

# A propos de l'hydruration de l'ytterbium: détermination des enthalpies de formation des phases $\text{YbH}_{1,8}$ et $\text{YbH}_{2,5}$

J. P. Bastide, A. Bouamrane, J. Carré, P. Claudy, J. M. Letoffé et D. Mourksi

Unité de Recherche Associée 116, INSA, Thermochimie Minérale, Bâtiment 401, F-69621 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 21 juillet 1992)

## Abstract

The enthalpies of formation of the ytterbium hydrides  $\text{YbH}_{1,8}$  ( $\alpha$  form) and  $\text{YbH}_{2,5}$  ( $\beta$  form) have been determined by drop calorimetry under hydrogen at 756 K. The value  $\Delta_f H_{298}^\circ = -177 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  for  $\text{YbH}_{1,8}$  agrees with literature results for  $\text{YbH}_2$  obtained during a study of the equilibrium hydrogen dissociation pressure in the system  $\text{Yb}-\text{YbH}_n$ . The value  $\Delta_f H_{298}^\circ = -369.5 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  for  $\text{YbH}_{2,5}$  is surprisingly high when compared with the corresponding values for the other rare earth hydrides  $\text{LnH}_{2+x}$  and cannot be connected with the known values of the enthalpies corresponding to the  $\beta' \rightarrow \alpha$  and  $\beta \rightarrow \beta'$  transformations ( $\beta' \equiv \text{YbH}_{2,27}$ ). This supports the formation of strong metal-hydrogen bonds and confirms the existence of a mixed valence of ytterbium in the higher hydride. Such a phase could be tentatively described as a fluorite-type compound with a composition close to  $\text{Yb}^{II}(\text{Yb}^{III}\text{H}_4)_2$ .

## Résumé

Les enthalpies de formation des hydrures d'ytterbium  $\text{YbH}_{1,8}$  (forme  $\alpha$ ) et  $\text{YbH}_{2,5}$  (forme  $\beta$ ) ont été déterminées par calorimétrie à chute sous hydrogène à 756 K. Pour  $\text{YbH}_{1,8}$  la valeur  $\Delta_f H_{298}^\circ = -177 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  est en bon accord avec des résultats de la littérature obtenus lors d'études d'équilibre de dissociation dans le système  $\text{Yb}-\text{YbH}_n$ . Pour  $\text{YbH}_{2,5}$  la valeur  $\Delta_f H_{298}^\circ = -369.5 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  apparaît très élevée lorsqu'on la compare à celles des autres hydrures de terres rares  $\text{LnH}_{2+x}$  et elle ne peut pas être reliée directement aux valeurs connues des enthalpies des transformations  $\beta' \rightarrow \alpha$  et  $\beta \rightarrow \beta'$  ( $\beta' \equiv \text{YbH}_{2,27}$ ). Ceci indique la formation de liaisons métal-hydrogène relativement fortes et confirme l'existence d'une valence mixte de l'ytterbium dans un hydrure supérieur. Une telle phase pourrait être décrite comme un composé de type fluorite avec une formulation proche de  $\text{Yb}^{II}(\text{Yb}^{III}\text{H}_4)_2$ .

## 1. Introduction

Parmi les lanthanides Ln, l'euroium et l'ytterbium occupent des positions particulières, respectivement en milieu et fin de période, leur conférant des caractéristiques physico-chimiques réputées "anormales" inhérentes essentiellement à leur état de valence 2+ très stable. Ces caractéristiques se reflètent dans les propriétés de la majorité de leurs composés, et en particulier de leurs hydrures [1]. C'est ainsi que les dihydrures  $\text{EuH}_2$  et  $\text{YbH}_2$  sont les seuls parmi les  $\text{LnH}_2$  à se distinguer par une structure orthorhombique type  $\text{PbCl}_2$ , qui est celle également adoptée par les hydrures alcalino-terreux, alors que tous les autres possèdent une structure cubique à faces centrées, comme les fluorures alcalino-terreux;  $\text{EuH}_2$  et  $\text{YbH}_2$  présentent également la particularité d'être beaucoup plus denses (environ 13%) que le métal correspondant [1-4].

