

Etude du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ et des phases polymorphiques de phosphates condensés $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$

MOKTAR FERID, NEJIA KBIR ARIGUIB, ET MELIKA TRABELSI

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Centre de Chimie Appliquée, 43, Rue de la Liberté Le Bardo 2019, Tunis, Tunisie

Received February 10, 1986; in revised form April 7, 1986

The $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ system has been studied for the first time by μ -DTA, X-ray diffraction and IR spectroscopy. The only compound observed within the system was $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$, melting incongruently. An eutectic appears at 14 mole% $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ at 937 K; the peritectic occurs at 1133 K; transition was observed at 717 K for KPO_3 . Preparation of single crystals leads to three monoclinic polymorphs. The $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphate belongs to the $P2_1$ space group with lattice parameters: $a = 7.242(6)$ Å, $b = 8.37(4)$ Å, $c = 7.950(4)$ Å, $\beta = 91.96^\circ(6)$, and $Z = 2$; it is isotypic with $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$. It melts at 1133 K. The tetrametaphosphate $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ is isotypic with $\text{NH}_4\text{NdP}_4\text{O}_{12}$; it crystallizes in the $C2/c$ space group: $a = 7.944(7)$ Å, $b = 12.41(1)$ Å, $c = 10.718(9)$ Å, $\beta = 110.38^\circ(9)$, and $Z = 4$. It melts at 1145 K. The last polyphosphate $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ belongs to the $P2_1/c$: $a = 10.800(3)$ Å, $b = 9.015(4)$ Å, $c = 12.791(5)$ Å, $\beta = 128.43^\circ(2)$, $Z = 4$; it is isotypic with $\text{TINd}(\text{PO}_3)_4$. It melts at 1145 K. The chemical preparation, crystallographic data, and IR spectra for these compounds are given. © 1987 Academic Press, Inc.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ est établi par μ -ATD, diffraction des rayons-X et spectroscopie IR. L'établissement du diagramme d'équilibre a permis de mettre en évidence la formation d'un seul composé à fusion non congruente de formule $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$. L'eutectique ayant pour composition 14% molaire en $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ est situé à 937 K; un palier péritectique apparaît à 1133 K; une transition de phase est observée à 717 K pour KPO_3 . La préparation de monocristaux conduit à l'obtention de trois phases allotropiques cristallisant dans le système monoclinique. La première phase $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ de groupe d'espace $P2_1$ possède les paramètres de maille $a = 7,242(6)$ Å, $b = 8,37(4)$ Å, $c = 7,950(4)$ Å, $\beta = 91,96^\circ(6)$, et $Z = 2$; elle est isotype de $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$; sa température de fusion est de 1133 K. La deuxième forme $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ isotype de $\text{NH}_4\text{NdP}_4\text{O}_{12}$ cristallise dans le groupe $C2/c$ avec les paramètres $a = 7,944(7)$ Å, $b = 12,41(1)$ Å, $c = 10,718(9)$ Å, $\beta = 110,38^\circ(9)$, et $Z = 4$; elle fond à 1145 K. La dernière $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ de paramètres $a = 10,800(3)$ Å, $b = 9,015(4)$ Å, $c = 12,791(5)$ Å, $\beta = 128,43^\circ(2)$, $Z = 4$ cristallise dans le système $P2_1/c$; sa température de fusion est de 1145 K; elle est isotype de $\text{TINd}(\text{PO}_3)_4$. La préparation chimique, les caractéristiques cristallines et thermiques ainsi que les spectres IR de ces différentes phases sont donnés. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des phosphates mixtes apparaissant dans les systèmes $M^I\text{PO}_3\text{-Ln}(\text{PO}_3)_3$ où M^I est un élément monovalent et Ln est un lanthanide ($l-7$), nous décrivons les résultats obtenus

lors de l'établissement du diagramme d'équilibre du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$. La préparation et les propriétés spectroscopiques de trois phases polymorphiques $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ sont décrites.

Methodes experimentales

L'établissement du diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ a nécessité la préparation des polyphosphates de potassium et de samarium.

