

Sur quelques synthèses relatives aux arséniates.

Nota di HENRI GUÉRN (*)
presentata dal Socio corrispondente Germano RIGAULT
nell'adunanza dell'11 Gennaio 1978

Riassunto. L'autore passa brevemente in rassegna il suo lavoro svolto in quarant'anni di ricerca su arseniati di Ca, Sr, Ba, Mg, Cu, Ni, Co, Na, NH₄⁺, K, Li, Ag, Cr, Al, Fe, Ga, Hg, Sn. Vengono infine riportate alcune applicazioni dei risultati ai campi degli insetticidi e della mineralogia.

Abstract. The author gives a short review of results obtained through forty years of personal research on arseniates of Ca, Sr, Ba, Mg, Cu, Ni, Co, Na, NH₄⁺, K, Li, Ag, Cr, Al, Fe, Ga, Hg, Sn. Some applications in the fields of pesticides and of mineralogy are reported.

Résumé. L'auteur donne une brève revue de son travail pendant quarante ans de recherche concernant les arséniates de Ca, Sr, Ba, Mg, Cu, Ni, Co, Na, NH₄⁺, K, Li, Ag, Cr, Al, Fe, Ga, Hg, Sn. Enfin on présente quelques applications des résultats obtenus dans le champ des insecticides et de la minéralogie.

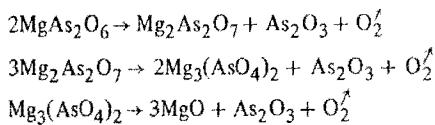
Introduction.

J'ai été amené à travailler sur les arséniates lorsque le Professeur Lebeau m'a proposé l'étude des arsénures alcalino-terreux. J'ai donc examiné la réduction par le carbone [1] et par l'hydrogène [2] des arsénates alcalino-terreux mais il m'avait fallu, auparavant, préparer ces sels [3] et examiner leur stabilité à la chaleur.

On connaissait alors des orthoarséniates mono, di et tribasiques, anhydres ou hydratés, par exemple CaH₄(AsO₄)₂, CaHAsO₄, Ca₃(AsO₄)₂ préparés, la plupart, par double décomposition, et les méta et pyroarséniates tels que CaAs₂O₆ et Ca₂As₂O₇ résultant de l'action de la chaleur sur les orthoarséniates mono et

(*) Professeur honoraire, 95 boulevard Jourdan 75014, Paris, France.

Tableau 1.



bibasiques. J'ai alors montré [4, 5] que la pyrolyse des métaarsénates alcalino-terreux permettait de passer aux pyroarsénates ($600 - 700$ °C), et aux orthoarsénates tribasiques ($900 - 1000$ °C), dont j'ai déterminé les températures de fusion ($1400 - 1600$ °C), et que certains autres orthoarsénates tribasiques étaient décomposés dès 1000 °C en donnant l'oxyde.

Système $\text{OX} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$.

Diverses difficultés rencontrées pour préparer des orthoarsénates alcalino-terreux purs m'avaient incité à procéder par action directe de l'acide orthoarsénique sur les bases correspondantes. Ayant ainsi obtenu les sels classiques, il m'est apparu pourtant opportun de connaître les diagrammes d'équilibre $\text{OX} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) afin de voir si d'autres sels pouvaient être caractérisés. Si certains diagrammes existaient ils étaient limités au domaine acide, leurs auteurs ayant systématiquement négligé les domaines basiques. J'envisageais donc d'établir les diagrammes complets en commençant par celui des arsénates de baryum.