L'hydruration de l'ytterbium et les propriétés des différentes phases obtenues ont fait l'objet de nombreux travaux, dont les principaux concernent l'aspect synthèse et structure [2, 5-17], la thermodynamique [18-23] et les propriétés électroniques et magnétiques [5, 24-31].

La confrontation des résultats ainsi publiés permet de dégager une vue schématique globale de l'action de l'hydrogène sur l'ytterbium métallique. Cette dernière est différente de celle observée pour les autres Ln et le diagramme de phases généralisé pour les systèmes Ln-H ne décrit pas le comportement de l'ytterbium et de l'euroium [1]. Dans des conditions appropriées de température et de pression d'hydrogène, on assiste à la formation de différentes phases.

(1) Dissolution d'hydrogène dans le réseau cristallin du métal, la solution conservant la structure c.f.c. originelle jusqu'à une composition proche de  $\text{YbH}_{1,8}$ .

(2) Existence, à partir de la composition  $\text{YbH}_{1,8}$ , d'un hydrure très stable, possédant une structure ortho-

rhombique (type  $PbCl_2$ ) jusqu'à la composition  $YbH_2$ . La composition  $YbH_{1,8}$  dans le domaine orthorhombique semble être, tout au moins à température modérée (moins de ou égale à 500 °C), une limite basse lors de la décomposition de toute phase hydrurée contenant plus d'hydrogène.

(3) Hydruration de la phase orthorhombique, entraînant un retour à une structure c.f.c. susceptible d'exister jusqu'à une composition (théorique) proche de  $YbH_3$ ; en fait, un seuil difficile à franchir semble se situer à une composition voisine de  $YbH_{2,5}$ . Dans ce domaine, une étude récente [23] confirme sans ambiguïté l'existence de deux hydrures  $\beta$  et  $\beta'$  de compositions moyennes respectives  $YbH_{2,45}$  et  $YbH_{2,27}$ ; la forme  $\beta'$  est métastable et n'existe que dans un domaine restreint de l'espace pression-température-composition (PTC). Dans ces phases, que l'on peut considérer comme appartenant au diagramme binaire  $YbH_2$ - $YbH_3$ , l'ytterbium possède une valence mixte [26-28].

La complexité de ce phénomène fait que des lacunes voire des contradictions subsistent encore dans les résultats connus à l'heure actuelle. De plus, et concernant le seul aspect thermochimique, les études sont peu nombreuses et basées uniquement sur des mesures de pressions d'équilibres de dissociation. On relève ainsi deux approches des enthalpies de formation de la phase  $\alpha$  [18, 19] et une investigation très poussée du système Yb-H dans le domaine  $H:Yb = 1,8$ -2,6 conduisant aux enthalpies des transitions  $\beta' \rightarrow \alpha$  et  $\beta \rightarrow \beta'$  [23].

Dans ce contexte il nous est apparu intéressant d'appréhender les grandeurs thermodynamiques directement par calorimétrie de réaction, en étendant, si possible, les mesures à d'autres phases éventuellement rencontrées dans le système ytterbium-hydrogène.

## 2. Etude calorimétrique

### 2.1. Appareillage et déroulement des essais

Le calorimètre utilisé est un microcalorimètre flux-métrique de type Calvet, à deux cellules montées en opposition (Sétaram).