KPO_3 a été obtenu (4, 8) par déshydratation totale de KH_2PO_4 à 1273 K dans un creuset en platine, un recuit à 973 K a conduit au produit cristallisé. La méthode de préparation de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ est identique à celle que nous avons utilisée par ailleurs (5).

Les échantillons préparés pour l'ATD sont des mélanges de KPO_3 et de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ pris dans des proportions variant de 0 à 100% molaire en $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$. Ces mélanges sont recuits dans des creusets en Pt, pendant deux mois, à 673 K, pour les mélanges riches en KPO_3 et à 873 K pour les autres mélanges.

Le diagramme d'équilibre du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ est établi par microanalyse thermique différentielle utilisée en montée de température à l'aide d'un microanalyseur SETARAM M5. La vitesse de chauffe est de 10 K/mn.

Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés à vitesse lente ($\frac{1}{8}^\circ(\theta) \text{mn}^{-1}$) sur un diffractomètre Philips PW1050/70 utilisant la longueur d'onde K_α du cuivre; les chlorures de sodium et de potassium NaCl et KCl sont employés comme étalons internes. Pour la détermination des paramètres cristallins et des groupes d'espace, nous avons utilisé une chambre de Weissenberg.

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer IR 783 sur des échantillons en pastilles dans KBr.

Résultats

Etablissement du diagramme

La Fig. 1 donne une représentation graphique du diagramme d'équilibre du sys-

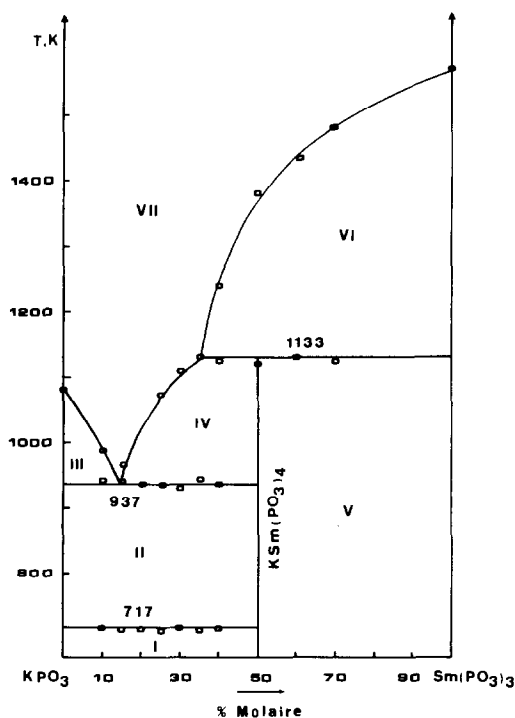


FIG. 1. Diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$. (I) $\beta\text{-KPO}_3 + \text{KSm}(\text{PO}_3)_4$; (II) $\alpha\text{-KPO}_3 + \text{KSm}(\text{PO}_3)_4$; (III) $\alpha\text{-KPO}_3 + \text{liquide}$; (IV) $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4 + \text{liquide}$; (V) $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4 + \text{Sm}(\text{PO}_3)_3$; (VI) $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3 + \text{liquide}$; (VII) liquide.

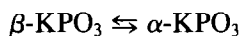
tème $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$. Les principales caractéristiques thermiques sont groupées dans le Tableau I. Le diagramme met en évidence un composé intermédiaire

TABLEAU I

PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DU SYSTÈME $\text{KPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$

% molaire $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$	Température (K)	
0	1083	Fusion de KPO_3
0-50	717	Transformation $\beta\text{-KPO}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-KPO}_3$
14	937	Eutectique
35	1133	Début du palier péritectique
50	1133	Fusion de $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$
100	1523	Fusion de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$

$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ correspondant à la composition 50% molaire en $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$, sa température de fusion incongruente est 1133 K. Le palier situé à 717 K correspond à la transformation allotropique (4, 9).



Le palier situé à 937 K correspond à un mélange eutectique 14% molaire en $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$.

