

THERMOLYSE DE MÉLANGES DE CHROMATES ET D'OXALATES DE MÉTAUX ALCALINO-TERREUX II. COMPOSÉS DU MAGNÉSIUM

E. G. DEROUANE

*Facultés Universitaires de Namur, Laboratoire de Catalyse, 61, rue de Bruxelles,
B-5000-Namur (Belgique)*

Z. GABELICA ET R. HUBIN

*Université de Liège au Sart-Tilman, Département de Chimie Générale et de Chimie Physique,
B-4000-par Liège 1 (Belgique)*

(Reçu le 5 août 1975)

ABSTRACT

The thermolysis of mixtures of chromates and oxalates of magnesium has been studied combining thermal analysis and electron paramagnetic resonance. It is found that both the reduction of Cr(VI) to Cr(III) and that of Cr(VI) to Cr(V) are spontaneous and occur at about 600 and 250°C, respectively, under vacuum. Highly dispersed Cr(V) species are present after activation below 400°C while dispersed Cr(III) species, either as Cr₂O₃ or as Cr(III) in solid solution in the MgO lattice, are observed above 350 and 550°C, respectively. CO evolved during the decomposition of the oxalate is found to play a major role in the reduction of Cr(V) in Cr(III). Contrarily to the observation on the Ba and Sr homologues, no effect of the carbonate has been found.

RÉSUMÉ

On a étudié la thermolyse de mélanges de chromate et d'oxalate de magnésium en combinant l'analyse thermogravimétrique et la résonance paramagnétique électronique. La réduction du Cr(VI) en Cr(V) et celle de Cr(VI) en Cr(III) sont deux phénomènes spontanés qui s'observent, sous vide, vers 250 et 600°C respectivement. Des espèces Cr(V), bien dispersées, apparaissent à des températures inférieures à 400°C. On a remarqué également la formation d'espèces Cr(III) relativement bien dispersées, soit au-delà de 350°C sous forme de Cr₂O₃, soit au-delà de 550°C sous forme d'une solution solide de Cr(III) dans le réseau de MgO. Le CO libéré lors de la décomposition de l'oxalate a pour rôle de réduire le Cr(V) en Cr(III). Contrairement à ce qui a été observé pour les mélanges homologues des composés de Ba et de Sr, nous n'avons observé aucun effet résultant de la présence d'un carbonate intermédiaire.

INTRODUCTION

Dans une étude récente¹, on a pu proposer un mécanisme détaillé pour la thermolyse réactionnelle de mélanges d'oxalates et de chromates de métaux alcalino-terreux (composés de baryum et de strontium) sous vide dynamique, l'étude fine du mécanisme résultant de la combinaison des données obtenues par analyse thermogravimétrique et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Dans un travail antérieur, la même approche avait été suivie pour étudier la décomposition des oxalates de baryum, de magnésium, et de strontium².

Le comportement des composés de magnésium diffère notablement de celui des composés de baryum et de strontium. Le but de cette contribution est d'étendre nos résultats obtenus pour la thermolyse des mélanges d'oxalates et de chromates de baryum et de strontium au cas des dérivés et mélanges homologues du magnésium.

Nous suivons une approche identique à celle décrite précédemment, le but poursuivi étant l'identification par thermogravimétrie et RPE de toutes les substances se formant aux stades successifs de la thermolyse et la préparation d'espèces dispersées et stabilisées de Cr(III) et Cr(V).

Le schéma général de la thermolyse réactionnelle faisant l'objet de ce travail peut s'écrire :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits de départ

$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par double décomposition entre un oxalate alcalin et le chlorure de magnésium. $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par réaction entre MgCO_3 et CrO_3 . Le produit a été purifié par recristallisation dans l'eau à température ambiante.

La pureté des composés obtenus a été vérifiée par analyse chimique et par diffraction des rayons X. L'analyse thermique confirme, pour chaque cas, le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

Analyse thermique et résonance paramagnétique électronique

Les conditions opératoires sont strictement analogues à celles qui ont été décrites en détail précédemment^{1,2}.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Comportement thermique de $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

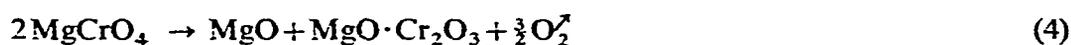
De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la décomposition thermique du chromate(VI) hydraté de Mg^{3-7} . La déshydratation s'effectue en plusieurs étapes suivant un mécanisme qui dépend fortement des conditions expérimentales (vitesse de

chauffe, pression partielle de vapeur d'eau, nature de la phase gazeuse, etc.^{4.5.7}). Sous atmosphère d'azote, le chromate anhydre se forme vers 320°C⁶ pour se décomposer ensuite vers 560–600°C^{3.4.6.7}.