Des modifications importantes y ont été apportées en vue de l'étude de réactions de formation ou de décomposition d'hydrures et hydrurofluorures, ces dernières impliquant la manipulation des échantillons impérativement à l'abri de l'air et la présence d'hydrogène nécessaire par les processus réactionnels [32]. Le dispositif, conçu et construit au laboratoire, permet l'introduction par chute dans la cellule de mesure maintenue à température constante des échantillons à étudier et/ou des étalons, initialement à température ambiante. La partie essentielle et originale du montage est constituée par un système totalement étanche et démontable

permettant le chargement des échantillons sous atmosphère inerte, le maintien sous cette même atmosphère pendant le raccordement à l'entrée du calorimètre, la mise en vide, l'admission d'hydrogène et enfin la chute dans la cellule calorimétrique.

Les deux cellules sont raccordées à l'extérieur de l'enceinte calorimétrique à une rampe d'alimentation en hydrogène gazeux dont on peut faire varier la pression entre la valeur de purge sous vide ( $10^{-5}$  bar) et quelques bars. Dans les essais présentés ici, la pression d'hydrogène est maintenue à une valeur proche de 1 bar à l'aide d'un système de régulation décrit par ailleurs [33]. De plus, l'utilisation d'une burette automatique pour l'admission du gaz permet la mesure du volume absorbé lors des réactions d'hydruration.

Les produits utilisés sont de l'ytterbium métallique en poudre (Aldrich, pureté plus de 99%) et de l'hydrure d'ytterbium  $YbH_{1,8}$  ("dihydrure" de structure orthorhombique). Ce dernier est obtenu par hydrogénéation du métal à 450 °C (1 h) sous une pression d'hydrogène voisine de 1 bar; un traitement thermique à 500 °C sous vide pendant 12 h suivi d'un contrôle radiocristallographique garantit à 1% près la formulation avancée.

L'hydrogène utilisé aussi bien en calorimétrie que pour la synthèse de l'hydrure de départ est un produit Alphagaz, de pureté de plus de 99,999%.

Le produit étudié (masse comprise entre 30 et 70 mg) est placé dans un microcreuset en aluminium pur, muni d'un couvercle en toile d'acier inoxydable garantissant un bon contact avec l'atmosphère d'hydrogène mais de finesse suffisante (maille 40  $\mu\text{m}$ ) pour empêcher toute perte de poudre lors de la chute.

Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon sec et desoxygéné.

La température des cellules calorimétriques est maintenue constante à la valeur 755,6 K pour tous les essais réalisés.

L'appareillage ayant été étalonné préalablement par effet Joule, la chute d'une pastille d'aluminium pur avant chaque chute de métal ou d'hydrure permet de s'assurer d'une réponse correcte de l'ensemble.

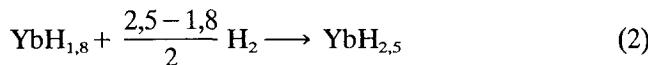
Dès l'achèvement de la réaction (observé sur le thermogramme), la capsule est récupérée sans remise à l'air puis stockée en boîte à gants pour une éventuelle analyse des produits obtenus.

### 2.2. Résultats et exploitation

L'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit obtenu après chaque chute d'ytterbium métallique ou d'hydrure  $YbH_{1,8}$  révèle dans tous les cas la formation exclusive d'une phase de structure c.f.c.; le paramètre cristallin de cette dernière  $a = (5,195 \pm 0,003)$  Å est tout à fait comparable à celui de la phase connue  $YbH_{2,55}$  [5, 6, 10]. De plus, la mesure du volume d'hydrogène

absorbé lors de chaque chute d'ytterbium seul conduit à la formulation  $YbH_{2,5 \pm 0,1}$ .

Les réactions mises en jeu sont donc les suivantes:



Le fait d'aboutir dans les conditions de nos essais (choc thermique par chute à environ 480 °C sous 1 bar  $H_2$ ) à la phase  $YbH_{2,5}$  est surprenant, si l'on sait que cette dernière n'a pu être préparée jusqu'à présent qu'en mettant en oeuvre des pressions d'hydrogène relativement élevées, variant de 20 à 120 bar selon les auteurs [10, 15, 18, 22, 26]; l'utilisation de faibles pressions d'hydrogène conduit classiquement au dihydrure ou, moyennant divers traitements thermiques, à des phases telles que  $Yb:H > 2,6$  [16].