Je rappelai rapidement que pour établir de tels diagrammes, c'est-à-dire connaître tous les sels pouvant exister en équilibre avec leurs solutions aqueuses, on applique généralement la méthode de Schreinemakers [6]. Pour cela, on prépare toute une série de mélanges de l'acide et de la base, appelés "ensembles", en proportions telles que, après une agitation suffisante pour atteindre l'équilibre, à une température donnée, on se trouve en présence d'une solution et d'un corps de fond que l'on essore. On analyse, d'une part, la solution, et, d'autre part, un mélange de cristaux et de solutions qu'on dénomme "reste". Si, sur un diagramme rectangulaire où l'on porte en abscisses les pourcentages en As_2O_5 et en ordonnées les pourcentages en oxyde, on considère le point représentatif de la solution S_1 , d'une part, et le point représentatif du reste R_1 , d'autre part, et si l'on trace la droite solution-reste S_1R_1 , cette droite passe par le point figuratif du sel A , en équilibre avec la solution S_1 . L'intersection de diverses droites relatives à différents essais permet donc de déterminer exactement la composition du sel A en équilibre avec toute une série de solutions, c'est-à-dire de préciser les domaines d'existence des divers sels et leurs courbes de solubilité, alors que

L'analyse directe, opérée en séparant les sels, en les lavant et en les séchant, conduit souvent à des hydrates différents de ceux présents au sein des solutions, ou même, par suite d'hydrolyse, à des sels différents.

Le diagramme présenté par Hendricks [7], limité au domaine acide, comportait un orthoarséniate monobasique monohydraté: $\text{BaH}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et un orthoarséniate bibasique monohydraté $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Si les résultats de nos essais [8, 9] étaient en accord avec ceux d'Hendricks en ce qui concerne l'orthoarséniate bibasique, ils en différaient pour le domaine plus acide. Je constatais, en effet, que le domaine attribué au sel monobasique correspondait en fait à ceux de trois composés:

- l'orthoarséniate monobasique hydraté, signalé par Hendricks,
- le même sel anhydre,
- un type d'arséniate inconnu jusqu'ici, caractérisé par un rapport $\text{OMe}/[\text{As}_2\text{O}_5] < 1$ que, faute de connaître sa constitution, j'ai représenté par la formule $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{BaH}_6(\text{As}_2\text{O}_7)_2$ que j'ai désigné biarséniate monobasique et qui ne doit pas être un orthoarséniate, mais, vu son insolubilité, un *arséniate condensé*.

L'étude du domaine basique, soit par la méthode des restes, soit par analyse directe, n'a permis de caractériser qu'un orthoarséniate hydraté $\text{Ba}_2(\text{AsO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

J'ai procédé de même pour les arséniatés de calcium dont l'étude s'est avérée plus complexe du fait de l'existence de divers hydrates se transformant les uns dans les autres et aussi d'arséniates dont la constitution différait de celles des sels connus jusqu'ici. L'étude, conduite non seulement à 20 °C mais aussi à 40 - 60 et 90 °C, a fourni un ensemble de résultats [10] parmi lesquels je retiendrai la caractérisation

- d'un diarséniate pentacalcique déca ou pentahydraté: $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- et celle d'un arséniate tétracalcique, penta ou monohydraté $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Arséniates de métaux bivalents.

Ces résultats encourageants m'ont conduit à étendre ces recherches à d'autre arséniates et de nombreux autres diagrammes ont été établis; je me limiterai à souligner certaines comparaisons entre les arséniates d'éléments voisins.

Auparavant, je crois utile de noter que si de telles recherches sur des systèmes non étudiés ont l'avantage de conduire nécessairement à des résultats nouveaux, ceux-ci ne sont acquis qu'après avoir procédé à de très nombreuses déterminations analytiques et résolu, pour chaque diagramme, des problèmes particuliers. Signaillons notamment les difficultés rencontrées pour atteindre certains équilibres qui

Tableau 2.

| <i>Rapport</i> XO/As_2O_5 | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 3 | 10/3 | 4 | 7 | 6 |
|--------------------------------|-----|---|---|-----|---|------|---|---|---|
| Ca | | + | + | + | + | | | + | |
| Sr | | + | + | + | + | + | | | |
| Ba | + | + | + | | + | | | | |
| Mg | + | + | + | | + | | | | |
| Cu | + | | + | | + | | + | | |
| Ni | + | + | + | | + | | | | + |
| Co | + | | + | | + | | | + | |

exigent plusieurs semaines ou plusieurs mois d'agitation, l'existence de faux équilibres, le faible domaine de certains sels, etc.