Selon Courtinne et al.³, le mécanisme de décomposition, à l'air ou sous vide, serait :



Orekhov⁶ a également observé que le chauffage prolongé de MgCrO₄ vers 350°C conduirait à sa décomposition suivant un schéma du type :



Le résultat de nos mesures, effectuées sous vide dynamique, est résumé dans les Figs. 1-B et 2.

Lorsque MgCrO₄·5H₂O est chauffé progressivement sous vide, 4,5 molécules d'eau sont rapidement perdues entre 40 et 160°C, la demi-molécule d'eau résiduelle n'étant éliminée qu'entre 160 et 230°C. De 230 à 580°C, on remarque une légère perte de poids qui traduit une réduction partielle du Cr(VI) en Cr(V) (ainsi que le montrent les résultats obtenus par RPE), sans pour autant que le résidu obtenu à 580°C corresponde à un composé stoechiométrique. Entre 580 et 650°C, la perte de poids importante est attribuable à la réduction complète du Cr(VI) et du Cr(V) en Cr(III) : le résidu solide est en effet constitué de MgO et de Cr₂O₃, ainsi que le montrent la diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge.

Aucune perte de poids supplémentaire n'est observée lors d'une élévation de la température jusqu'à 850°C, bien qu'un début de transformation



non décelable par analyse thermique, se produise à cette température (infrarouge et diffraction des rayons X).

Une analyse plus fine de ces phénomènes est possible sur la base des données obtenues par RPE (Tableau 1). Le spectre RPE du chromate de magnésium, suivant la température du traitement thermique, montre un groupe de trois signaux, A', et deux signaux isolés B' et C'. Le facteur *g* des signaux A' est particulièrement sensible à la température (Figs. 3–5).

Le groupe A' est constitué de trois signaux relativement fins. Deux de ces signaux (A'₁ et A'₂) apparaissent lors des traitements thermiques réalisés entre 125 et 600°C. Ils sont caractérisés par un facteur *g*_{||} variant fortement en fonction de la température d'évacuation (Fig. 3). Les figures 4 et 5 donnent l'allure de ces deux signaux à 150°C et à 600°C. Un troisième signal, caractérisé par un facteur *g* isotrope, *g*_{iso} = 1,971, n'apparaît que lors d'un traitement thermique conduit entre 250 et

325°C. Cr^{3+} n'apparaissant pas dans ce domaine de température, nous proposons, sous toute réserve, qu'il s'agit là d'une espèce particulière de Cr(V). Les signaux A_1' et A_2' sont observés dans le domaine de température qui correspond à la réduction du chromate(VI) en chromate(V). Les valeurs des facteurs g , g_{II} et g_I , nous permettent d'attribuer ceux-ci à des espèces paramagnétiques contenant du chrome(V)⁸. Il pourrait s'agir de tétraèdres CrO_4^{3-} déformés tétraгонаlement ou d'octaèdres, comprimés tétraгонаlement, avec apparition d'une liaison axiale Cr-O beaucoup plus courte (et plus forte) que les liaisons équatoriales⁹.

