

Structure cristalline et propriétés physiques électriques et magnétiques des phases $M_{0,50}NbSe_2$ ($M = Ti, V, Cr$)

A. MEERSCHAUT,* M. SPIESSER,* J. ROUXEL,* ET O. GOROCHOV†

* *Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS (L.A. 279) 2, Chemin de la Houssinière, 44072 Nantes Cédex*; † *Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS n°200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France*

Received November 14, 1978

The structure of $M_{0,50}NbSe_2$ ($M = Ti, V, Cr$) phases is reported. A detailed crystal structure analysis has been performed on $Cr_{0,50}NbSe_2$. Large single crystals were grown by chemical transport reaction with bromine as the transport agent. Electrical and magnetic properties have been measured in the 4.2–300°K range. Susceptibilities of both $Cr_{0,50}NbSe_2$ and $Ti_{0,50}NbSe_2$ follow the Curie-Weiss law. At low temperature ($T < 53°K$) an antiferromagnetic ordering is observed for $Cr_{0,50}NbSe_2$. $V_{0,50}NbSe_2$ exhibits a temperature-independent paramagnetism. Transport properties of $M_{0,50}NbSe_2$ phases are consistent with their metallic behavior and show several transitions at low temperature. The physical properties are discussed along with the reported crystal structure.

Introduction

En dehors des intercalaires A_xTX_2 , obtenus avec les métaux alcalins, les chalcogénures lamellaires TX_2 des éléments de transition T peuvent mener à de nombreux ternaires sulfurés par réaction avec des éléments $3d$ ou avec des métaux B tels que l'étain ou le plomb. C'est ainsi que TiS_2 réagit avec le fer, le cobalt ou le nickel pour donner des séries de dérivés M_xTiS_2 (1). L'élément M occupe de façon ordonnée les sites octaédriques interfeuillet et les valeurs de x (0,25; 0,33; 0,50 etc.) traduisent les différents rapports entre sites désormais occupés et sites demeurés vides. Il existe ainsi une filiation structurale très nette entre toutes ces surstructures. Il convient de noter qu'une non-stoechiométrie est possible autour de ces modèles simples et que des

complications sont par ailleurs induites par la non-stoechiométrie de TiS_2 (2).

NbS_2 et $NbSe_2$ présentent des caractères très comparables et mènent avec les éléments $3d$ à des surstructures $M_{0,25}NbX_2$ ($2a, c$) et $M_{0,33}NbX_2$ ($a\sqrt{3}c$). L'élément M occupe encore de manière ordonnée les sites octaédriques entre feuillets "prismatiques" $[NbX_2]$ successifs.

Dans le cas de $NbSe_2$, trois phases originales $M_{0,50}NbSe_2$ ont été récemment obtenues (3,4) avec $M = Ti, V, Cr$. Une étude préliminaire a montré qu'elles présentent des caractères spécifiques qui les situent en dehors des systèmes précédents. La structure apparaît comme une déformation monoclinique d'un modèle $NiAs$ lacunaire où à la fois le niobium et l'élément M occupent des sites octaédriques distordus. Nous avons pu obtenir des monocristaux de

ces trois composés et le présent travail porte sur un affinement et sur l'étude des propriétés électriques et magnétiques.

Préparation des poudres et élaboration des monocristaux

La préparation des poudres a été réalisée par union directe de l'élément de transition (Ti 99,99%, V 99,99% et Cr 99,999%, Se 99,999%) sur le diséléniure de niobium précédemment synthétisé dans les conditions habituelles. Cette méthode a été préférée à l'union directe entre les trois éléments qui a tendance à former suivant le cas à côté des phases $M\text{Nb}_2\text{Se}_4$ des séléniures parasites de chrome, titane ou vanadium. Le métal pulvérulent est introduit intimement mélangé au disulfure de niobium dans des ampoules de silice scellées ensuite sous un vide de 10^{-2} Torr. Un premier chauffage à 500°C dont la durée est de plusieurs jours est suivi d'un broyage et d'un deuxième traitement thermique à 1050°C . Une trempe à l'eau glacée termine ce dernier traitement.

L'étude X de ces cristaux permet de reconnaître dans tous les cas une symétrie monoclinique. Les paramètres des mailles élémentaires ont été affinés par moindres carrés à partir des diagrammes de poudre. Le Tableau I rassemble les valeurs de ces paramètres.