Le tableau 2 concerne les arséniates de métaux bivalents: Ca, Sr [11, 12], Ba, Mg, [13], Cu [14], Ni [15] et Co [16, 17] et indique, pour chacun des systèmes étudiés, les rapports XO/As_2O_5 des sels caractérisés. On voit que d'autre sels comparables au biarséniate monobarytique ont été trouvés; notons toutefois que ci ce sel renferme $3H_2O$ (de même qu'un composé du cuivre), les sels de Mg, Ni, Co et un sel de cuivre en comportent 5 et il se pourrait qu'il y ait une différence de structure importante entre les deux séries.

Si les diagrammes relatifs aux arséniates alcalino-terreux sont loin d'être identiques, on note cependant des analogies entre certains d'entre eux: calcium et strontium [11, 12], d'une part, baryum et magnésium, d'autre part. Les arséniates communs au nickel [14] et au cobalt [15], présentent, comme cela est normal, une très grande similitude se traduisant notamment par une quasi identité des spectres X ; mais l'orthoarséniate monocobalteux, à l'opposé de l'orthoarséniate mononickéleux, n'existe pas et, ceci, bien que le métarséniate cobalteux ait pu être isolé. Pourquoi cette différence? Dans le cas du cuivre [16, 17], le sel monobasique n'existe pas non plus mais un sel pentacuprique apparaît dans des conditions particulières.

Arséniates de Na, NH_4^+ , K, Li, Ag.

Le fait, pour certains auteurs, de limiter les diagrammes à leur domaine acide peut s'expliquer par la faible solubilité des hydroxydes et la nécessité qui en résulte de substituer à la méthode des restes l'analyse directe. Cette complication n'existe plus pour les arséniates alcalins autres que le lithium. Diverses recherches antérieures relatives aux arséniates de sodium avaient cependant conduit à des résultats contradictoires dans ce domaine basique alors que le domaine acide

restait inexploré. L'étude du système correspondant [18] nous a fourni un diagramme comportant de nombreuses phases et notamment:

- un biarséniate monosodique: $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 - un triarséniate: $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - divers hydrates de l'orthoarséniate trisodique: Na_3AsO_4 à 12, 8, 4 et $3\text{H}_2\text{O}$
 - un arséniate trisodique comportant un excès de soude et comparable aux phosphates désignés par certains auteurs, sels ψ .

Une étude ultérieure [19] a permis de montrer qu'il s'agissait d'un sel complexe: $2\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ qui ne constituerait qu'un terme d'une série générale $\text{M}_3\text{XO}_4 \cdot x\text{MY}(10-x)\text{H}_2\text{O}$ (avec X = P, As ou V; Y = F ou OH; M = Na ou K et $0 < x < 2$) et dont les "sels pêchés" isolés dans la préparation de l'alumine par le procédé Bayer feraient partie.

On pouvait supposer que sur un tel système l'action de la température serait plus marquée que sur celui des arsénates de calcium, examiné, comme nous l'avons dit, entre 20 et 90 °C. Les recherches opérées à 60 °C et à 90 °C, en utilisant un mode opératoire particulier pour la séparations des phases, a permis d'identifier à 60 °C 17 phases [20, 21] dont plusieurs caractérisées par des rapports OX/As₂O₅, inconnus jusqu'ici.

Nous avons établi, d'autre part, à la température ordinaire, les diagrammes relatifs au potassium [22, 23], à l'ammonium [24, 25], au lithium [26] et à l'argent [27]. Les rapports OX/As₂O₅ des sels isolés sont portés sur le tableau 3. Les biarséniates monolithique et monoargentique comportent trois molécules d'eau comme ceux de baryum et de cuivre. Les orthoarséniates bilithique et biargentique n'existent pas.