Etude cristallographique

L'examen des diffractogrammes réalisés sur des cristaux séparés et broyés montre l'existence de trois formes cristallines $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$; ceci a été confirmé par la détermination, par la méthode de Weissenberg, conduite sur des monocristaux, des paramètres cristallins. Les Tableaux II à IV donnent les dépouillements des spectres de poudre de trois phases obtenues. Un affinement par moindres carrés des données

angulaires conduit aux valeurs des paramètres de réseaux consignées dans le Tableau V.

L'examen des caractéristiques cristallographiques montre que ces phases sont isotypes à leur homologues $M^I\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ou $M^I\text{LnP}_4\text{O}_{12}$ dont les structures cristallographiques sont résolues. La variété $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$) est isotype de $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ (10, 11) et $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ (12); une projection de la structure de $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ (11) dans le plan XZ est donnée sur la Fig. 2. Les cristaux de cette variété ont la forme de parallélépipèdes tronqués (photo 1). La phase $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$) est du même type structural que les phosphates condensés $\text{TINd}(\text{PO}_3)_4$ (13) et $\gamma\text{-Ker}(\text{PO}_3)_4$ (14); la Fig. 3 donne une projection de la structure de $\text{TINd}(\text{PO}_3)_4$ (13) dans le plan XZ. Les cristaux ont la forme de polyèdres irréguliers. Dans ces deux variétés, l'anion phosphate est formé de chaînes infinies de tétraèdres PO_4 liés par des sommets.

TABLEAU II
DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS-X DE
 $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$)

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}
0	1	1	5,75	5,76	100	$\bar{1}$	0	3	2,517	2,515	20
$\bar{1}$	0	1	5,43	5,44	29	1	3	1	2,463	2,465	23
1	0	1	5,27	5,26	25	0	3	2	2,283	2,283	20
0	2	0	4,18	4,18	76	0	2	3	2,239	2,238	25
0	0	2	3,96	3,97	78	$\bar{1}$	3	2	2,189	2,190	27
0	2	1	3,70	3,70	49	1	3	2	2,164	2,165	31
0	1	2	3,58	3,59	47	$\bar{1}$	2	3	2,154	2,156	27
$\bar{1}$	0	2	3,52	3,53	15	1	2	3	2,120	2,121	25
$\bar{1}$	2	1	3,311	3,318	59	0	4	0	2,092	2,093	29
1	2	1	3,271	3,276	57	$\bar{3}$	2	0	2,086	2,090	25
2	0	1	3,247	3,252	16	$\bar{3}$	2	1	2,038	2,036	29
1	1	2	3,173	3,177	29	$\bar{1}$	4	1	1,954	1,953	27
$\bar{2}$	1	1	3,097	3,099	31	0	3	3	1,922	1,921	21
2	1	1	3,031	3,031	29	$\bar{1}$	1	4	1,883	1,883	27
0	2	2	2,882	2,881	45	1	1	4	1,854	1,852	25
2	0	2	2,631	2,631	51	$\bar{1}$	3	3	1,847	1,845	25
1	3	0	2,605	2,603	31	$\bar{3}$	0	3	1,814	1,815	26
0	1	3	2,524	2,525	51	0	2	4	1,794	1,794	45

Note. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond

TABLEAU III
DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS-X DE
KSm(PO₃)₄ (P2₁/c)

