

## Etude cristallographique et spectroscopique des fluoroniobates $M\text{NbF}_6$ avec $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, et Cd}$

J. CHASSAING, C. MONTEIL, ET D. BIZOT

*Laboratoire de Chimie Minérale, équipe de recherche no. 9, CNRS,  
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05,  
France*

Received December 14, 1981; in final form March 17, 1982

The compounds  $M\text{NbF}_6$  were synthesized for  $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, and Cd}$ . They have a  $\text{ReO}_3$ -type structure, or one derived from it, and are isostructural with  $M\text{NbF}_7$  compounds. The insertion of fluoride anions in the  $\text{ReO}_3$ -type structure is discussed. Studies of the spectroscopic uv and visible behavior were carried out, and assignments of absorption bands of solid samples were made in terms of crystal field theory, assuming an octahedral surrounding of the niobium ion and of the bivalent cation.

### Introduction

Dans de précédentes publications (1, 2), nous avons montré que les fluoroniobates V,  $M\text{NbF}_7$  avec  $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ , présentent des analogies structurales étroites avec deux composés  $M\text{NbF}_6$ : d'une part  $\text{LiNbF}_6$  (3), du type  $\text{LiSbF}_6$  (4), d'autre part  $\text{NaNbF}_6$  (5), du type  $\text{NaSbF}_6$  (6).

— $\text{NaNbF}_6$ , c.f.c., présente une superstructure de  $\text{ReO}_3$ , avec répartition ordonnée des cations Na et Nb, ce qui conduit à doubler le paramètre de la maille.

— $\text{LiNbF}_6$  peut être décrit comme une distortion rhomboédrique de la maille cubique de  $\text{NaNbF}_6$ .

Ces structures sont donc reliées au type  $\text{ReO}_3$ . On constate que la présence d'un fluor supplémentaire, quand on passe de  $M\text{NbF}_6$  à  $M\text{NbF}_7$ , ne modifie pas de façon importante la structure du réseau hôte.

Nous avons pensé, pour maintenir ce

type structural, ou un type dérivé, remplacer  $\text{Nb}^{\text{V}}$  par  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  et  $M^{\text{II}}$  par  $M^{\text{III}}$ , ce qui conduit à  $M\text{Nb}^{\text{IV}}\text{F}_7$ , ou bien remplacer  $\text{Nb}^{\text{V}}$  par  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  et  $M^{\text{I}}$  par  $M^{\text{II}}$ , ce qui conserve la formule  $M\text{NbF}_6$ .

Dans le premier cas, nous avons obtenu la série  $\text{LnNbF}_7$  (7), isotype de  $\text{LnZrF}_7$ , qui est reliée au type  $\text{ReO}_3$  de manière assez complexe (8).

Dans le second cas, nous avons préparé les composés  $M\text{NbF}_6$ , avec  $M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$ , et entrepris leur étude cristallographique et spectroscopique. C'est l'objet de la présente publication.

### Partie Experimentale

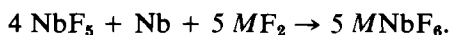
Les fluorures des éléments bivalents sont préparés par:

—action du gaz fluorhydrique à  $600^\circ\text{C}$  sur les chlorures des métaux de transition, préalablement déshydratés sous courant de  $\text{HCl}$ .

—déshydratation sous argon, à 600°C, des fluorures de Mg, Ca, ou Cd, obtenus par voie humide à partir des carbonates.

NbF<sub>4</sub> est préparé selon une méthode que nous avons décrite dans une précédente publication (9).

Deux réactions peuvent être envisagées pour préparer MNbF<sub>6</sub>: soit la synthèse directe MF<sub>2</sub> + NbF<sub>4</sub> → MNbF<sub>6</sub>, soit la formation "in situ" de NbF<sub>4</sub> selon



La première méthode est en générale préférable, car d'une part, on évite la réaction parasite NbF<sub>5</sub> + MF<sub>2</sub> → MNbF<sub>7</sub>, cette dernière phase s'éliminant difficilement, d'autre part, nous avons constaté que Nb réduisait les fluorures de Co, Ni, ou Cu, avec mise en liberté du métal correspondant.

Les densités sont mesurées à 20°C, par pycnométrie dans le diéthylphtalate.