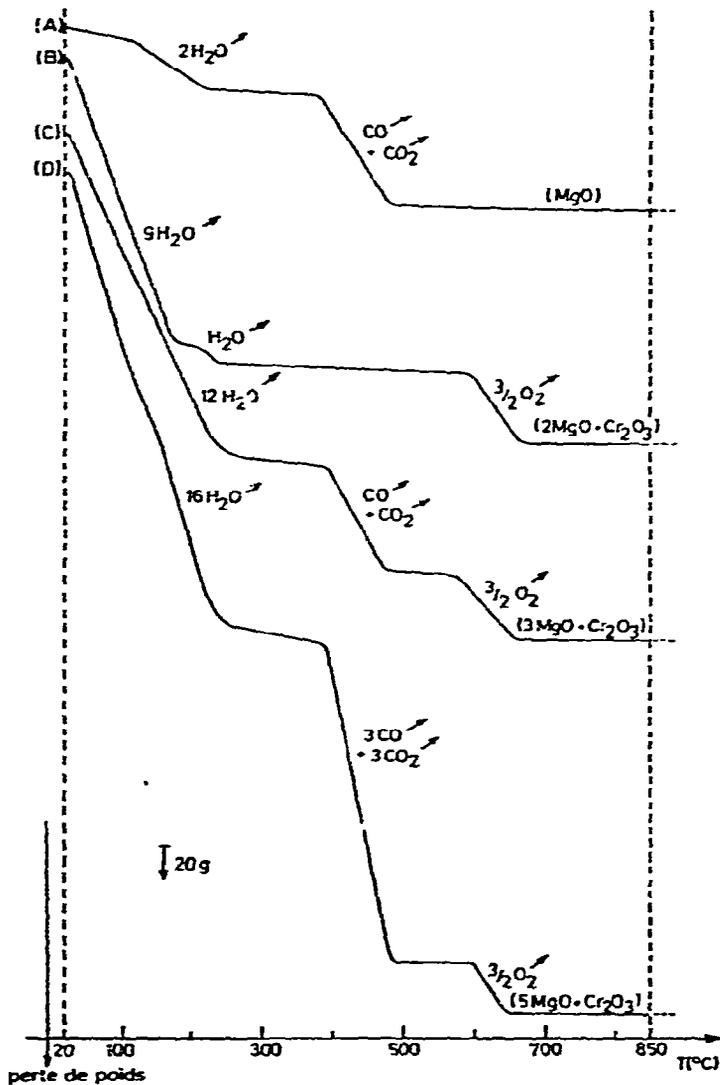


Fig. 1. Décomposition thermique sous vide de quelques composés de Mg. (A) = $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (B) = $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (C) = $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (D) = $3\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

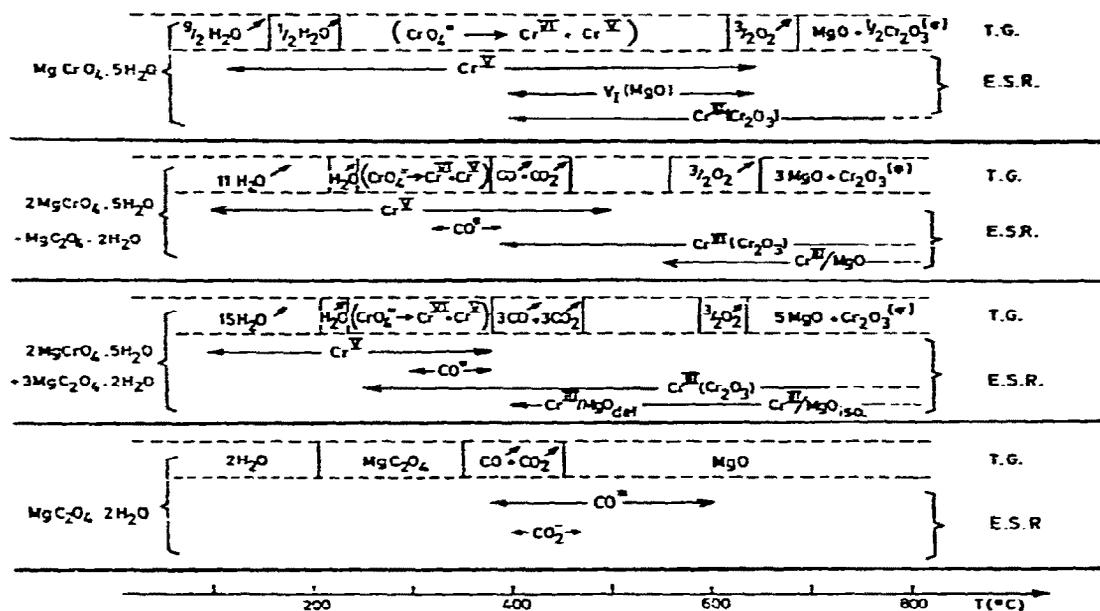


Fig. 2. Comparaison des résultats obtenus par thermogravimétrie (TG) et RPE (ESR) lors de la décomposition des mélanges $2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + b\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse détaillée des facteurs g nous montre sans ambiguïté que seule cette dernière hypothèse peut être retenue¹⁰⁻¹². Dans ce cas, la valeur du facteur g_{\perp} sera essentiellement déterminée par la nature des liaisons Cr-O équatoriales, tandis que des modifications de la courte liaison Cr=O axiale se répercuteront sur la valeur du g_{\parallel} . La Fig. 3 montre clairement que les valeurs de g_{\perp} pour les signaux A' sont pratiquement constantes quelle que soit la température du traitement thermique (entre 125 et 600°C); par contre, les valeurs g_{\parallel} de ces mêmes signaux décroissent très rapidement avec des températures croissantes. Ceci montre que le site octaédrique contenant l'espèce paramagnétique Cr(V) subit une déformation de plus en plus importante lorsque la température d'activation augmente. En conclusion, l'absence de signaux larges et diffus ainsi que la variation régulière de g_{\parallel} avec la température semblent être des arguments en faveur de l'existence d'octaèdres CrO_6^{7-} comprimés axialement.

Le signal B' observé dans le spectre de l'échantillon traité entre 400 et 600°C est analogue à celui du centre paramagnétique V_1 qui a été observé dans MgO ¹³. Il s'agit de celui dû au radical O_3^{3-} .

Le signal C' est observé dès que le traitement thermique est conduit à une température supérieure à 400°C. Son intensité augmente avec la température. Sa largeur (800-1000 Oe) et sa position ($g_{\text{eff}} = 1,977$) nous permettent de l'attribuer à l'espèce $\text{Cr(III)/Cr}_2\text{O}_3$ relativement dispersée dans la matrice solide (Fig. 5).