Le lithium se particularise par la formation d'un arséniate apatitique, également rencontré pour le strontium.

Les diagrammes relatifs aux arsénates de potassium et aux arsénates d'am-

Tableau 3.

| <i>Rapport</i> OX/As ₂ O ₅ | 1/3 | 1/2 | 3/4 | 1 | 4/3 | 3/2 | 2 | 3 | 13/12 | 10/3 | 7/2 | 4 | 5 |
|---|-----|-----|-----|---|-----|-----|---|---|-------|------|-----|---|---|
| Ammonium 20° | + | + | | + | | | + | + | | | | | |
| Potassium | + | + | | + | | | + | + | | | | | + |
| Sodium | + | + | | + | | | + | + | | | | | + |
| Lithium | + | | + | + | | | + | | | | | + | |
| Argent | + | | + | | | | + | | | | | | |
| Sodium 60° | + | + | + | + | + | + | + | + | + | | + | + | |

monium qui présentent de grandes similitudes, notamment par la présence de bi et de triarséniates monobasiques, différent par l'existence d'un arséniate pentapotassique $5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$, rappelant le sel de cuivre $5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$, caractérisé hors diagramme.

Arséniates de Ni, Cr, Al, Fe, Ga.

J'ai déjà indiqué que l'établissement de tels diagrammes nécessitait un travail long et minutieux. Or, il apparaît possible de le faciliter par des essais exploratoires basés sur la thermolyse des arséniates mise en évidence au début de ces recherches. Si, par action de l'acide arsénique concentré sur un hydroxyde, on prépare le sel caractérisé par le rapport XO/As_2O_5 minimal et qu'on la soumette à des chauffes progressives, on est à même d'isoler la plupart des arséniates $xOX \cdot yAs_2O_5$ susceptibles d'exister, puis, en soumettant ces sels à l'action de la vapeur d'eau, on peut espérer obtenir un certain nombre d'arséniates $xOX \cdot yAs_2O_5 \cdot zH_2O$.

C'est ce que l'on a vérifié initialement pour les arséniates de nickel [28] dans une étude au cours de laquelle, partant du sel $NiO \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$, nous avons obtenu successivement: $NiO \cdot 2As_2O$, $NiO \cdot As_2O_5$, $2NiO \cdot As_2O_5$, $3NiO \cdot As_2O_5$ et $6NiO \cdot As_2O_5$ puis, par hydratation: $NiO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$, $2NiO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$ et $3NiO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$. Ces essais, initialement opérés dans la vide, étaient longs et assez délicats; ils ont été facilité par l'emploi d'une thermobalance et ont permis l'étude de la cinétique de la décomposition de certains d'entre eux. Dans le cas des arséniates de baryum [29], ils ont confirmé l'existence d'un sel de rapport $OX/As_2O_5 = 3/2$. Effectués au départ de l'orthoarséniate de chrome le plus acide $CrO_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 16H_2O$ que nous venions d'isoler, ils ont conduit [30] au métaarséniate $Cr_2O_3 \cdot As_2O_5$ puis à un composé que nous pensions être le pyroarséniate $2Cr_2O_3 \cdot 3As_2O_5$, décomposable en Cr_2O_3 . Ce pyroarséniate, d'une couleur rouge brique assez surprenante pour un sel de chrome trivalent, était en réalité, comme nous l'avons montré ultérieurement [31], un sel complexe renfermant à la fois As^{-3} et As^{-5} et répondant à la formule $2CrAsO_4 \cdot As^{III}AsO_4$ et qu'on peut considérer comme un arséniate double de chrome et d'arsenic qui serait un terme d'une série $Me_2^{III}As^{III}(XO_4)_3$ avec $Me = Fe$ et Cr et $X = As$ et P et dont les composés $2FeAsO_4 \cdot AsAsO_4$ et $2FeAsO_4 \cdot AsPO_4$ ont été isolés. Notons que nous avons caractérisé, par ailleurs, les composés $AsAsO_4$ et $AsPO_4$ [32].