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}
1 0 0	8,24	8,46	53	3 1 0	2,690	2,691	2
$\bar{1}$ 1 1	6,78	6,81	5	2 2 1	2,634	2,632	4
$\bar{1}$ 0 2	6,38	6,39	11	4 0 2	2,612	2,617	9
1 1 0	6,16	6,17	23	2 0 2	2,544	2,545	3
$\bar{1}$ 1 2	5,25	5,21	11	$\bar{4}$ 1 2	2,510	2,513	9
$\bar{2}$ 0 2	5,19	5,19	13	$\bar{4}$ 1 4	2,492	2,495	3
0 0 2	4,99	5,01	3	$\bar{3}$ 1 5	2,447	2,446	9
$\bar{2}$ 1 2	4,50	4,50	9	3 2 0	2,388	2,391	3
2 0 0	4,22	4,23	92	3 1 1	2,277	2,282	8
1 2 0	3,96	3,98	15	$\bar{3}$ 2 5	2,215	2,214	12
2 1 0	3,824	3,829	3	$\bar{2}$ 3 4	2,188	2,189	4
$\bar{3}$ 0 2	3,584	3,590	12	$\bar{5}$ 0 4	2,154	2,155	3
1 0 2	3,466	3,468	11	$\bar{4}$ 2 1	2,110	2,113	5
$\bar{2}$ 2 2	3,409	3,404	10	3 3 0	2,056	2,056	11
0 2 2	3,346	3,351	16	$\bar{4}$ 1 6	2,029	2,031	5
$\bar{3}$ 1 3	3,234	3,232	7	$\bar{5}$ 1 2	1,981	1,981	5
$\bar{2}$ 0 4	3,188	3,195	7	$\bar{4}$ 3 2	1,972	1,973	5
2 2 0	3,080	3,085	13	$\bar{4}$ 3 4	1,965	1,965	5
2 1 1	3,052	3,050	5	3 1 2	1,939	1,939	5
$\bar{3}$ 0 4	3,025	3,027	8	1 2 4	1,885	1,886	4
0 3 1	2,877	2,878	5	2 4 1	1,851	1,850	4
3 0 0	2,819	2,820	100	0 2 5	1,831	1,831	3
$\bar{3}$ 2 3	2,743	2,746	3	3 2 2	1,816	1,817	8
$\bar{1}$ 3 2	2,717	2,719	3	4 1 1	1,811	1,812	4

Note. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu.

TABLEAU IV
DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS-X DE
KSmP₄O₁₂ (C2/c)

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}
0 2 0	6,22	6,21	33	$\bar{1}$ 3 3	2,688	2,695	17
0 2 1	5,23	5,28	67	1 1 3	2,663	2,657	19
$\bar{1}$ 1 2	4,61	4,69	53	$\bar{1}$ 1 4	2,618	2,619	20
$\bar{2}$ 0 2	3,660	3,663	20	$\bar{3}$ 1 1	2,574	2,575	19
1 3 0	3,613	3,617	40	$\bar{2}$ 0 4	2,532	2,530	21
$\bar{1}$ 1 3	3,409	3,415	100	2 4 2	2,365	2,368	38
$\bar{1}$ 3 2	3,202	3,203	34	0 2 4	2,322	2,328	12
2 2 0	3,184	3,193	93	3 1 1	2,197	2,200	15
0 4 0	3,106	3,103	67	0 6 0	2,078	2,069	14
1 3 2	2,726	2,725	35				

Note. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu.

TABLEAU V
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES
DIFFÉRENTES PHASES DE $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$

Composés	Maille (Å)	Groupe d'espace	Z	D_x (g cm ⁻³)
$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$	$a = 7,242(6)$ $b = 8,37(4)$ $c = 7,950(4)$ $\beta = 91,96^\circ(6)$	$P2_1$	2	3,48
$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$	$a = 10,800(3)$ $b = 9,015(4)$ $c = 12,791(5)$ $\beta = 128,43^\circ(2)$	$P2_1/c$	4	3,44
$\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$	$a = 7,944(7)$ $b = 12,41(1)$ $c = 10,718(9)$ $\beta = 110,38^\circ(9)$	$C2/c$	4	3,39

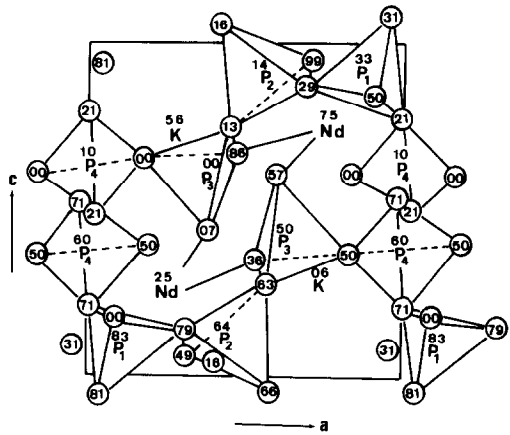


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ dans le plan XZ .