Il est intéressant de noter que nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'ions Cr^{3+} en solution solide dans MgO . Ceux-ci auraient été caractérisés par un signal fin vers $g = 1,98$ (réf. 14).

TABLEAU I
 ESPÈCES PARAMAGNÉTIQUES OBSERVÉES LORS DE LA DÉCOMPOSITION DE MÉLANGES D'OXALATES ET DE
 CHROMATES DE MAGNÉSIUM

Composé	Temp. du traitement thermique (°C)	Espèce paramagnétique	Symbole du signal	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{iso}
$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380-600	CO	---	2,0026	2,0051	2,0048
	400-450	CO_2^+	---	$g_1 = 2,0033$ $g_2 = 2,0016$ $g_3 = 1,9976$		2,0008
$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	125-600	Cr(V)	A_1'	1,9638 ^a	1,9802 ^a	
		Cr(V)	A_2'	1,9396 ^b 1,9700 ^a 1,9588 ^b	1,9803 ^b 1,9847 ^a 1,9841 ^b	
	400-600	V_1	B'	---	---	2,0028
	>400	$\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	C'	---	---	1,977

TABLEAU 1 (Suite)

Composé	Temp. du traitement thermique (°C)	Espèce paramagnétique	Symbole du signal	g_{\perp}	g_{\parallel}	K_{110}
$2 \text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	350	CO	—	2,0060	2,0024	2,0048
+ $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100-375	Cr(V) déf. Cr(V) déf.	A_1^{\uparrow} A_2^{\uparrow}	°	°	
	400-500	Cr(V) iso. Cr(V) iso.	A_3^{\uparrow} A_4^{\uparrow}			
	>350	$\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	B*	—	—	1,97
	>550	$\text{Cr}^{+3}/\text{MgO}$	C*	—	—	1,9798 ^d
$2 \text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250-375	CO	—	2,0051	2,0026	2,0043
+ $3 \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100-375	Cr(V) Cr(V)	A_1^{\uparrow} A_2^{\uparrow}	°	°	
	>250	$\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	B*	—	—	1,97
	400-500	$\text{Cr}^{+3}/\text{MgO}$ déf.	D*	1,9721	1,9646	1,9696
	>550	$\text{Cr}^{+3}/\text{MgO}$	C*	—	...	1,9804 ^d

* A 150°C. ^b A 600°C. ^c Dans le cas des deux espèces de Cr(V) identifiées, le réarrangement structural en fonction de la température se traduit par une variation importante des facteurs g_{\perp} et g_{\parallel} restant pratiquement constant, il s'agit d'une compression tétraédrique (voir aussi la Fig. 3). ^d On remarque également la structure hyperfine due à l'interaction avec ^{53}Cr ; $A_{110} = 56\text{Oe}$.

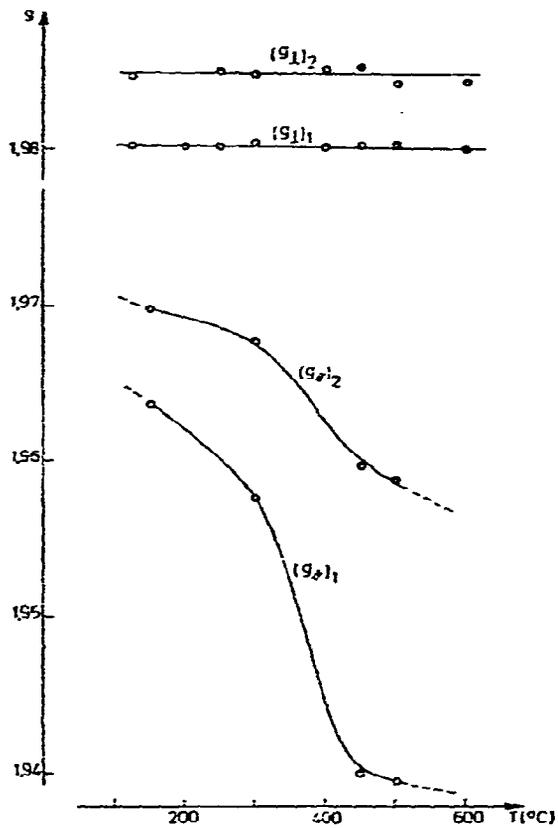


Fig. 3. Variation en fonction de la température des valeurs des facteurs g_{\parallel} et g_{\perp} correspondant aux signaux du groupe A' attribués à l'espèce Cr(V).