Les monocristaux sont obtenus par transport en phase vapeur dans des tubes de 20 cm de longueur et de 10 mm de diamètre intérieur en présence d'un gradient thermique de 50°C environ. La poudre se trouvant dans la

zone chaude (1050°C) les cristaux se forment dans la zone froide (1000°C). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le brome comme agent de transport. Les cristaux ont la forme d'aiguilles prismatiques dont la longueur peut atteindre 4 mm alors que la largeur n'excède pas $200\ \mu\text{m}$ et l'épaisseur $50\ \mu\text{m}$.

Les dosages effectués par microsonde (Tableau II) donnent pour les cristaux testés un bon accord avec les valeurs attendues pour une formulation $M_{0,50}\text{NbSe}_2$.

Etude de la structure cristalline

Sur les monocristaux étudiés ainsi que sur les spectres de poudre les extinctions observées ont été:

$$hkl: h + k \neq 2n,$$

$$h0l: (h \neq 2n),$$

$$0k0: (k \neq 2n).$$

Dans ces conditions les groupes spatiaux possibles sont $C2$, Cm et C^2/m .

L'étude structurale a été conduite sur un monocristal du composé $\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$, $\text{Ti}_{0,50}\text{NbSe}_2$ et $\text{V}_{0,50}\text{NbSe}_2$ sont isotypes. Une mesure de densité indique 4 motifs $\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$ par maille ($d_{\text{mes}} = 6,70$, $d_{\text{calc}} = 6,83$).

Un monocristal ayant la forme d'un parallélépipède, de dimensions $0,025 \times 0,05 \times 0,55$ mm, la grande dimension suivant l'axe b , a été étudié sur un diffractomètre automatique CAD 3 Nonius. 1738 réflexions ont été mesurées dans un demi espace restreint au

TABLEAU I
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES PHASES $M_{0,50}\text{NbSe}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Ti}_{0,50}\text{NbSe}_2$	14,11(1)	3,488(3)	6,329(6)	118,40(7)	273,93
$\text{V}_{0,50}\text{NbSe}_2$	14,020(7)	3,495(2)	6,291(3)	118,47(3)	270,87
$\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$	14,03(2)	3,481(6)	6,28(1)	118,96(16)	268,29

TABLEAU II
RÉSULTATS DES DOSAGES EFFECTUES À LA MICROSONDE

	Ti, V, Cr		Nb		Se	
	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique
CrNb ₂ Se ₄	9,9	9,4	33,3	33,6	56,8	57
TiNb ₂ Se ₄	8,2	8,7	33,0	33,8	58,3	57,5
VNb ₂ Se ₄	9,3	9,2	33,1	33,6	58,3	57,2

domaine angulaire $3^\circ 5 < \theta < 45^\circ$, en utilisant la radiation MoK α .

Nous avons utilisé un balayage de type $\theta-2\theta$ angle de balayage $S = 100 + 50 \text{ tg}\theta S$ en $1/100^{\text{ème}}$ de degré ouverture compteur $D = 8 + 13 \text{ tg}\theta$.

Seules 570 réflexions indépendantes satisfaisant au test $T_{(I)} > 2.50$ sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

$$T_{(I)} = \frac{I_b - (I_{BGL} + I_{BGR})}{I_b^{1/2} + I_{BGL}^{1/2} + I_{BGR}^{1/2}}$$

I_b : intensité brute

I_{BGL}, I_{BGR} : fonds continus gauche et droit

Le calcul du coefficient d'absorption linéaire pour la radiation MoK α donne la valeur $\mu = 341 \text{ cm}^{-1}$.

Les hypothèses structurales ont été faites à partir de positions atomiques du groupe spatial C2/m.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0.056, R_w = 0.070$.

A ce stade de l'affinement, nous avons introduit comme paramètres supplémentaires, les facteurs d'agitation thermique anisotropes sur tous les atomes de la maille.