Les produits de départ, fraîchement préparés et pris dans les proportions voulues, sont broyés et recuits 3 jours à 460°C dans des tubes scellés de cuivre. Toutes les manipulations et déterminations physico-chimiques ont lieu à l'abri de l'humidité.

L'étude spectroscopique dans le visible et l'ultraviolet est effectuée par réflexion diffuse, à température ambiante, ce qui convient le mieux pour des échantillons solides hydrolysables. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckman UV 5270, équipé d'une sphère d'intégration revêtue de sulfate de baryum. Les solides, finement broyés, sont contenus dans une cellule étanche à fenêtre en quartz.

Pour les mesures de réflexion diffuse, on utilise la fonction de Kubelka-Munk (10):

$$F(R_\infty) = (1 - R_{\text{diff}})^2 / 2 R_{\text{diff}} = k/s$$

— $R_{\text{diff}}$  =  $I/I_0$  est le pouvoir réflecteur diffus, mesuré par rapport à un étalon non absorbant.

— $k$  est le coefficient d'absorption, défini par  $I = I_0 e^{-ks}$ , et relié au coefficient d'ex-

inction  $\epsilon$  par  $k = 2,3 \epsilon c$  ( $c$  = masse volumique/masse molaire).

— $s$ , grandeur empirique, est le coefficient de diffusion de la substance, qui dépend de la taille des particules et de la longueur d'onde incidente. Cependant, on peut négliger cette dépendance vis à vis de  $\lambda$ , jusqu'à 25.000 cm<sup>-1</sup>, si la taille des particules est supérieure à 3  $\mu\text{m}$ . Pour une taille de cet ordre, la réflexion régulière peut aussi être négligée.

G. Kortum et H. Schottler (11), ont reporté  $s = 1,72$ , valeur adoptée par G. C. Allen et K. D. Warren dans leur étude sur les complexes hexafluorés des métaux de transition (12), et que nous adopterons nous-mêmes.

Dans ces conditions, on peut obtenir des coefficients d'extinction  $\epsilon$  assez significatifs.

## Resultats et Interpretation

### I. Cristallochimie

Les composés MNbF<sub>6</sub> sont obtenus avec les éléments bivalents suivants: Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. Ils apparaissent purs, bien cristallisés aux RX, excepté NiNbF<sub>6</sub>. En effet, NbF<sub>4</sub> manifeste un caractère réducteur assez marqué, comme nous l'avons déjà constaté lors de la préparation de Eu<sup>III</sup>NbF<sub>7</sub> (7). Les produits de la réaction entre NbF<sub>4</sub> et NiF<sub>2</sub> contiennent du nickel, en quantité qui dépend de la température et de la durée de recuit. Il se forme une quantité correspondante de NbF<sub>5</sub> qui réagit avec NiF<sub>2</sub> pour donner la variété métastable de NiNbF<sub>7</sub> (2). Le mélange est donc complexe. Ce caractère réducteur empêche la formation de CuNbF<sub>6</sub> par transformation presque totale de CuF<sub>2</sub> en Cu.

Bien que CoNbF<sub>6</sub> apparaisse pur aux RX, nous avons mis en évidence la présence de traces de cobalt dans le produit de synthèse, par des mesures magnétiques. En effet, la susceptibilité molaire  $\chi_M$  mesurée à

l'ambiante, est environ 15 fois plus forte que celle de  $\text{MnNbF}_6$  ou  $\text{FeNbF}_6$ . De plus, elle manifeste une forte dépendance du champ.

$\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ , et  $\text{CuF}_2$  montrent, dans les mêmes conditions opératoires, un caractère oxydant croissant vis à vis de  $\text{NbF}_4$ .

Les composés  $M\text{NbF}_6$  cristallisent selon deux types structuraux apparentés au type  $\text{ReO}_3$ :

—Pour  $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Cd}$ , la maille est c.f.c. avec distribution ordonnée des cations  $M^{\text{II}}$  et  $\text{Nb}^{\text{IV}}$ ; elle contient 4 motifs (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ).

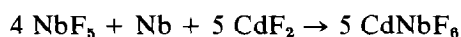
—Pour  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ , la structure est du type  $\text{LiSbF}_6$ . La maille rhomboédrique contient un motif et le groupe d'espace est  $R\bar{3}$  (4).