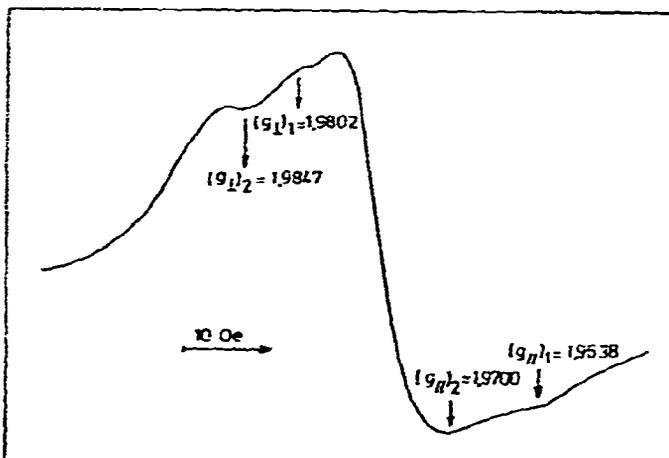


Fig. 4. Spectre RPE observé après évacuation de $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 150°C . Les signaux A' (1 et 2) sont attribués aux ions Cr(V).

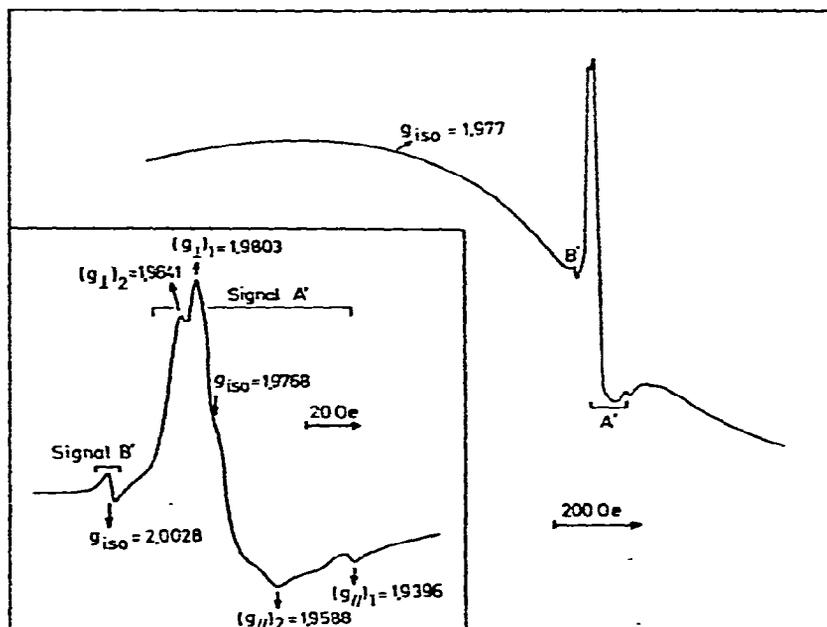


Fig. 5. Spectre RPE observé après évacuation de $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 600°C . Signaux A' (A'_1 et A'_2) attribués au Cr(V) et signal B' attribué à V_1 .

II. Comportement thermique des mélanges $2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + b\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($b = 1$ ou $b = 3$)

A. Analyse thermique. La comparaison des courbes thermogravimétriques des mélanges oxalate-chromate (Figs. 1-C et 1-D) à celle obtenue pour le chromate pur (Fig. 1-B) ne permet de différencier celles-ci que dans le domaine de température compris entre 400 et 500°C , où l'on remarque la libération d'une mole de CO et d'une mole de CO_2 , en accord avec ce qu'on attendrait sur la base de la décomposition de l'oxalate pur (Fig. 1-A).

Le produit de fin de thermolyse, vers 800°C , consiste en un mélange de Cr_2O_3 et de MgO , que la spectrométrie infrarouge et la diffraction des rayons X révèlent être partiellement transformés en MgCr_2O_4 . La nature des produits intermédiaires formés au cours de la thermolyse ne peut être précisée que sur la base des résultats obtenus par RPE.

B. Etude par RPE. Les spectres obtenus dans le cas des mélanges ne montrent plus les signaux dus à V_1 (observé pour le chromate pur) et à CO_2^- (observé pour l'oxalate pur²). Le signal attribué au CO adsorbé, observé lors de la thermolyse de l'oxalate de magnésium², est présent dans des conditions analogues, soit lorsque le traitement thermique est effectué vers 350°C .

On observe cependant une grande variété de signaux attribuables à diverses espèces de Cr(V).

