données des spectres de poudre. Dans les phases K₂MO₃ (M = Ce, Pr, Tb, Th) une surstructure n'a jamais été mise en évidence. Il est probable que l'utilisation d'une pression élevée et d'une température relativement élevée pour l'obtention des phases γ favorisent l'établissement de l'équilibre thermodynamique, auquel correspond vraisemblablement l'ordre cationique.

Etude structurale des phases K₂MO₃δ (M = Zr, Hf)

Les spectres de poudre de ces phases sont formés d'un sous-réseau de raies intenses présentant une grande analogie avec celles de phases de type NaCl comportant toutefois une légère déformation rhomboédrique et d'un

TABLEAU VII

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES PHASES K₂MO₃δ ET DE K₂TbO₃

K ₂ MO ₃	a (Å)	c (Å)
K ₂ ZrO ₃ δ	3.591 ± 0.005	8.581 ± 0.015
K ₂ HfO ₃ δ	3.579 ± 0.005	8.548 ± 0.015
K ₂ TbO ₃	3.637 ± 0.005	8.702 ± 0.015

ensemble de raies très faibles. Paletta et Hoppe avaient signalé la préparation d'une variété de K₂TbO₃ de structure NaCl (2). Reprenant sa méthode de préparation, nous avons obtenu par synthèse directe sous pression normale une phase de composition K₂TbO₃ présentant un spectre de poudre en tous points semblable à ceux de K₂ZrO₃δ et de K₂HfO₃δ (même distorsion rhomboédrique, même ensemble de raies faibles). Nous n'avons jamais pu isoler la variété cubique idéale antérieurement signalée.

Nous avons regroupé au Tableau VII les paramètres des mailles hexagonales. La valeur du paramètre c, égale à la moitié environ de celles que possèdent les phases K₂MO₃γ, indique que les ions mono- et tétravalents se répartissent simultanément dans les mêmes

TABLEAU VIII

SPECTRE DE DIFFRACTION X DE K₂HfO₃δ

h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I _{obs}	I _{calc}
1 0 1	2.912	2.914	68	66
0 0 3	2.847	2.849	17	21
0 1 2	2.502	2.509	85	100
1 1 0	1.789	1.789	34	32
1 0 4	1.758	1.759	34	30
0 2 1	1.523	1.525	8	10
1 1 3	1.515	1.515	25	20
0 1 5	1.497	1.497	8	10
2 0 2	1.458	1.457	17	15
0 2 4	1.257	1.255	13	8
2 1 1	1.161	1.161	13	8
2 0 5	1.148	1.148	8	4
1 0 7	1.135	1.136	8	8
1 2 2	1.130	1.130	13	12
1 1 6	1.115	1.115	13	11

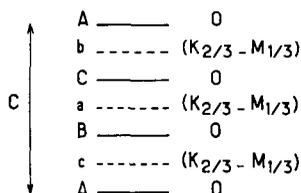


FIG. 2. Succession des couches dans les phases $K_2MO_3\delta$ et K_2TbO_3 .

proportions dans toutes les couches cationiques. La succession des couches cationiques est alors celle représentée à la figure 2. Un calcul des intensités, ne tenant pas compte des raies de surstructure, a été effectué pour la phase $K_2HfO_3\delta$. A la disposition proposée correspondent le groupe d'espace $R3m$ et les positions atomiques:

$K(3a)$	0	0	0.50	taux d'occupation $\frac{2}{3}$,
$Hf(3a)$	0	0	0.50	taux d'occupation $\frac{1}{3}$,
$O(3a)$	0	0	0	taux d'occupation 1.

La concordance entre intensités observées et calculées mentionnées au Tableau VIII, confirme que les atomes de hafnium et de potassium se répartissent dans un rapport de 1 à 2 au sein de chaque couche.

L'ordre cationique, qui est responsable de la distorsion rhomboédrique, n'a pas été déterminé.

Il diffère de celui présenté par Li_2ZrO_3 qui ne comporte également que des couches mixtes, mais dont la distorsion cristallographique est monoclinique (16).

Discussion

Sous pression d'un bar la valeur limite du rayon ionique de l'élément tétravalent sépar-

ant les phases à coordinences pyramidale et octaédrique, se situe au voisinage de 0.76 Å dans la classification de Shannon et Prewitt (8) (Tableau I). Un accroissement de pression entraîne pour le zirconium, le hafnium, l'étain et le plomb le passage à la coordinence 6 à 600°C sous pression de 70 kb. Seule la structure de K_2TiO_3 n'est pas modifiée. La valeur du rayon ionique limite dans ces conditions de température et de pression est donc abaissée jusqu'à une valeur intermédiaire entre celles du titane et de l'étain tétravalents (c'est-à-dire comprise entre 0.60 et 0.69 Å). La transition $\alpha \rightarrow \beta$ entraîne une contraction du volume du motif K_2MO_3 . Au Tableau IX nous avons fait figurer les volumes élémentaires des phases α et β calculés à partir des paramètres. La diminution de volume est très sensible: le rapport $\Delta V/V_\beta$ est compris entre -0.13 et -0.19, valeurs qu'explique l'accroissement de coordinence des cations tétravalents M^{4+} .