La troisième variété $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$) est du type $\text{NH}_4\text{NdP}_4\text{O}_{12}$ (15); une projection de la structure type $\text{NH}_4\text{PrP}_4\text{O}_{12}$ (15) dans le plan XY est schématisée sur la Fig.

4. Les cristaux correspondants ont l'aspect d'aiguilles très allongées (photo 2). L'anion $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ est un cycle formé de quatre tétraèdres PO_4 .

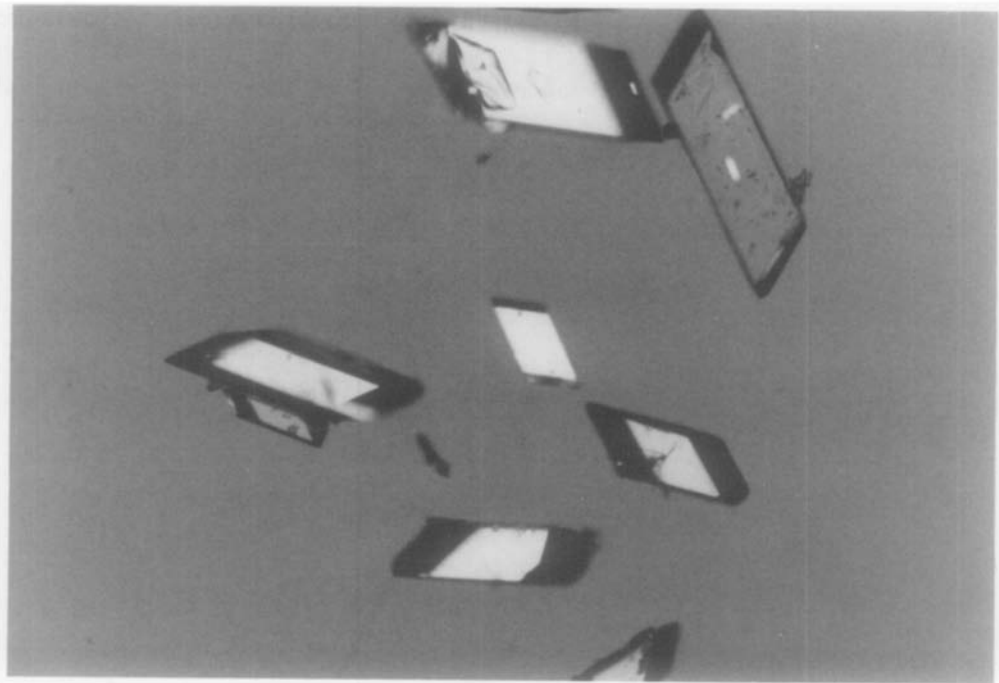


PHOTO 1. Monocristaux $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$).

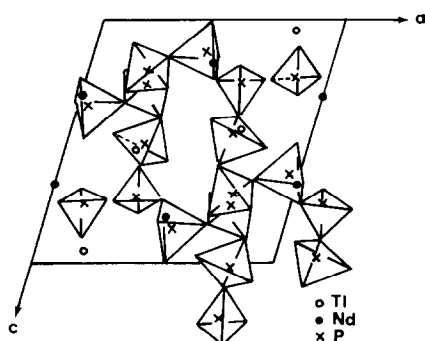


FIG. 3. Projection de la structure de $\text{TiNd}(\text{PO}_3)_4$ dans le plan XZ.

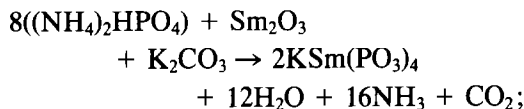
Préparation des différentes phases $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$

Le composé intermédiaire $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ a pu être préparé de plusieurs manières:

—Un mélange de KPO_3 et de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ dans les proportions stoechiométriques, calciné à 873 K pendant deux mois conduit à une espèce cristallisée dans le système $P2_1$;

—Un mélange de phosphate diammonique, d'oxyde de samarium et de carbonate de potassium préchauffé à 473 K pendant

deux heures broyé et recuit à 873 K pendant 10 jours permet d'obtenir la même espèce cristallisée. Le schéma réactionnel est le suivant:



—Un mélange de H_3PO_4 (85%), Sm_2O_3 , et K_2CO_3 dans les rapports molaires: $\text{Sm}/\text{K}/\text{P} = 1/5/20$ conduit à l'obtention de monocristaux; le mélange initial est porté à 473 K dans un creuset en carbone vitreux pendant deux jours puis la température est maintenue à 673 K pendant deux semaines. Après refroidissement, les cristaux sont lavés avec une solution chaude d'acide nitrique.