Parallèlement, une analyse du comportement thermique effectuée par analyse calorimétrique différentielle sous gaz inerte (jusqu'à 500 °C) montre que la phase obtenue  $YbH_{2,5}$  évolue avec perte d'hydrogène vers la phase dihydrure orthorhombique  $YbH_{1,8 \rightarrow 2}$ .

L'exploitation des thermogrammes après chaque chute permet d'atteindre les différentes énergies mises en jeu.

Les quantités d'énergies nécessaires à l'échauffement de la pastille d'aluminium étalon, de l'ytterbium et de l'hydrure ont été calculée par intégration des valeurs des capacités calorifiques données par la littérature [34]; celles des phases  $YbH_{1,8}$  et  $YbH_{2,5}$  ont été prises, par défaut, équivalentes à celle du dihydrure  $YbH_2$  estimée par Haschke et Clark [20].

La quantité d'énergie nécessaire à l'échauffement du microcreuset en aluminium et de la toile de fermeture en acier inoxydable est mesurée à partir de chutes à vide.

Les mesures des quantités de chaleur dégagée lors de chacune des réactions étudiées (1) et (2) ci-dessus, corrigées de l'échauffement des produits de la température ambiante à la température de l'enceinte calorimétrique, conduisent aux valeurs des enthalpies

$$\Delta r_1 H_{755,6} = -365 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta r_2 H_{755,6} = -197 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

dont la soustraction fournit la valeur de l'enthalpie de la réaction



$$\Delta r_3 H_{755,6} = -168 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le passage aux enthalpies standard via le terme intégrant les capacités calorifiques conduit finalement à

$$\Delta_f H^\circ(YbH_{1,8}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -177 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(YbH_{2,5}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -369,5 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 3. Discussion

La valeur de l'enthalpie de formation de la phase  $YbH_{1,8}$  que nous avançons ici est cohérente avec celles obtenues pour  $YbH_2$  à partir d'études d'équilibre de dissociation par Messer *et al.* [19] et Haschke et Clark [20], soit respectivement  $-181,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (923–1023 K) et  $-179,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (298 K). Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur moyenne des enthalpies de formation des autres dihydrures  $LnH_2$  ( $Ln \neq Eu$ ), qui se situent entre  $-205$  et  $-232 \text{ kJ mol}^{-1}$  [4]. Cette différence traduit une stabilité relative moins grande, pouvant être inhérente à la structure cristalline. En effet, la phase  $YbH_{1,8 \rightarrow 2}$  peut être assimilée à une variété haute pression "post fluorite" des autres hydrures  $LnH_2$ ; elle en présente toutes les caractéristiques: structure orthorhombique type  $PbCl_2$  (Yb en coordination 9), densité élevée, et il n'est donc pas surprenant qu'elle soit thermodynamiquement moins stable. Dans le même ordre d'idées, l'enthalpie de formation de  $YbH_{1,8}$  est tout à fait comparable à celles, obtenues par calorimétrie, des hydrures alcalino-terreux isotypes

$$\Delta_f H^\circ (MH_2, \text{cr}, 298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1}) =$$

$$-193,3 \text{ (M} \equiv \text{Ca}), -177,0 \text{ (M} \equiv \text{Sr}),$$

$$-171,5 \text{ (M} \equiv \text{Ba)} [35]$$

La valeur de l'enthalpie de formation de la phase  $YbH_{2,5}$  apparaît d'emblée élevée et fondamentalement différente des valeurs connues pour les phases  $LnH_{2+x}$  ou  $LnH_3$ . La formation de ces dernières, qui procède par simple dissolution progressive d'hydrogène dans le réseau cristallin du dihydrure (dont la structure reste du type fluorite ou devient hexagonale), est accompagnée, en effet, d'une enthalpie toujours inférieure à l'enthalpie de formation du dihydrure correspondant [3] (voir Tableau 1).