Les phases $K_2MO_3\beta$ obtenues à 600°C sous pression de 70 kb sont caractérisées par des couches d'atomes de potassium en sites prismatiques. Les transformations $\beta \rightarrow \gamma$ et $\beta \rightarrow \delta$ qui confèrent à la totalité du potassium une coordinence octaédrique, ne se produisent que pour le zirconium et le hafnium. La taille de l'élément M présent ne semble jouer aucun rôle dans ces transformations (Tableau I). Il semble que celles-ci résultent du caractère fortement électropositif du zirconium et du hafnium: quand l'électronégativité de l'élément tétravalent décroît la liaison $M-O$ devient plus ionique et par conséquent la répulsion électrostatique entre feuillets oxygénés adjacents augmente. Il n'est pas surprenant dans ces conditions que pour le zirconium et le hafnium plus électropositifs que l'étain et le

TABLEAU IX

VOLUME ÉLÉMENTAIRE DES PHASES $K_2MO_3\alpha, \beta, \gamma$ RAMENÉ A UN MOTIF

	K_2ZrO_3	K_2HfO_3	K_2SnO_3	K_2PbO_3
V_α (Å ³)	102.5	103.2	104.7	108.7
V_β (Å ³)	90.9	90.1	88.1	95.2
V_γ (Å ³)	92.6	91.6	—	—

TABLEAU X

INFLUENCE DE L'IONICITÉ DE LA LIAISON M-O SUR LE SITE DE L'ÉLÉMENT ALCALIN DANS LES PHASES K₂MO₃ (M = Sn, Pb, Zr, Hf) OBTENUES À 600°C SOUS PRESSION DE 110 kb ET DANS LES PHASES K₂MO₃ (M = Th, Tb, Ce, Pr) PRÉPARÉES A PRESSION ORDINAIRE

	M							
	Sn	Pb	Zr	Hf	Th	Tb	Ce	Pr
x_p (17)	1.8	1.8	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.1
f_{iM-O}	0.51	0.51	0.67	0.70	0.70	0.73	0.76	0.76
Site de K ₁	Prisme				Octaèdre			

plomb un accroissement de pression à 110 kb entraîne une modification de l'empilement oxygéné et le passage du potassium situé entre les feuillets à une coordination octaédrique qui amoindrit les forces de répulsion. Au Tableau X nous avons regroupé les électronégativités x_p des éléments M et les valeurs de l'ionicité de la liaison simple M-O f_{iM-O} qui en résulte, calculées selon la formule de Pauling:

$$f_{iM-O} = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4}(x_p - x'_p)^2 \right] \quad (17)$$

où $x'_p = 3.5$ est l'électronégativité de l'oxygène. Ce tableau illustre parfaitement la différence de comportement des quatre éléments tétravalents.

La valeur déterminée sous pression ordinaire, du volume d'un motif K₂MO₃γ est très légèrement supérieure à celle que donnent les phases β (Tableau IX). Ce résultat est à première vue surprenant, puisque la transition β → γ entraîne une diminution des répulsions inter-couches. Elle s'explique sans doute par le caractère moins covalent des liaisons K₁-O dans un environnement octaédrique (18).

Le caractère électropositif plus marqué du zirconium et du hafnium explique également la transformation β → δ à très haute température. Les interactions entre ions tétravalents, plus fortes pour ces deux éléments que pour l'étain et le plomb, tendent à les répartir au sein de la totalité des couches cationiques. L'élévation de température justifie par ailleurs le fait que les phases δ soient moins ordonnées que les phases β. La présence d'ions tétravalents dans toutes les couches cationiques

entraîne pour tous les cations une coordination octaédrique.

Une augmentation de pression entraîne donc pour les phases K₂ZrO₃, K₂HfO₃, K₂SnO₃ et K₂PbO₃ un accroissement de coordination de l'ion tétravalent: la coordination passe de 5 à 6. Dans le cas du zirconium et du hafnium, plus électropositifs que l'étain et le plomb, des pressions plus élevées encore substituent à la coordination prismatique du potassium un environnement octaédrique. Une élévation de température favorise pour les éléments les plus électropositifs la formation de couches cationiques mixtes de même composition.

Bibliographie

1. R. HOPPE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1115 (1965).
2. E. PALETTA ET R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **53**, 611 (1966).
3. P. HAGENMULLER, M. DEVALETTE, ET J. CLAVERIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1581 (1966).
4. M. TOURNOUX ET M. DEVALETTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2337 (1965).
5. M. DEVALETTE, thèse de doctorat d'Etat, Bordeaux (1970).
6. M. TOURNOUX ET A. HARDY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **257**, 907 (1963).
7. C. FOUASSIER, M. TOURNOUX, ET P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1811 (1964).
8. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
9. R. HOPPE, H. J. RÖHRBORN, ET H. WALKER, *Naturwissenschaften*, **51**, 86 (1964).
10. C. FOUASSIER, C. DELMAS, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **10**, 443 (1975).

11. M. CONTRÉ, Licence CEA, Brevet France 1457690 (26 Septembre 1966).
12. G. DEMAZEAU, thèse de doctorat d'Etat, Bordeaux (1973).
13. C. DELMAS, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **13**, 165 (1975).
14. C. DELMAS, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. Paris* **281**, 587 (1975).
15. M. TRÖMEL ET J. HAUCK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **373**, 8 (1970).
16. G. DITTRICH ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **371**, 306 (1969).
17. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press (1960).
18. R. HUISMANN, R. DE JONGE, C. HAAS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).