Cet affinement complet a été conduit sur IBM 370-135 en utilisant le programme SFLS-5 de Prewitt (5). Nous avons introduit le facteur d'extinction secondaire. La correction des facteurs de structure se fait selon:

$$\frac{F_{\text{corrigée}}}{F} = 1 + p \cdot I \cdot \beta(2\theta)$$

p : paramètre que l'on affine

I : intensité brute (avant correction des facteurs de Lorentz et de polarisation)

$\beta(2\theta)$: valeur caractéristique de chaque réflexion, calculée selon la relation proposée par Zachariasen (6)

$$\beta(2\theta) = \frac{(1 + M^2)(1 + M^2 \cdot \cos^4 2\theta)}{(1 + M^2 \cdot \cos^2 2\theta)^2} \times \frac{A^*(2\theta)}{A^*(2\theta)_{\theta=0}},$$

avec $M = \cos 2\theta_m$ (θ_m : angle du monochromateur) $\lambda M_0 \rightarrow \theta_m \approx 6^\circ$). Si la forme du cristal est quelconque, on prend $A^*(2\theta)/A^*(2\theta)_{\theta=0} = 1$. Nous avons retenu cette valeur.

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés ont été calculés par le développement de Pepinsky (7, 8) en utilisant les constantes de Moore (9).

En fin d'affinement, les facteurs de reliabilité se stabilisent aux valeurs:

$$R = \frac{\sum ||F_0| - Z|F_c||}{\sum |F_0|} = 0,042,$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w(|F_0| - Z|F_c|)^2}{\sum w(|F_0|)^2} \right]^{1/2} = 0,048.$$

Le coefficient p de l'extinction secondaire est de $0,53 \times 10^{-6}$. Les intensités ont été pondérées selon le schéma de Hughes (10) en donnant aux bornes les valeurs $F_1 = 10, F_2 = 20, F_3 = 500$ et $F_4 = 501$, pour ne pondérer que les intensités les plus faibles.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau III.

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES^a

Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ (\AA^2)	Facteur d'agitation ($\times 10^{-4}$)			
						β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
Cr	2a	0	0	0	0,88	18(1)	141(12)	63(5)	13(2)
Nb	4i	0,2575(1)	0	0,1950(1)	0,60	12(1)	110(5)	38(2)	9(1)
Se 1	4i	0,8990(1)	0	0,2440(1)	0,63	12(1)	111(5)	53(2)	14(1)
Se2	4i	0,6353(1)	0	0,2960(2)	0,55	12(1)	97(5)	42(2)	12(1)

^a Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan $x0z$. Tous les atomes se situent dans des plans équidistants de $b/2$ (\AA), et perpendiculaires à l'axe b .

On peut décrire cette structure en prenant appui sur la coordinence pratiquée par le niobium et le chrome. Une représentation schématique en est donnée sur la Fig. 2.

Chaque atome de niobium est entouré de six atomes de sélénium, formant un octaèdre déformé. Il y a quatre octaèdres (NbSe_6) par maille élémentaire, identiques entre eux.

Le chrome pratique également la coordinence octaédrique; l'octaèdre (CrSe_6) est très peu déformé.

Les distances Nb-Se et Cr-Se par octaèdre, sont rassemblées dans le Tableau IV.

La structure de ce composé peut se décrire sur la base d'un empilement de feuillets parallèles au plan $y0z$; chaque feuillet représente l'assemblage plan d'octaèdres (NbSe_6) qui se lient entre eux par une arête. Entre ces couches d'octaèdres (NbSe_6) viennent se loger les atomes de chrome, ceux-ci occupent de façon ordonnée la moitié des sites octaédriques disponibles.

$\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$ peut être comparé à β MoTe_2 et WTe_2 , d'ailleurs isotypes entre eux, et à $\text{Co}_{0,50}\text{MoS}_2$ élaboré récemment par Chevrel (11). On retrouve dans ces composés la coordinence octaédrique du métal (Mo ou W) et la présence de chaînes en zig-zag Mo-Mo ou W-W. L'élément "inséré", (Co ou Fe) occupe de façon ordonnée la moitié des lacunes octaédriques entre les couches parallèles d'octaèdres MX_6 .

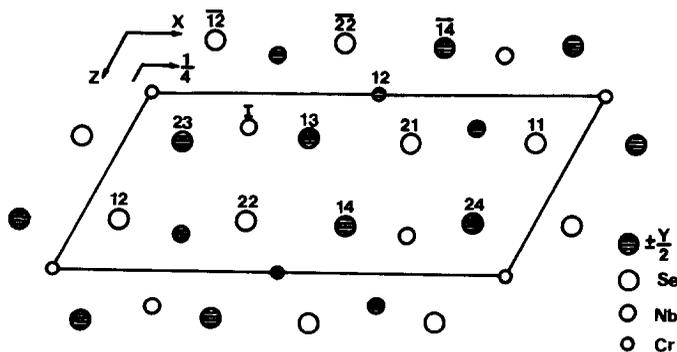


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan $x0z$.