Ils sont isotypes, d'une part, des composés correspondants  $M\text{NbF}_7$ , d'autre part, pour les variétés cubiques, des fluorozirconates  $M\text{ZrF}_6$  (13). On observe des variations de volume de maille très faibles quand on passe de l'heptafluoroniobate V à l'hexafluoroniobate IV, sauf pour  $M = \text{Ca}$ . Cette

singularité peut être due, comme nous l'avions déjà signalé (1), à des angles de liaison  $\text{Nb}-\text{F}-\text{Ca}$  inférieurs à  $180^\circ$ , dans  $\text{CaNbF}_7$ .

Les paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau I.

$\text{CdNbF}_6$ , comme la plupart des composés  $M\text{NbF}_6$ , présente les deux formes cristallines c.f.c. ou rhomboédrique. La synthèse directe  $\text{NbF}_4 + \text{CdF}_2$  conduit indifféremment à l'une ou l'autre des deux variétés, tandis que la réaction



aboutit à la variété c.f.c. uniquement. Dans cette synthèse, la formation simultanée de  $\text{CdNbF}_7$  c.f.c. peut favoriser, pour  $\text{CdNbF}_6$ , une structure identique.

La variété cubique évolue lentement à l'ambiante, pour donner la rhomboédrique. Nous n'avons pas observé la transformation inverse.

Un travail effectué au laboratoire (14), montre que pour  $M = \text{Mg}$  ou  $\text{Ca}$ ,  $\text{NbF}_4$  se dissout dans  $M\text{NbF}_6$  pour donner une solu-

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS  $M\text{NbF}_6$

$M^{\text{II}}$	$r_i(\text{Å})$ (26)	Type $\text{ReO}_3$	Type $\text{LiSbF}_6$	$a$ (Å)	$\alpha$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{exp}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Mg	0,72	x		7,85 <sub>0</sub> (7,84 <sub>0</sub> ) <sup>a</sup>		485,60 (483,55)	3,16
Ca	1,00	x		8,40 <sub>0</sub> (8,25 <sub>5</sub> )		594,6 (562,03)	2,77
Mn	0,83	x		8,03 <sub>2</sub> (8,04 <sub>0</sub> )		517,78 (519,72)	3,32
Fe	0,78		x	5,64 <sub>5</sub> (5,64 <sub>5</sub> )	57,40 (58,69)	119,58 (123,38)	3,65
Co	0,745		x	5,59 <sub>6</sub> (5,58 <sub>6</sub> )	57,13 (59,23)	115,71 (121,09)	3,82
Ni	0,69		x	5,50 <sub>0</sub> (5,53 <sub>9</sub> )	58,80 (59,00)	114,42 (117,42)	3,91
Zn	0,74		x	5,57 <sub>1</sub> (5,59 <sub>5</sub> )	57,10 (57,70)	114,08 (117,30)	3,93
Cd	0,95	x		8,17 <sub>4</sub> (8,22 <sub>0</sub> )		546,14 (556,62)	3,85
Cd	0,95		x	5,82 <sub>7</sub>	56,93	129,99	4,04

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses correspondent aux composés  $M\text{NbF}_7$ .

tion solide c.f.c., de formule  $[M_{1-x}Nb_x]_{0,5}Nb_{0,5}F_3F_x$ , car la substitution de  $M^{II}$  par  $Nb^{IV}$ , accompagnée d'une insertion d'anions fluorures, ne porte vraisemblablement que sur les positions  $4b$  occupées par le cation  $M^{II}$ . Pour Mg, le paramètre  $a$  varie de 7,86 à 7,85 Å, quand  $x$  varie de 0 à la valeur limite 0,25, et pour Ca,  $a$  varie de 8,41 à 8,36 Å quand  $x$  varie de 0 à la valeur limite 0,05. Dans le premier cas,  $Nb^{IV}$  (0,68 Å) se substitue à  $Mg^{II}$ , de taille voisine (0,72 Å), tandis que dans le second, il se substitue à  $Ca^{II}$  beaucoup plus gros (1,00 Å).

Cette hypothèse peut être étayée par des déterminations de masse volumique. Toutefois, la faible étendue du domaine de solution solide observé, et l'extrême sensibilité à l'oxydation et à l'hydrolyse des phases riches en  $NbF_4$ , restreint la validité des conclusions que l'on pourrait tirer de ces mesures. Par exemple, dans le cas de la dissolution de  $NbF_4$  dans  $MgNbF_6$ , le mécanisme d'insertion anionique conduit, pour  $x = 0,25$ , à  $\rho_{calc} = 3,54 \text{ g/cm}^3$ , et le mécanisme de substitution cationique conduit à  $\rho_{calc} = 3,24 \text{ g/cm}^3$ . Les valeurs expérimentales sont comprises entre 3,35 et 3,48  $\text{g/cm}^3$ .