Dans le cas de l'ytterbium, on peut admettre la formation entre les limites  $YbH_2$ – $YbH_3$  – et plus précisément dans un domaine de concentration en hydrogène centré autour du rapport  $H:Yb \approx 2,5$  – d'une phase proche d'un composé défini et dans laquelle s'établissent des liaisons métal–hydrogène suffisamment fortes pour "bloquer" la structure dans une configuration très stable. Cette hypothèse est d'ailleurs parfaitement compatible avec l'existence pressentie puis prouvée par certains auteurs [5, 26, 28], d'une valence mixte de l'ytterbium dans les hydrures supérieurs. Elle est également renforcée par le fait que la différence

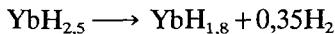
TABLE 1. Valeurs comparées des enthalpies de formation d'hydrides et halogénures d'ytterbium et d'autres hydrures de terres rares ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

LaH <sub>2</sub>	-208	LaH <sub>2,76</sub>	167,8	[3]
PrH <sub>2</sub>	-200	PrH <sub>2,84</sub>	-165,4	
GdH <sub>2</sub>	-199,2	GdH <sub>3</sub>	-90,1	
YbH <sub>1,8</sub>	-177	YbH <sub>2,5</sub>	-369,5	Ce travail
YbF <sub>2</sub>	-1171,8	YbF <sub>3</sub>	-1573,6	[36]
YbCl <sub>2</sub>	-772,1	YbCl <sub>3</sub>	-957,1	
YbBr <sub>2</sub>	-657	YbBr <sub>3</sub>	-774,2	
YbI <sub>2</sub>	-565	YbI <sub>3</sub>	-598,5	

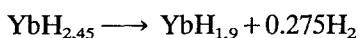
entre les enthalpies de formation des phases  $YbH_{1,8}$  et  $YbH_{2,5}$ , soit 192  $\text{kJ mol}^{-1}$ , est du même ordre que celle qui existe entre les enthalpies de formation de certains composés de l'ytterbium divalent et trivalent comme les halogénures. Quelques valeurs sont reportées à titre de comparaison dans le Tableau 1; indépendamment des valeurs absolues évidemment très élevées, cette différence se situe entre 33,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $YbI_3$ - $YbI_2$ ) et 401,8  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $YbF_3$ - $YbF_2$ ) [36].

### 3.1. Comparaison entre les valeurs des grandeurs thermodynamiques provenant de mesures calorimétriques et de pressions de dissociation

Un grand désaccord apparaît lorsque l'on cherche à ramener l'enthalpie de formation de  $YbH_{2,5}$  — que nous avons obtenue par mesures calorimétriques — à celles que l'on peut estimer à partir de mesures de pression d'équilibre de dissociation:

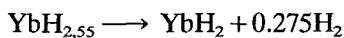


192,5 kcal  $\text{mol}^{-1}$  (ce travail)



20,01 kcal  $\text{mol}^{-1}$  [23]

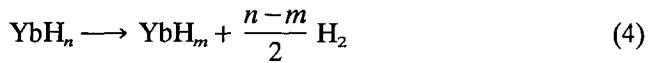
(somme des enthalpies des transformations  $\beta' \rightarrow \alpha$  et  $\beta \rightarrow \beta'$ )



27,6 kcal  $\text{mol}^{-1}$  [18]

Ce point pose une nouvelle fois le problème de la validité de la comparaison entre des valeurs de grandeurs thermodynamiques obtenues par des méthodes de mesure différentes. En effet, l'évaluation indirecte à partir des paliers d'équilibre dans les diagrammes PTC (à laquelle nous avons préféré la voie calorimétrique) requiert la prise en compte de tous les phénomènes pouvant influencer les valeurs des potentiels chimiques des espèces en présence. Tous les auteurs qui suivent cette démarche attribuent l'existence de plateau à la présence d'un équilibre, faisant intervenir l'hydrogène

gazeux, et qui se traduit dans le cas qui nous intéresse ici par la réaction générale