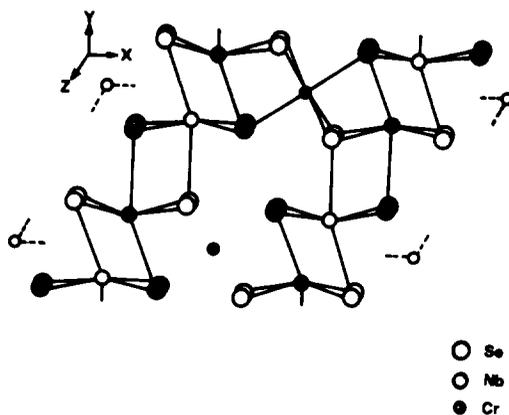


FIG. 2. Représentation schématique des octaèdres déformés $NbSe_6$ et des octaèdres $CrSe_6$.

La structure $Cr_{0,50}NbSe_2$ est à rapprocher également de celle de $Nb_{1-x}S$ étudiée par Kadijk (12): dans ce cas le niobium occupe les deux types de positions octaédriques de la maille, orthorhombique, ne se distingue alors d'un édifice orthohexagonal de type NiAs que par de faibles déplacements des atomes métalliques.

Mesures des propriétés magnétiques et électriques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des poudres et sur des monocristaux dans une balance de torsion à axe vertical suivant la méthode de Faraday. Ces mesures ont été effectuées en fonction de la température de 300 à 4,2°K, en s'assurant pour chaque point de mesure que l'équilibre thermique est atteint et que les fluctuations éventuelles de la température sont inférieures à 0,2°K. Les températures sont déterminées à partir de la résistance d'une

sonde platine entre 300 et 50°K et d'une sonde carbone (carbone-glass) de 50 à 4,2°K (les sondes sont préalablement étalonnées). L'étalonnage de la balance de susceptibilité est réalisé à partir d'un échantillon de platine ultrapur (99,9999%). A certaines températures la mesure de susceptibilité a été également réalisée en fonction du champ magnétique appliqué (méthode de Honda-Owen (13, 14)).

L'anisotropie magnétique a été déduite de mesures réalisées sur des monocristaux orientés par rapport à l'axe du champ magnétique.

Les mesures de résistivité électrique et d'effet Hall ont été réalisées entre 4,2 et 300°K dans un cryostat à température variable. Les monocristaux ont été soudés à l'aide d'un dispositif ultrasonore avec apport d'indium (99,999%). Les résistivités sont déterminées en courant continu (source de courant stabilisée et nanovoltmètre), alors que les mesures d'effet Hall sont effectuées en courant alternatif à 408 Hz. Le champ magnétique utilisé pour la mesure d'effet Hall est de 11 kOe. La géométrie et le principe des mesures ont été respectivement ceux de Van der Pauw pour la résistivité et de la méthode des 5 pointes pour l'effet Hall. Pour les échantillons se présentant sous forme d'aiguilles allongées la méthode traditionnelle des quatre fils a été préférée à la méthode de Van der Pauw.

Avant les mesures, les monocristaux utilisés ont été contrôlés par diffraction des rayons X.

Les mesures ont été réalisées parallèlement à l'axe b (en ce qui concerne la résistivité et l'effet Hall) compte tenu de la morphologie des cristaux.

$Cr_{0,50}NbSe_2$

La courbe de susceptibilité magnétique (Fig. 3) indique un paramagnétisme de type Curie-Weiss pour des températures comprises entre 77 et 300°K. Le moment magnétique effectif déduit de la pente de la

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES Nb-Se ET Cr-Se

Nb-2Se ₁₃ 2,545(1)	Cr ₁₂ -2Se ₂₁ 2,583(1)
-2Se ₂₃ 2,724(2)	-2 Se ₂₂ 2,583(1)
-Se ₂₂ 2,798(3)	-Se ₁₃ 2,540(2)
-Se ₁₂ 2,562(2)	-Se ₁₄ 2,540(2)