Ce mécanisme d'insertion avait déjà été mis en évidence par M. Poulain *et al.* (13), dans les systèmes  $MF_2-ZrF_4$ .

Par ailleurs, l'étude de la miscibilité entre  $MgNbF_6$  et  $MgNbF_7$  manifeste l'existence d'une solution solide c.f.c.  $Mg_{0,5}(Nb_{0,5-y}^{IV}Nb_y^{V})_{0,5}F_3F_y$ , avec  $0 \leq y \leq 0,5$ . L'insertion d'ions  $F^-$  accompagne ici la substitution sur les positions  $4a$  de  $Nb^{IV}$  par  $Nb^V$ , avec une variation de paramètres très faible là encore.

L'insertion de fluor ne modifie apparemment pas le réseau hôte. B. C. Tofield *et al.* (15) ont étudié, par diffraction de neutrons, la phase désordonnée  $Zr_{0,8}Yb_{0,2}F_{3,2}O_{0,3}$  type  $ReO_3$ , et montré que les anions excédentaires, ainsi qu'un sixième des anions correspondant à la formule générale  $MX_3$ , se placent dans des secondes positions

anioniques qui encadrent par paire la position idéale  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Le zirconium est alors entouré d'un polyèdre anionique de symétrie voisine de  $D_{5h}$  sans que cela modifie la structure générale type  $ReO_3$ .

La similitude du comportement cristallochimique manifestée jusqu'alors entre  $Zr^{IV}$  et  $Nb^{IV}$  ou  $Nb^V$ , nous conduit à penser que le même mécanisme d'insertion se produit dans l'un ou l'autre type de solutions solides ordonnées observées.

## II. Etude Spectroscopique

Les spectres des composés  $M^{II}NbF_6$ , avec  $M^{II} = Mg, Ca (d^0), Mn (d^5), Zn, Cd (d^{10})$ , présentent une bande assez large correspondant à la transition  ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ , due au niobium IV en coordinence octaédrique (Fig. 1, Tableau II).

La valeur de  $\bar{\nu}$  pour  $MgNbF_6$  est sensiblement plus faible que celle relative aux autres composés. Nous n'avons pu jusqu'à présent expliquer ce fait.

Nous obtenons  $Dq = 1820-1830 \text{ cm}^{-1}$ ,

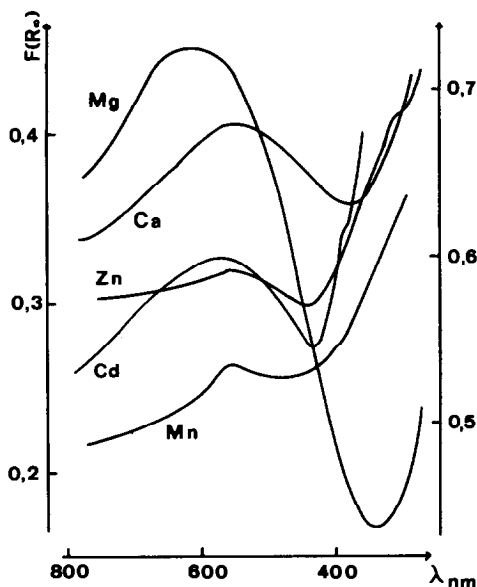


FIG. 1. Spectres de réflexion diffuse des composés  $MNbF_6$  pour  $M = Mg, Ca, Mn, Zn, Cd$ . L'échelle des ordonnées à droite est relative au composé  $MgNbF_6$ .

TABLEAU II  
ENERGIE DE LA TRANSITION  ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$

M	Mg	Ca	Mn	Zn	Cd
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	16.670	18.180	18.180	18.300	17.700
$F(R_\infty)$	0,72	0,40	0,26	0,32	0,33

valeur très voisine de celle que nous avons trouvé pour  $\text{NbF}_4$ : 1850 cm<sup>-1</sup> (9). On observe aussi, dans le spectre de  $\text{MnNbF}_6$ , un épaulement situé à 25.300 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la transition interdite la plus intense ( ${}^4A_{2g}, {}^4E_g({}^4G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ , due au cation  $\text{Mn}^{II}$  en site octaédrique.