Dans le cas des mélanges 1:2, deux signaux fortement asymétriques sont présents entre 100 et 375°C . Ceux-ci (A'_1 et A'_2) sont attribués, par analogie au cas du

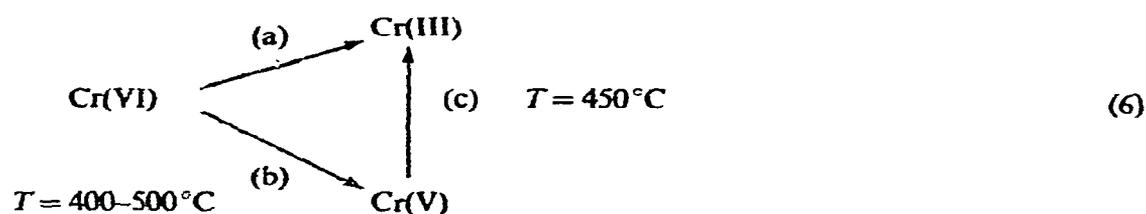
chromate pur, aux espèces déformées CrO_6^{-7} . Vers 400°C , ces signaux deviennent pratiquement symétriques. Il s'agit toujours d'espèces Cr(V) ainsi que le montre la valeur isotrope du facteur g . Cependant, le changement de forme de ces signaux doit être mis en relation avec un changement de structure de l'espèce paramagnétique contenant l'ion Cr(V). Sans disposer de données expérimentales suffisantes pour pouvoir préciser avec certitude la nature du changement structural observé, nous pensons cependant pouvoir attribuer celui-ci à une migration des espèces Cr(V) formées en surface (environnement asymétrique) vers l'intérieur du réseau de MgO (environnement symétrique) formé par la décomposition de l'oxalate qui débute vers cette température. L'intensité de ces signaux isotropes (A_3'' et A_4'') varie de façon importante entre 400 et 500°C ainsi que le montre le Tableau 2 où nous avons comparé l'intensité de ceux-ci ($I_{\text{Cr(V)}}$) à celle du signal B'' ($I_{\text{Cr(III)}}$) attribué à des ions Cr^{3+} relativement dispersés.

TABLEAU 2

VARIATION DE L'INTENSITÉ DU SIGNAL Cr(V) ENTRE 400 ET 500°C LORS DE LA THERMOLYSE DES MÉLANGES $2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Température ($^\circ\text{C}$)			
	400	425	450	500
$I_{\text{Cr(V)}}/I_{\text{Cr(III)}}$ (unités arbitraires)	0,9	1,5	1,1	10^{-4}

L'existence d'un maximum s'explique en considérant le schéma réactionnel suivant :



La réduction directe Cr(VI)–Cr(III) (a) débute légèrement au-dessus de 400°C , mais elle ne se traduit de façon importante sur le thermogramme (Figs. 1-C et 1-D) que lorsque le dégagement d'oxygène devient important, soit vers 500°C . L'étape intermédiaire Cr(VI)–Cr(V) (b) débute également vers 400°C , conduisant à une accumulation progressive de Cr(V) en environnement anisotrope puis isotrope, ainsi que nous l'avons montré. A partir de 450°C , la vitesse de la réaction de réduction de Cr(V) en Cr(III) (c) devient importante, ce qui explique alors la diminution d'intensité des signaux attribués au Cr(V). Remarquons cependant que, si les réactions (6-a) et (6-b) s'effectuent fort probablement spontanément comme dans le cas du chromate

pur, la réduction du Cr(V) en Cr(III) (6-c) serait attribuable à la présence de l'agent réducteur CO présent dans ce même domaine de température, en phase gazeuse ou en phase adsorbée.

Dans le cas des mélanges 3:2, on observe tout comme pour les mélanges 1:2, de 100°C à 375°C, la présence de deux signaux anisotropes attribuables à l'espèce Cr(V) en environnement octaédrique déformé. Vers 375°C, l'intensité de ce signal diminue rapidement et on ne peut observer la transition conduisant à l'observation du signal isotrope. Etant donné la plus grande quantité d'oxalate présente dans le mélange, il semble logique de supposer qu'à ce stade de la thermolyse la réaction (6-c) s'effectue déjà suffisamment rapidement, empêchant ainsi la diffusion de ce Cr(V) dans le réseau.

Divers signaux sont également attribuables à des espèces paramagnétiques Cr(III). Dès 250°C pour les mélanges 3:2, et vers 350–400°C pour les mélanges 1:2, on remarque un signal large (B", voir Figs. 6 et 7) caractérisé par $g_{iso} = 1,97$. Par analogie avec ce qui a été discuté précédemment dans le cas des composés de Ba et de Sr, nous attribuons celui-ci à des espèces Cr(III) relativement dispersées.

Pour les deux types de mélanges, on observe à partir de 550°C un nouveau signal extrêmement fin et symétrique centré sur une valeur $g_{iso} = 1,98$. Ce signal n'était pas apparu lors de la thermolyse du chromate pur de magnésium. Il est caractéristique de l'ion Cr^{3+} en solution solide dans MgO^{14} . Son observation dans le cas des mélanges est probablement due à la présence d'un excès de MgO provenant de la décomposition de l'oxalate.