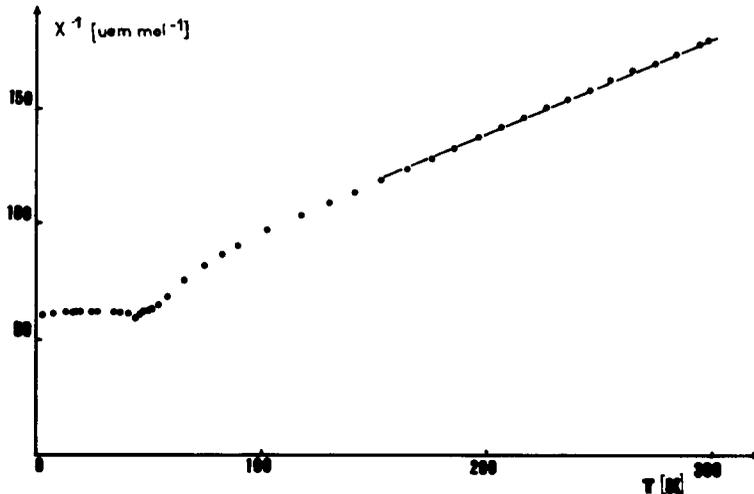


FIG. 3. Inverse de la susceptibilité magnétique molaire de CrNb_2Se_4 en fonction de la température. En trait continu $\chi^{-1} = (T + 141)/2.42$.

courbe $1/\chi = f(T)$ est de $4,4 \mu_B$ par atome de Cr. La température de Curie extrapolée (entre 100 et 300°K) est de $\theta \approx -141^\circ\text{K}$ $\chi = C/T - \theta$. A 46°K la susceptibilité magnétique atteint une valeur maximale, une décroissance étant ensuite observée.

La courbe présente l'allure généralement observée dans le cas de matériaux antiferromagnétiques; néanmoins la loi de type Curie-Weiss n'est pas parfaitement suivie: la susceptibilité augmente plus que ne le prévoit la loi de variation dans la zone paramagnétique précédant la température de Néel (100 – 50°K). Dans ce domaine ainsi que dans le domaine antiferromagnétique une faible composante ferromagnétique se superpose au paramagnétisme. La mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique $\sigma = f(H)$ effectuée avec un magnétomètre vibrant à $4,2^\circ\text{K}$ confirme la présence d'une composante ferromagnétique de $50 \text{ uem Gs}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Fig. 4).

La résistivité (Fig. 5) en fonction de la température des monocristaux étudiés indique un comportement de type métallique.

La variation thermique de la résistivité est faible; cet effet est observé dans la plupart des matériaux ternaires de ce type, en accord

avec une diffusion importante des porteurs de charge par les défauts de réseau. A 50°K une discontinuité très nette de la résistivité apparaît, avec une augmentation de l'ordre de 25% de la valeur observée.

Entre 300 et 77°K la constante de Hall est de l'ordre de $3,5 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1} \text{ cm}^3$ et la conductivité correspondante serait de type p .

$V_{0,50}\text{NbSe}_2$

La susceptibilité magnétique de $V_{0,50}\text{NbSe}_2$ est indépendante de la température et sa valeur est de l'ordre de $1600 \times 10^{-6} \text{ uem cgs}$ par mole VNb_2Se_4 . A très basse température une augmentation de la susceptibilité magnétique se manifeste (Fig. 6).

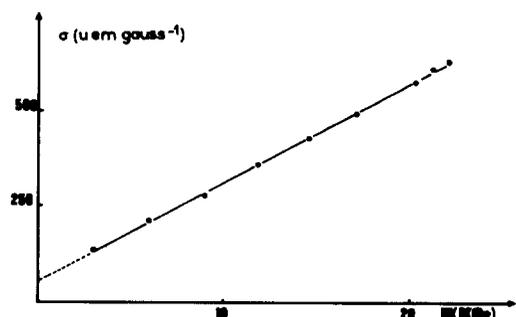
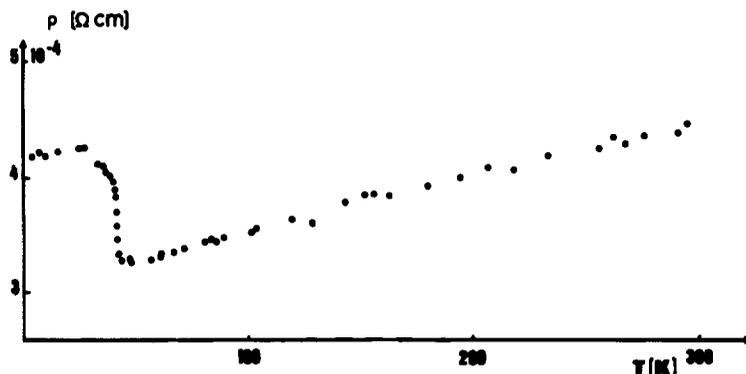


FIG. 4. Aimantation de CrNb_2Se_4 à $4,2^\circ\text{K}$ en fonction du champ magnétique.