Le spectre de réflexion de  $\text{FeNbF}_6$  (Fig. 2) manifeste, d'une part, la transition due au niobium IV ( $\bar{\nu} = 18.420$  cm<sup>-1</sup>,  $F(R_\infty) = 0,24$ ) d'autre part, deux transitions dues au  $\text{Fe}^{II}$  en champ octaédrique faible. Ces deux transitions correspondent à un effet Jahn-Teller dans l'état excité  ${}^5E_g$ , ce qui provoque une déformation quadratique des octaèdres  $[\text{FeF}_6]$ . Dans le cas d'une compression suivant l'axe quaternaire, les transitions électroniques sont notées:

$${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$$

$$(\bar{\nu} = 8990 \text{ cm}^{-1}, F(R_\infty) = 0,23),$$

$${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$$

$$(\bar{\nu} = 6540 \text{ cm}^{-1}, F(R_\infty) = 0,26).$$

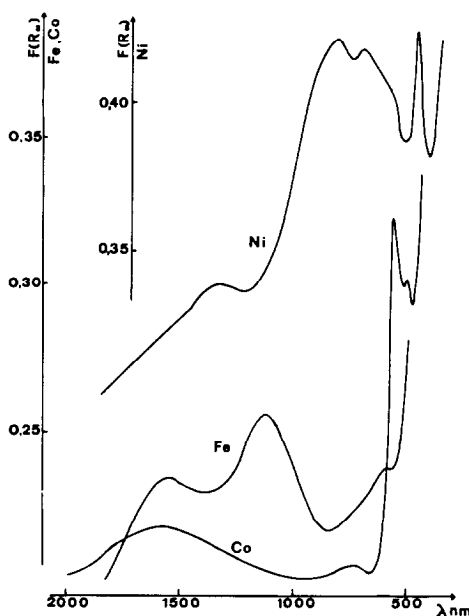


Fig. 2. Spectres de réflexion diffuse des composés  $M\text{NbF}_6$  pour  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ .

Le dédoublement: 2450 cm<sup>-1</sup> est plus faible que celui observé pour  $\text{FeF}_2$ : 3600 cm<sup>-1</sup> (16, 17), mais très voisin de celui obtenu pour  $\text{KFeF}_3$ : 2400 cm<sup>-1</sup> (17).

Les spectres de  $\text{CoNbF}_6$  et  $\text{NiNbF}_6$  (Fig. 2) présentent essentiellement les bandes dues au cation  $M^{II}$ , qui masquent celle due à  $\text{NbIV}$ .

L'interprétation de ces spectres peut se

TABLEAU III  
NIVEAUX D'ÉNERGIE CALCULÉS ET MESURÉS DANS  $\text{CoNbF}_6$  ET  $\text{NiNbF}_6$

Transition électronique		Energie mesurée (cm <sup>-1</sup> )	Energie calculée (cm <sup>-1</sup> )	$Dq$ (cm <sup>-1</sup> )	$B$ (cm <sup>-1</sup> )	$C$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta_{35}$	$\beta_{33}$
$\text{CoNbF}_6$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$	6.420	6.404	740	880	4050	0,91	
	$\rightarrow {}^4A_{2g}$	13.820	13.803					
	$\rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	18.645	18.607					
	$\rightarrow {}^2G$	20.600	—					
$\text{NiNbF}_6$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$	7.570	7.520	752	905	4050	0,88	0,85
	$\rightarrow {}^3T_{1g}$	12.710	12.630					
	$\rightarrow {}^1E_g({}^1D)$	14.900	14.750					
	$\rightarrow {}^1T_{2g}({}^1D)$	21.820	21.820					
	$\rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	23.260	23.500					

TABLEAU IV  
VALEURS DE  $Dq$  ET  $B$  POUR DIVERS COMPOSÉS FLUORÉS

	NiF <sub>2</sub> (22)	KNiF <sub>3</sub> (19)	NiZrF <sub>6</sub> (23)	NiNbF <sub>6</sub>	KCoF <sub>3</sub> (24)	CoZrF <sub>6</sub> (23)	CoNbF <sub>6</sub>
$Dq(\text{cm}^{-1})$	745	725	710	752	770	790	740
$B(\text{cm}^{-1})$	965	955	940	905	880	865	880

faire, dans l'hypothèse d'un champ faible, de symétrie ponctuelle  $O_h$ , en négligeant le couplage spin-orbite. L'utilisation des relations entre les énergies des transitions et les paramètres du champ cristallin, données par E. König (18) et K. Knox *et al.* (19), conduit à un accord satisfaisant entre les niveaux d'énergie calculés et mesurés (Tableau III).