à laquelle est associée une constante d'équilibre  $K_p = P_{H_2}(n-m)/2$  dont le calcul à partir des courbes expérimentales  $\ln P_{H_2} = f(1/T)$  permet d'évaluer les enthalpies et entropies par l'équation

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} = \frac{n-m}{2} \ln P_{H_2}$$

Une utilisation aussi simpliste des pressions d'équilibre n'est valable que si l'atmosphère gazeuse n'est constituée que d'hydrogène et si les phases solides intervenant dans l'équilibre sont totalement immiscibles. L'influence de ce dernier facteur a été bien étudiée dans le cas des hydrures alcalino-terreux [35, 37]: compte-tenu de la grande solubilité du métal M dans l'hydrure  $MX_2$  ( $M \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$ ), les auteurs excluent toute possibilité d'évaluation des grandeurs thermodynamiques à partir des mesures de pressions de dissociation.

En ce qui concerne l'ytterbium, son comportement vis-à-vis de l'hydrogène peut laisser prévoir l'existence de solutions solides dans le domaine de concentration  $H:Yb = 2-3$  alors qu'il ne semble pas exister de solubilité importante dans l'ytterbium métallique dans l'hydrure  $YbH_2$  [20]. Ceci complique le calcul des enthalpies de réaction à partir des pressions d'équilibre. La constante d'équilibre correspondant à la réaction générale (4) doit en effet prendre en compte les activités des hydrures intervenant, grandeurs qui restent actuellement inconnues:

$$K_p = \frac{a_{YbH_m} x P_{H_2}(n-m)/2}{a_{YbH_n}}$$

A cette incertitude, vient encore s'ajouter celle en-tachant les valeurs de  $n$  et  $m$  qui ne sont jamais précisément déterminées; ces valeurs étant proches (entre 1,8 et 2,5) l'erreur expérimentale sur l'exposant  $(n-m)/2$  peut être importante.

Le cumul de ces facteurs suffit alors à expliquer le désaccord important entre les résultats des investigations PTC et des mesures calorimétriques, mais la réponse définitive ne pourra être apportée que par une étude thermodynamique approfondie du binaire  $YbH_2$ - $YbH_3$ .

### 3.2. Remarque

Il est tentant d'établir un parallèle entre la description cristallochimique faite par Greis [38] des phases fluorées nombreuses et complexes  $YbF_{2+x}$  rencontrées dans le binaire  $YbF_2$ - $YbF_3$  et les phases  $YbH_{2+x}$  étudiées ici. En particulier, pour la phase telle que  $H:Yb \approx 2,5$ , on

pourrait avancer une formulation voisine de  $Yb^{II}$  ( $Yb^{III}H_4$ )<sub>2</sub>, représentative d'une structure fluorite déficitaire ou excédentaire en anion complexe ( $Yb^{III}H_4$ )<sup>-</sup>.

## Remerciements

Les auteurs remercient Mme. A. Percheron-Guéguan (Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares du CNRS) pour les fructueux échanges de point de vue qu'ils ont eus lors de la rédaction de ce manuscrit.