Nous avons, d'autre part, établi les diagrammes des arséniates de chrome [33, 34] ainsi que ceux des arséniates d'aluminium [35], de fer [36] et de gallium [37]. Seul, celui de l'aluminium avait été publié au préalable par Takahashi et Sasaki [38, 39]. Les résultats très différents de ceux que nous avons obtenus s'expliquent vraisemblablement par le fait que ces auteurs n'avaient pas atteint l'équilibre en procédant à une agitation de trois mois au plus, alors qu'après

deux ans, nous avons observé que de l'alumine pouvait être encore inattaquée. Soulignons la grande similitude des quatre diagrammes relatifs à l'aluminium, au gallium, au fer et au chrome. Non seulement les sels identifiés sont caractérisés par les mêmes rapport OX/As₂O₅ : 1/3 et 1, mais ils manifestent dans chaque série une hydratation identique et les sels correspondants sont isotypes.

D'autres systèmes binaires ont été examinés et ont conduit à des diagrammes très variés: simples avec le mercure II [40, 41], l'étain [42, 43] et l'urée [44], assez complexe avec l'hexylamine [45].

Applications.

On peut se demander si ces diagrammes, établis essentiellement dans le but de connaître et aussi d'établir des comparaisons, présentent un intérêt pratique. A l'époque où ces études ont été entreprises, certains arséniates (ceux de calcium, de cuivre, d'aluminium) étaient utilisés comme insecticides. On se servait alors de produits souvent mal définis et de tels diagrammes devaient permettre de les mieux connaître et de préciser les conditions de leurs préparations industrielles.

Avec Raucourt, du Centre de phytopharmacie de Versailles, nous avons déterminé l'action insecticide, vis-à-vis du doryphore, des divers arséniates de calcium et de cuivre préparés [46, 47]. On pouvait penser qu'en alliant les toxicités de l'arsenic et du mercure on obtiendrait des produits plus efficaces. Or, les arseniates de mercure se sont révélés sans action, leur insolubilité leur permettant de traverser le système digestif des doryphores sans aucunement se dissoudre.

L'établissement de tels diagrammes intéresse également au plus haut point les minéralogistes, toujours soucieux d'identifier des espèces minérales rarement pures et souvent complexes. Nos recherches sur les arséniates de calcium ont permis ainsi d'identifier plusieurs minéraux dont la nature était jusque là indéterminée; c'est ainsi que le minéralogiste russe Nefedov a pu identifier un minéral d'un Musée de Leningrad au composé 5CaO · 2As₂O₅ · 10H₂O que j'avais décrit et préparé, et l'a désigné "Guérinite" [48]. Ce composé est en fait présent dans divers gisements, dont celui de Sainte Marie aux Mines où des arsénures ont été oxydés. Sa structure a été établie par Catti et Ferraris [49] et ceci permet d'écrire sa formule: Ca₅(HAsO₄)₂ · (AsO₄)₂ · 9H₂O.

De même, un minéral arsenié inconnu, désigné minéral T, a pu être identifié à l'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté, caractérisé par Melle Brasse et a été dénommé "Brassite" [50]. Mais les minéralogistes se trouvent souvent confrontés à l'identification de sels doubles et c'est à la demande de certains d'entre eux du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) que nous avons tenté et réussi la synthèse de la picropharmacolite dont nous avons précisé la compo-

sition [51]: $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ qu'on peut rapprocher de la Guéri-nite, puis celle de la talmessite [52]: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Systèmes quaternaires.