Cette méthode conduit à un mélange de trois phases polymorphiques $P2_1$, $C2/c$, $P2_1/c$. L'obtention d'une phase unique est liée à la nature de l'ensemencement.

Analyse thermique

Une analyse thermique différentielle suivie d'une étude par diffraction des rayons X et spectroscopie IR, des trois phases

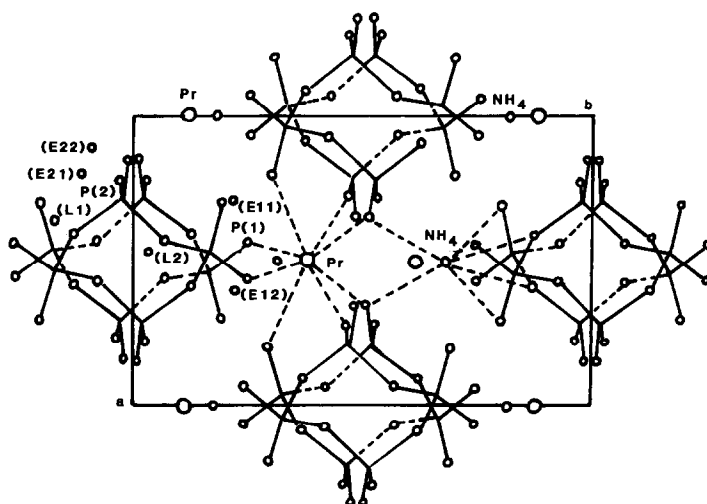
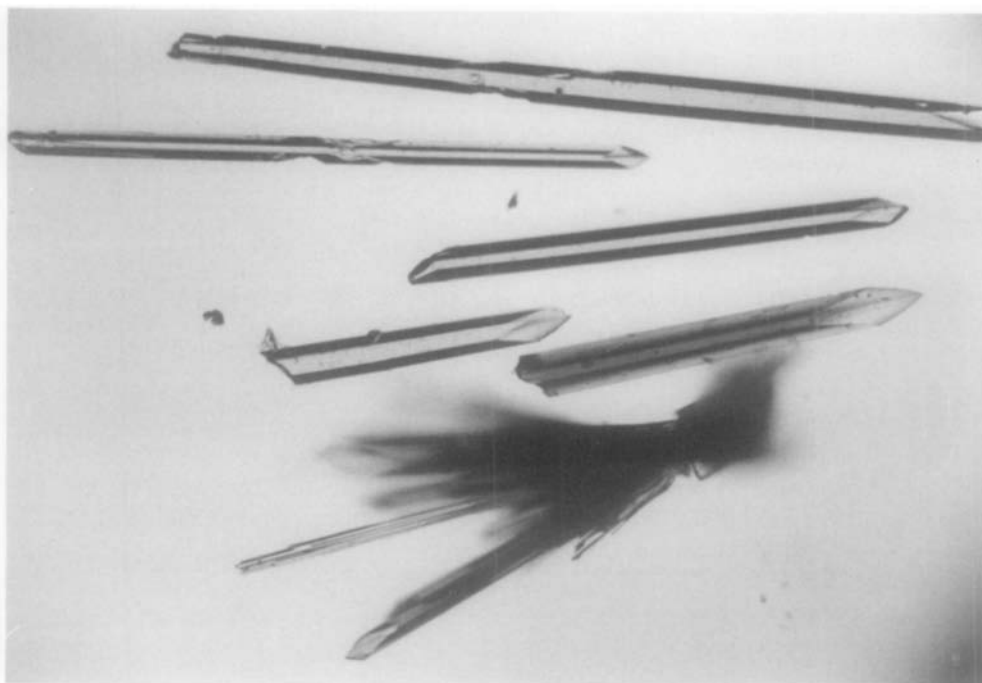


FIG. 4. Projection de la structure de $\text{NH}_4\text{Pr}_4\text{O}_{12}$ dans le plan XY.