## Références

- 1 G. G. Libowitz et A. J. Maeland, dans K. A. Gschneidner et L. Eyring (éds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam/New York/Oxford, 1979, Chap. 26, pp. 299-333.
- 2 W. K. Korst et J. C. Warf, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 452-454.
- 3 K. M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, E. et F. N. Spon, London, 1966.
- 4 Ch. B. Magee, *J. Less-Common Met.*, 72 (1980) 273-290.
- 5 J. C. Warf et K. I. Hardcastle, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1736-1740.
- 6 C. E. Messer et P. C. Gianoukos, *J. Less-Common Met.*, 115 (1968) 377-383.
- 7 A. E. Curzon et O. Singh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8 (1975) 1703-1708.
- 8 A. E. Curzon et O. Singh, *J. Less-Common Met.*, 39 (1975) 227-233.
- 9 J. Staun Olsen, B. Buras, L. Gerward, B. Johansson, B. Lebech, H. Skriver et S. Steenstrup, dans J. S. Schilling et R. N. Shelton (éds.), *Physics of Solids under High Pressure*, North-Holland, Amsterdam, 1981, pp. 305-309.
- 10 R. Bischof, E. Kaldis et I. Lacis, *J. Less-Common Met.*, 94 (1983) 117-121.
- 11 B. Lebech, N. H. Andersen, S. Steenstrup et A. S. Pedersen, *Acta Crystallogr. C*, 39 (1983) 1475-1480.
- 12 P. Fischer, J. Schefer et K. Tichy, *J. Less-Common Met.*, 94 (1983) 151-155.
- 13 J. Staun Olsen, B. Buras, L. Gerward, B. Johansson, B. Lebech, J. L. Skriver et S. Steenstrup, *Phys. Scr.*, 29 (1984) 503-507.
- 14 E. G. Pomyatovskii et I. O. Bashkin, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 146 (1985) 137-157.
- 15 P. Knappe et H. Müller, *J. Less-Common Met.*, 124 (1986) 263-267.
- 16 H. Drulis, M. Drulis et Z. Borkowska, *J. Less-Common Met.*, 128 (1987) 173-176.
- 17 L. R. Saksonova, M. A. Bulatov et V. I. Kononenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 33 (1988) 1696-1698.
- 18 K. I. Hardcastle et J. C. Warf, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1728-1735.
- 19 C. E. Messer, T. Y. Cho et T. R. P. Gibb Jr., *J. Less-Common Met.*, 12 (1967) 411-418.
- 20 J. M. Haschke et M. R. Clark, *High Temp. Sci.*, 4 (1972) 386-392.
- 21 J. M. Haschke et M. R. Clark, *High Temp. Sci.*, 7 (1975) 152-158.
- 22 H. Drulis, M. Drulis et W. Iwasieczko, *J. Less-Common Met.*, 141 (1988) 201-206.
- 23 W. Iwasieczko et H. Drulis, *J. Alloys Compounds*, 180 (1992) 265-270.
- 24 A. Mustachi, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 1447-1450.
- 25 B. N. Oshcherin, *Inorg. Mater.*, 15 (1979) 623-627.
- 26 O. J. Zogal, K. Hoffmann, W. Petrynski, H. Drulis et B. Stalinski, *J. Less-Common Met.*, 101 (1984) 258-268.
- 27 O. Wakamori, T. Nakamura et A. Sawaoka, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 849-852.
- 28 S. Büchler, L. Schlapbach, R. Monnier et L. Degiorgi, *J. Phys. (Paris), Colloq. C9, Suppl. 12*, T.8 (1987) 947-950.
- 29 M. Drulis, H. Drulis et B. Stalinski, *J. Less-Common Met.*, 141 (1988) 207-212.
- 30 S. Büchler, R. Monnier et L. Degiorgi, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 163 (1989) 579-584.
- 31 K. P. Hoffmann et H. Drulis, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 163 (1989) 585-590.
- 32 J. Carré, P. Claudio et J. M. Letoffé, *Communication aux 23èmes Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (AFCAT), Compiègne, 1992, pp. 415-422.
- 33 A. Bouamrane, *Thèse*, Lyon, 1989.
- 34 I. Barin, O. Knacke et O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, 1973, et Supplément, 1977.
- 35 J. H. E. Jeffes et H. McKerrel, *J. Iron Steel Inst.*, 202 (1964) 666-676.
- 36 J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm et A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, New York/London, 1973, pp. 75-88.
- 38 O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430 (1977) 175-198.