Les paramètres  $\beta_{33}$  et  $\beta_{35}$  sont relatifs à l'effet néphélauxétique du ligand F<sup>-</sup> (20).  $\beta_{33}$  et  $C$  sont calculés à partir de la transition "intraconfigurationnelle"  ${}^1E_g({}^1D) \leftarrow {}^3A_{2g}$ . Les valeurs de  $B$  et  $C$  pour l'ion libre Co<sup>II</sup> ou Ni<sup>II</sup> sont celles données par Y. Tanabe et S. Sugano (21):

$$\text{Co}^{\text{II}}: B = 972 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{Ni}^{\text{II}}: B = 1030 \text{ cm}^{-1}, C = 4850 \text{ cm}^{-1}.$$

Nos résultats sont en accord avec les paramètres  $Dq$  et  $B$  obtenus pour Co<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup>, en coordinence 6, dans divers composés fluorés (Tableau IV).

Ainsi, les résultats de l'analyse spectroscopique confirment ceux de l'étude cristallographique: existence d'octaèdres [NbF<sub>6</sub>] et [MF<sub>6</sub>] réguliers ( $M = \text{Mg, Ca, Mn, Cd}$ ) ou quasi-réguliers ( $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ) (4).

Cependant, les premiers résultats de l'étude des propriétés magnétiques ne peuvent s'interpréter, pour les composés paramagnétiques MNbF<sub>6</sub> ( $M = \text{Mg, Ca, Zn}$ ) qu'en admettant une faible distorsion des octaèdres [NbF<sub>6</sub>] (25).

## Références

1. C. MONTEIL ET J. CHASSAING, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 104 (1979).
2. D. BIZOT ET J. CHASSAING, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 139 (1976).
3. R. D. W. KEMMITT, D. R. RUSSEL, ET D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc.*, 4408 (1963).
4. J. H. BURNS, *Acta Crystallogr.* **15**, 1098 (1962).
5. B. COX, *J. Chem. Soc.*, 876 (1956).
6. G. TEUFER, *Acta Crystallogr.* **9**, 539 (1956).
7. D. BIZOT, J. CHASSAING, ET A. ERB, *J. Less-Common Met.* **79**, 39 (1981).
8. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **7**, 319 (1972).
9. J. CHASSAING ET D. BIZOT, *J. Fluorine Chem.* **16**, 451 (1980).
10. P. KUBELKA ET F. MUNK, *Z. Techn. Phys.* **12**, 593 (1931).
11. G. KORTUM ET H. SCHOTTLER, *Z. Electrochem.* **57**, 353 (1953).
12. G. C. ALLEN ET K. D. WARREN, *Structure Bonding* **9**, 49 (1971).
13. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 9 (1975).
14. C. MONTEIL, Thèse doctorat 3ème cycle Paris VI (1981).
15. B. C. TOFIELD, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *J. Solid State Chem.* **27**, 163 (1979).
16. W. E. HATFIELD ET T. S. PIPER, *Inorg. Chem.* **3**, 1925 (1964).
17. H. BROKOPF, D. REINEN, ET O. SCHMITZ-DU MONET, *Z. Phys. Chem.* **68**, 228 (1969).
18. E. KÖNIG, *Structure Bonding* **9**, 175 (1971).
19. K. KNOX, R. G. SHULMAN, ET S. SUGANO, *Phys. Rev.* **130**, 512 (1963).
20. C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* **4**, 73 (1962).
21. Y. TANABE ET S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 766 (1954).
22. M. BALKANSKI, P. MOCH, ET R. G. SHULMAN, *J. Chem. Phys.* **40**, 1897 (1964).

23. M. POULAIN, M. DRIFFORD, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **272**, 638 (1971).
24. J. FERGUSON, D. L. WOOD, ET K. KNOX, *J. Chem. Phys.* **39**, 881 (1963).
25. J. CHASSAING, D. BIZOT, ET C. MONTEIL, à paraître.
26. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1932**, 751 (1976).