Ces recherches nous ont incité à établir le diagramme du système quaternaire $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 20 °C [53]. Il s'agit là encore d'un travail très long et l'on conçoit que l'on tente par d'autres voies de connaître les sels doubles. C'est ainsi que nous avons examiné les arsénates doubles alcalino-terreux-alcalins [54, 55, 56], soit en faisant agir par des réactions dans l'état solide les méta et les pyroarsénates alcalino-terreux sur les carbonates alcalins ou inversement, soit par l'examen de systèmes ternaires particuliers tels que $\text{K}_2\text{AsO}_4 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Des travaux comparables ont été entrepris [57, 58] sur les arsénates doubles d'un métal trivalent et de sodium.

Vançon a examiné, par ailleurs, par une technique appropriée la partie du diagramme $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_5$ susceptible d'intéresser les métallurgistes [59].

Ajoutons enfin qu'avec Reimy [60] et Palazzi [61, 62, 63], nous avons poursuivi des recherches dans une voie un peu différente en procédant à la substitution partielle ou totale du soufre à l'oxygène dans des arsénates alcalins. Nous avons pour cela appliqué diverses méthodes: action de la vapeur de soufre sur des arsénates solides ou action de H_2S sur les sels en solution, établissement de diagrammes tels que $\text{Na}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_5 - \text{H}_2\text{O}$, etc.

Conclusions.

Non seulement il reste encore de nombreux diagrammes à établir, notamment en examinant les sels fondus, par analyse thermique, mais nos connaissances sur les arsénates doubles et sur les thioarsénates sont très limitées. Soulignons, d'autre part, que si certains de mes collaborateurs ont abordé l'étude des structures des arsénates isolés, beaucoup de ces structures restent à établir et c'est avec plaisir que nous avons déjà fourni des échantillons à des cristallographes qui en ont manifesté le désir.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 4, 1683 - 1696 (1937).
- [2] GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 4, 1885 - 1895 (1937).
- [3] GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 4, 1249 - 1259 (1937).
- [4] GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 4, 1472 - 1482 (1937).
- [5] GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 204, 1740 - 1741 (1937).