C'est uniquement dans le cas des mélanges 3:2 qu'on observe en plus un autre signal très intense, fin, et asymétrique (D"), à des températures de l'ordre de 400–

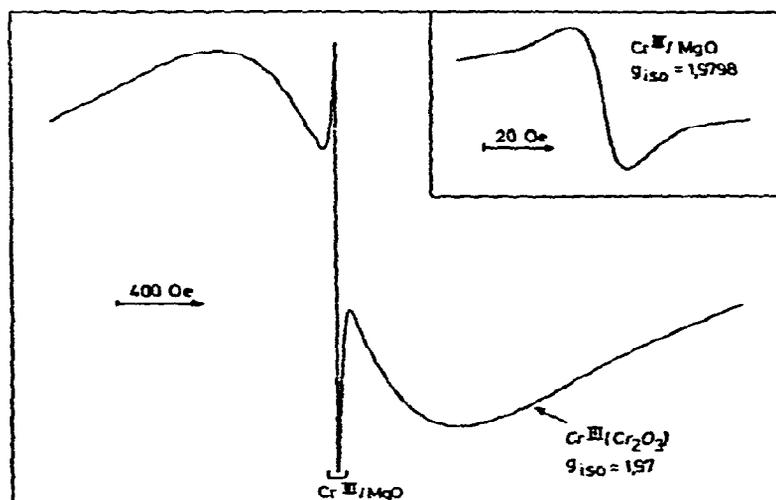


Fig. 6. Spectre RPE du mélange $2MgCrO_4 \cdot 5H_2O + MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ évacué à 550°C. Signaux B" et C".

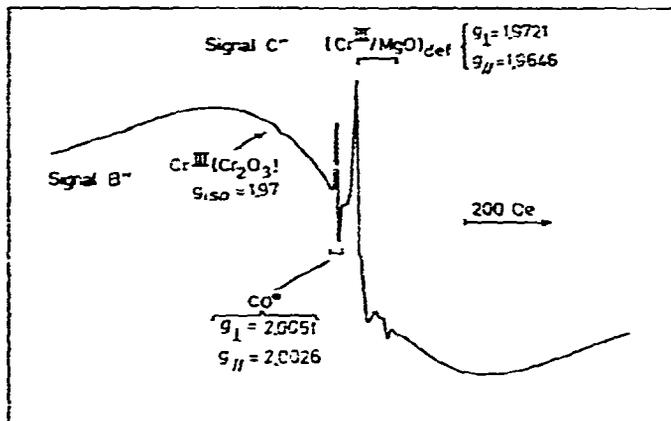


Fig. 7. Spectre RPE du mélange $2\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ évacué à 325°C .

500°C , soit, après disparition de tous les signaux attribués au Cr(V). La valeur de son facteur g isotrope permettrait de l'attribuer à une espèce Cr(III). Il faut cependant admettre, en plus, qu'il caractérise une espèce présente en solution solide et relativement diluée (faible largeur de raie) et que le réseau où cette dernière est dissoute ne peut être MgO. Dans ce dernier cas, en effet, étant donné l'entourage symétrique qui serait produit par la matrice, on devrait observer un signal symétrique tel le signal B'' que nous venons de discuter. Peut-être pourrait-il s'agir d'ions Cr(III) au voisinage de la surface des cristallites, ce qui pourrait induire une certaine anisotropie de leur environnement.

CONCLUSIONS

Nos résultats, obtenus par analyse thermogravimétrique et par résonance paramagnétique électronique, sont résumés dans la Fig. 2 et le Tableau 3.