FIG. 5. Résistivité électrique (ρ) de $Cr_{0,50}NbSe_2$.

La résistivité électrique présente, comme dans le cas du composé précédent, un comportement métallique mais un changement de pente est observé à $100^\circ K$. Pour $T > 100^\circ K$ la résistivité varie linéairement, par contre pour $T < 100^\circ K$ la variation s'écarte d'une loi linéaire. Le mécanisme de dispersion qui existe au-dessus de $100^\circ K$ semble disparaître progressivement lorsque la température décroît à partir de cette valeur (analogie avec une température d'ordre magnétique). Ce comportement est similaire à celui que présentent les matériaux de type $M_x NbS_2$ ferromagnétiques de part et d'autre de la température de Curie (Fig. 7).

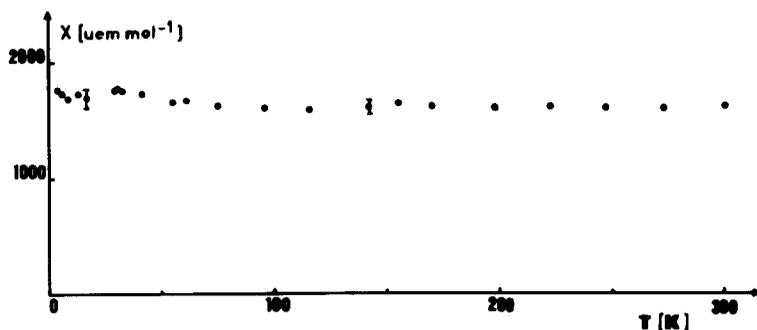
La constante de Hall augmente de façon continue entre 200 et $77^\circ K$ et les porteurs sont de type p .

$Ti_{0,50}NbSe_2$

La susceptibilité magnétique manifeste un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss (Fig. 8).

Le moment magnétique effectif serait de l'ordre de $1,7 \mu_B$ par atome de Ti et la température de Curie extrapolée est de $\theta \approx -200^\circ K$. Environ 2 mg de cristaux ont été utilisés pour les mesures ce qui explique la dispersion des points de mesure.

Les propriétés électriques indiquent une transition à $150^\circ K$ en ce qui concerne la résistivité et à $200^\circ K$ pour R_H . La résistivité présente un comportement de type métallique. La constante de Hall est positive au-dessus de $200^\circ K$ et est négative à plus basse température (Fig. 9).

FIG. 6. Susceptibilité magnétique molaire de VNb_2Se_4 en fonction de la température.