- [6] SCHREINEMAKERS F. A. H., "Z. Phys. Chem.", 11, 75 (1893).
- [7] HENDRICKS B. S., "J. Phys. Chem.", 30, 248 (1926).
- [8] GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 206, 1300 - 1302 (1938).
- [9] GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 5, 1472 - 1478 (1938).
- [10] GUÉRIN H., "Ann. Chim.", 16, 101 - 153 (1941).
- [11] GUÉRIN H., MICHEL S., "C.R. Acad. Sci.", 214, 1004 (1942).
- [12] MASSON J., Thèse Doct. Orsay (1977).
- [13] GUÉRIN H., MATTRAT P., "Bull. Soc. chim. France", 601 - 609 (1960).
- [14] GUÉRIN H., CHARLES-MESSANCE B., DUC-MAUGÉ C., "Bull. Soc. chim. France", 121 (1959).
- [15] GUÉRIN H., CHARLES-MESSANCE B., DUC-MAUGÉ C., "C.R. Acad. Sci.", 250, 2216 - 2217 (1960).
- [16] GUÉRIN H., MAS R., "C.R. Acad. Sci.", 226, 1615 - 1616 (1948).
- [17] MAS R., Thèse Ing. Doct. Nancy (1949).
- [18] GUÉRIN H., MATTRAT P., "Bull. Soc. chim. France", 323 - 329 (1975).
- [19] RÉMY F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 2073 - 2078 (1970).
- [20] JOUINI T., RÉMY F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 66 - 69 (1972).
- [21] JOUINI T., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 66 - 69 (1972).
- [22] DUC-MAUGÉ C., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 995 - 997 (1957).
- [23] DUC-MAUGÉ C., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 227 - 229 (1958).
- [24] DUC-MAUGÉ C., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 244, 1045 - 1046 (1957).
- [25] DUC-MAUGÉ C., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 1388 - 1393 (1958).
- [26] RÉMY F., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 257, 2837 - 2839 (1963).
- [27] DEHÉDIN-FABRE M., MASSON J., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 78 - 79 (1972).
- [28] GUÉRIN H., MASSON J., "C.R. Acad. Sci.", 241, 415 - 417 (1955).
- [29] GUÉRIN, BASTICK, DUTAILLY L., Coll. des hautes tempér. CNRS (1957).
- [30] GUÉRIN H., MASSON J., "C.R. Acad. Sci.", 245, 429 - 431 (1957).
- [31] D'YVOIRE F., RONIS M., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 1215 - 1218 (1974).
- [32] D'YVOIRE, PRADES F., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 268, 1514 (1969).
- [33] RONIS M., D'YVOIRE F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 2575 - 2580 (1972).
- [34] RONIS M., D'YVOIRE F., "Bull. Soc. chim. France", 2581 - 2583 (1972).
- [35] MARTIN R., MASSON J., DUC-MAUGÉ C., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 412 - 418 (1959).
- [36] RONIS M., D'YVOIRE F., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 264, 2144 - 2147 (1967).
- [37] RONIS M., "C.R. Acad. Sci.", 270, 1113 - 1115 (1970).
- [38] TAKAHASHI T., SASAKI S., "J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem.", 52, 277 (1949).
- [39] TAKAHASHI T., SASAKI S., "J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem.", 53, 110 (1950).
- [40] GUÉRIN H., BOULITROP R., "C.R. Acad. Sci.", 230, 447 - 448 (1950).
- [41] GUÉRIN H., BOULITROP R., "C.R. Acad. Sci.", 232, 65 - 67 (1951).
- [42] DÉMARET A., D'YVOIRE F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 2335 - 2339 (1974).
- [43] D'YVOIRE F., DÉMARET A., "Bull. Soc. chim. France", 2340 - 2342 (1974).
- [44] KRUG E., MASSON J., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 265, 242 - 244 (1967).
- [45] GUÉRIN H., MASSON J., LALLAU J. P., BERNARDINI A., "Rev. Chim. Min.", 7, 317 - 327 (1970).
- [46] RAUCOURT M., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 213, 745 - 748 (1941).
- [47] VIEL G., GUÉRIN H., MAS R., "Parasitica", 5, 27 - 32 (1949).
- [48] NEFEDOV E. I., "Mat. All. Union Sci. Res. Geol. Inst. SSSR", 45, 113 - 115 (1961).
- [49] CATTI M., FERRARIS G., "Acta Cryst.", B30, 1789 - 1794 (1974).
- [50] FONTAN F., ORLIAC M., PERMINGEAT F., PIERROT R., STAHL R., "Bull. Soc. fr. Minér. Crist.", 96, 365 - 370 (1973).

- [51] GUÉRIN H., MATTRAT P., BRASSE R., PIERROT R., "Bull. Soc. chim. France", 2719 - 2723 (1967).
- [52] GUÉRIN H., BRASSE R., MATTRAT P., "Bull. Soc. chim. France", 2586 - 2692 (1968).
- [53] BRASSE R., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 272, 202 - 203 (1971).
- [54] MONCEL M., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 256, 175 - 177 (1963).
- [55] ARIGUIB N., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 1254 - 1257 (1972).
- [56] ARIGUIB N., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 276, 767 - 770 (1973).
- [57] SCRÉPEL M., D'YVOIRE F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 1207 - 1210 (1974).
- [58] D'YVOIRE F., SCRÉPEL M., "Bull. soc. chim. France", 1211 - 1214 (1974).
- [59] VANÇON G., GUÉRIN H., "Rev. int. hautes tempér. et réfract.", 7, 171 - 174 (1970).
- [60] RÉMY F., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 2327 - 2330 (1968).
- [61] PALAZZI M., GUÉRIN H., "C.R. Acad. Sci.", 267, 1802 - 1804 (1968).
- [62] PALAZZI M., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 3815 - 3817 (1969).
- [63] PALAZZI M., GUÉRIN H., "Bull. Soc. chim. France", 1664 - 1666 (1970).