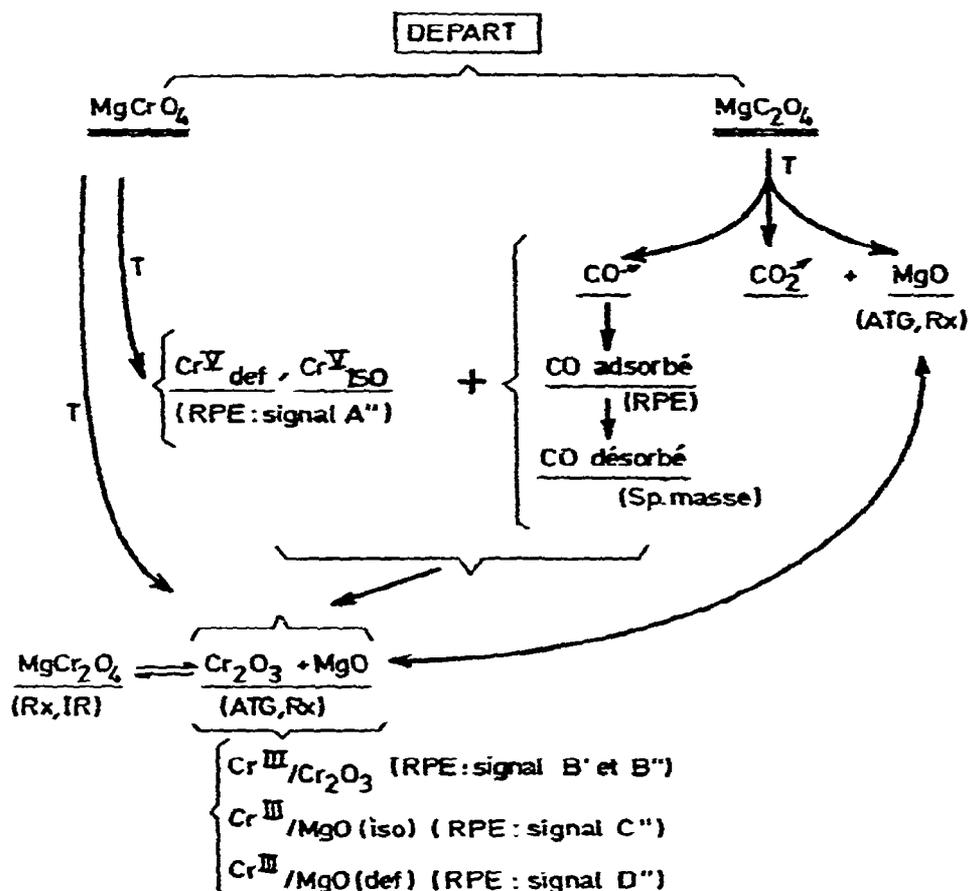
Contrairement à ce qui avait été observé précédemment dans le cas des mélanges homologues de baryum et de strontium, où l'on avait mis en évidence le rôle important joué par le carbonate formé lors de la décomposition de l'oxalate¹, nous avons pu montrer, dans le cas de la thermolyse réactionnelle des mélanges oxalates-chromates de magnésium, que les réductions du chrome(VI) en chrome(V) et du chrome(VI) en chrome(III) se passent spontanément, même en l'absence d'oxalate. La présence de CO, libéré lors de la décomposition de l'oxalate, rend compte de la réduction du chrome(V) en chrome(III).

Des espèces de chrome(V), bien dispersées, peuvent être préparées et stabilisées par un traitement thermique approprié réalisé à des températures inférieures à 400°C .

De même, on a pu mettre en évidence la formation d'une phase Cr(III) (Cr_2O_3) relativement dispersée lors d'un traitement thermique mené au delà de 350°C , le chrome(III) étant partiellement en solution solide dans le réseau de l'oxyde de magnésium au delà de 550°C .

TABLEAU 3

SCHÉMA DE DÉCOMPOSITION DE MÉLANGES D'OXALATES ET DE CHROMATES DE MAGNÉSIUM



Ces résultats, ainsi que ceux de nos publications précédentes^{1,2} montrent indiscutablement que le RPE doit être dorénavant considérée comme une technique complémentaire fort utile pour l'étude des mécanismes de décomposition thermique.

REMERCIEMENT

E.G.D. remercie le « Fonds de la Recherche Fondamentale Collective » pour un contrat de recherche (N° 10.110).

REFERENCES

- 1 E. G. Derouane, Z. Gabelica et R. Hubin, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 315.
- 2 E. G. Derouane, Z. Gabelica, R. Hubin et M. J. Hubin-Franskin, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 287.
- 3 a. P. Courtinne, *Ann. Chim.*, 1 (1966) 303.
b. G. Pannetier, P. Courtinne et C. Perraudin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3221.
- 4 H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 1254.
- 5 a. M. Lallemand et G. Watelle-Marion, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272C (1971) 139.
b. G. Bertrand, Y. Dusausoy, J. Protas et G. Watelle-Marion, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272C (1971) 530.
- 6 O. L. Orekhov, *Uch. Zap. Yarosl. Gos. Ped. Inst.*, 78 (1970) 20.
- 7 T. N. Zhitkova, Yu. K. Kisil, I. A. Leont'eva et V. A. Ryabin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat.*, 9 (1973) 514 et 516.
- 8 J. F. Hemidy et D. Cornet, *J. Chim. Phys.*, 71 (1974) 739.
- 9 L. L. Van Reyen. *Thèse de doctorat* Eindhoven, 1964.
- 10 L. L. Van Reyen et P. Cossee, *Disc. Faraday Soc.*, 41 (1966) 277.
- 11 P. Cossee et L. L. Van Reyen, *Actes 2ème Congrès International de Catalyse*, Vol. 2, Pub. Technip, Paris, 1961, pp. 1679.
- 12 E. G. Derouane et T. Ouhadi, *Chem. Phys. Lett.*, 31 (1975) 70.
- 13 M. Boudart, A. J. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina et A. B. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6622.
- 14 J. E. Wertz et J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1972, pp. 299.