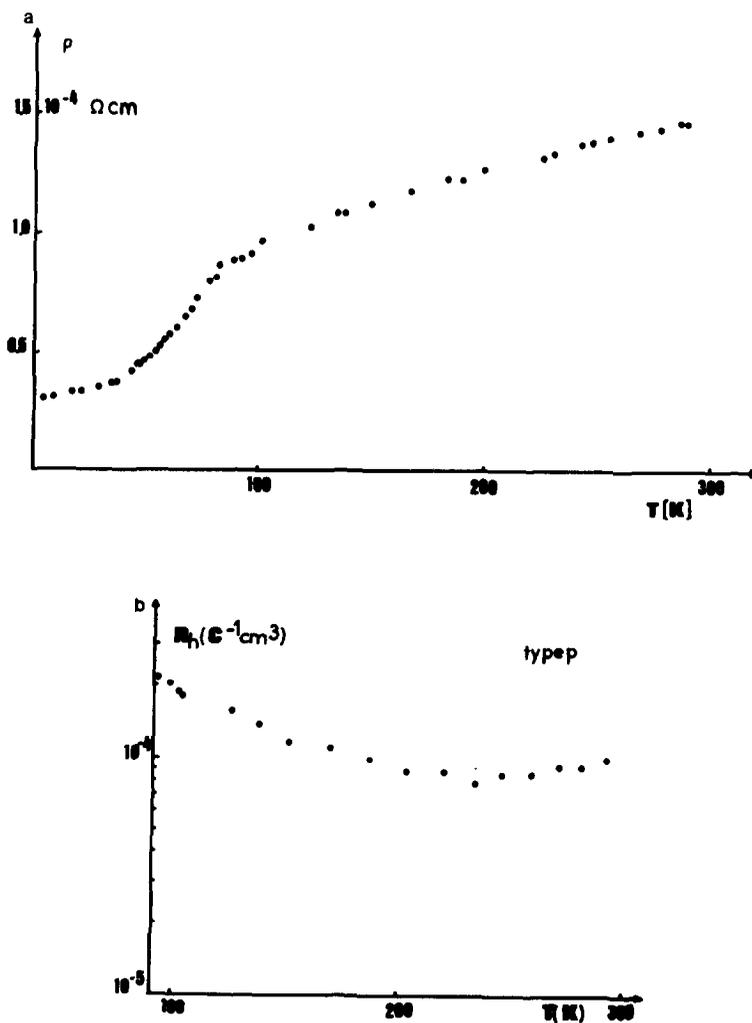


FIG. 7. Résistivité électrique (a) et constante de Hall (b) de $V_{0.50}NbSe_2$.

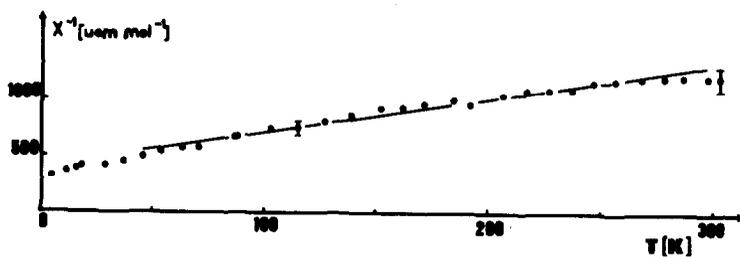
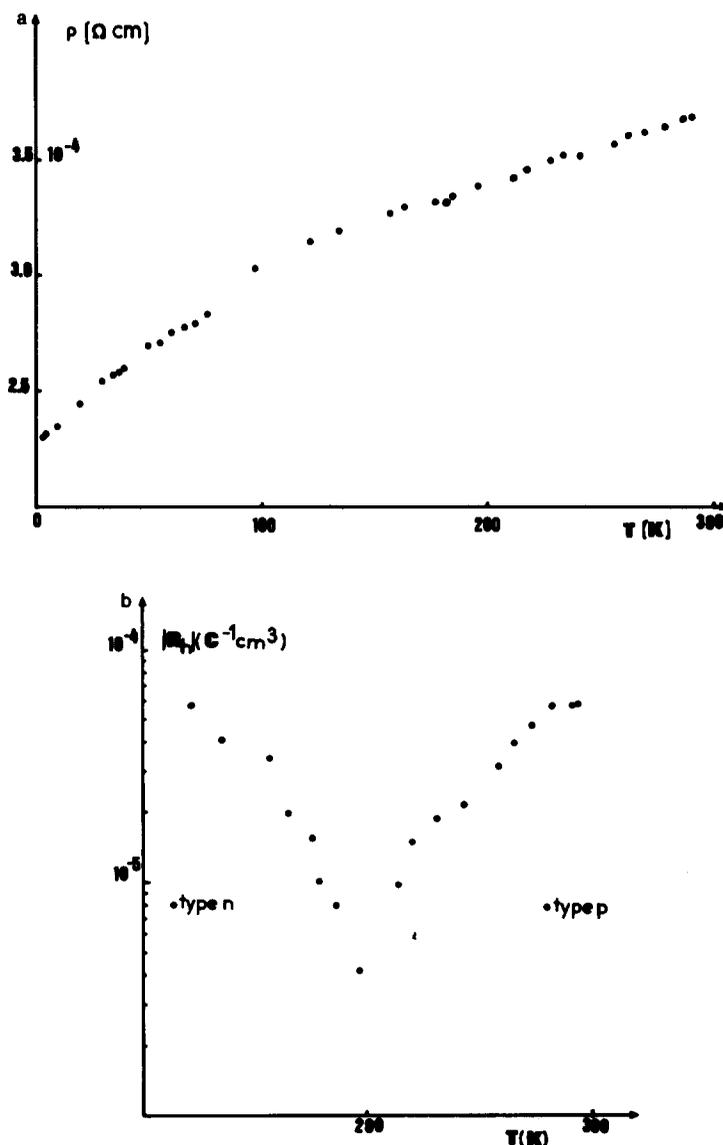


FIG. 8. Inverse de la susceptibilité molaire de $TiNb_2Se_4$ en fonction de la température. En trait continu $\chi^{-1} = T + 200/8$.

FIG. 9. Résistivité (a) et constante de Hall de $\text{Ti}_{0,50}\text{NbSe}_2$ (b).

Discussion des résultats

La structure cristalline conserve l'arrangement bidimensionnel des dichalcogénures malgré des déplacements d'atomes perpendiculairement aux plans de symétrie. Les déplacements d'atomes de niobium par rapport à la symétrie hexagonale sont par ailleurs beaucoup plus importants que ceux

des atomes de chrome (vanadium ou titane). Il en résulte parallèlement à l'axe c la formation de chaînes en zig-zag Nb-Nb. Les distances dans ces chaînes ($2,93 \text{ \AA}$) sont particulièrement courtes par rapport aux distances Nb-Nb dans les autres dichalcogénures de Nb (par exemple $3,44 \text{ \AA}$ dans NbSe_2). Par contre, entre ces chaînes apparaissent des distances Nb-Nb plus

importantes: 4,23 Å. Le caractère métallique est très certainement lié à une délocalisation des électrons d du niobium. Le niveau de Fermi pourrait se trouver dans une bande $4d$ du niobium, le Cr (V ou Ti) formant des bandes étroites non confondues avec la bande du niobium.

L'existence de transitions de phases à basse température pourrait être due à une modification des chaînes Nb–Nb.

Les propriétés magnétiques différentes des trois composés résulteraient d'un remplissage de la bande $3d$. Dans le cas de $\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$ la configuration probable est $3d^3$; en symétrie octaédrique, le niveau fondamental est singulet et le couplage spin-orbite très faible. Nous observons que le composé suit bien une loi de type Curie-Weiss. Ti^{3+} dans $\text{Ti}_{0,50}\text{NbSe}_2$ avec une configuration $3d^1$ peut pour des raisons analogues (symétrie du niveau fondamental) présenter un paramagnétisme de type Curie-Weiss.

Par contre $\text{V}_{0,50}\text{NbSe}_2$ possède probablement une configuration $3d^2$ (V^{3+}) le niveau fondamental est un triplet avec un couplage spin-orbite et une distorsion du site du vanadium contribuant également à un paramagnétisme de type Van Vleck faiblement dépendent de la température.

Dans $\text{Cr}_{0,50}\text{NbSe}_2$ le couplage antiferromagnétique résulterait d'interaction par l'intermédiaire des orbitales $4d$ du Nb. La transition observée à 50°K serait une conséquence de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique à courte distance.

Bibliographie

1. M. DANOT, J. ROUXEL, ET O. GOROCHOV, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1383 (1974).
2. M. DANOT, M. SPIESSER, J. VILLERS, ET J. ROUXEL, à paraître.
3. A. MEERSCHAUT ET J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **277**, 163 (1973).
4. A. MEERSCHAUT Thèse d'Etat, Nantes (1977).
5. C. T. PREWITT, "FORTRAN IV Full matrix Crystallographic Least Squares Program" SFLS 5 (1966).
6. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **16**, 1139 (1963).
7. T. VAND, P. F. EILAND, ET R. PEPINSKY, *Acta Crystallogr.* **10**, 303 (1957).
8. J. B. FORSYTH ET M. WELLS, *Acta Crystallogr.* **12**, 412 (1959).
9. F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1170 (1963).
10. E. W. HUGHES, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).
11. R. CHEVREL, Thèse de doctorat d'Etat, Rennes (1975).
12. F. KADIJK. Thèse de doctorat d'Etat, Groningen, Pays-Bas (1969).
13. K. HONDA, *Ann. Phys. (Leipzig)* **32** (337), 1048 (1910).
14. M. OWEN, *Ann. Phys. (Leipzig)* **37** (342), 657 (1912).