PHOTO 2. Monocristaux $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$).

$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$, $P2_1/c$) et $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$) montre que ces trois phases polymorphiques possèdent des fusions incongruentes dont les températures sont les suivantes:

$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$	$P2_1$	1133 K
$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/c$	1145 K
$\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$	$C2/c$	1145 K

Spectroscopie IR

Les spectres d'absorption IR des trois phases, enregistrés dans l'intervalle $1500\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, sont représentés sur la Fig. 5. Le Tableau VI donne les valeurs des nombres d'onde correspondant aux différentes vibrations.

Le spectre de $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$) montre une bande intense, sous forme d'un doublet, située autour de 1260 cm^{-1} correspondant à la vibration antisymétrique ν_{as} des groupements terminaux P^{O}_2 . Les vibrations de valence des groupements P—O—P

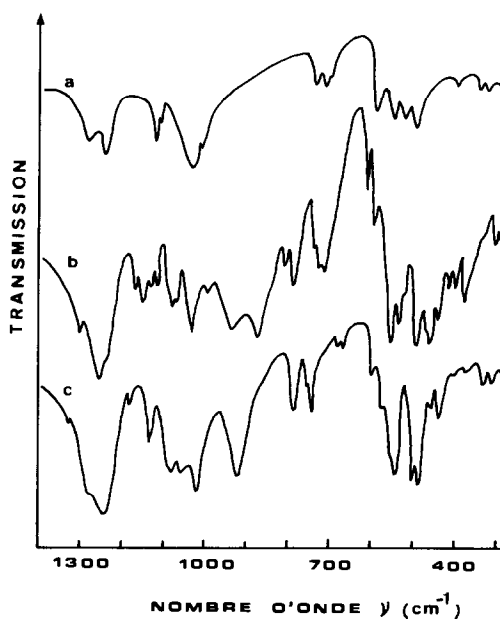


FIG. 5. Spectres d'absorption IR des phosphates condensés: (a) $\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$); (b) $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$); (c) $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$).

TABLEAU VI
NOMBRES D'ONDE (cm^{-1}) DES BANDES D'ABSORPTION IR DES DIFFÉRENTES
PHASES DE $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$

Vibration		$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ $P2_1$	$\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ $P2_1/c$	$\text{KSmP}_4\text{O}_{12}$ $C2/c$
ν_{as}	OPO	1330-1280-1250	1300-1250-1245	1285-1245
ν_{s}	OPO	1180-1135-1075	1167-1150-1125 1115-1080	1125-1115
ν_{as}	POP	1055-1020-925	1067-1035-992-940 880	1030-1005
ν_{s}	POP	790-755-743-680 670	810-790-745-730 715	735-715-700
δ	OPO	600-575-545-505 490-460-440	615-600-555-540 495-465-445-420 405	585-545-520-490
δ	POP			
	+	375-330-315	380-310	395-340-320
ν	$M - O$			

des ponts entre les quatre tétraèdres PO_4 formant le cycle donnent une large bande au voisinage de 1000 cm^{-1} , attribuée aux vibrations antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$; deux bandes d'intensité moyenne sont signalées à 735 et 715 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$; les fréquences signalées ci-dessus sont caractéristiques de l'anion $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ayant la géométrie cyclique (Fig. 4) (16-22).

Les spectres des composés $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1$) et $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$) dont l'anion phosphate possède un enchaînement linéaire de tétraèdres PO_4 , se caractérisent par l'apparition d'une seule bande intense autour de 1250 cm^{-1} ainsi qu'une bande intense vers 920 cm^{-1} ; cependant, les deux spectres présentent des différences quant à la position et au nombre de bandes provenant des caractéristiques cristallographiques de chaque structure. L'accroissement du nombre de bandes d'absorption IR, d'un phosphate condensé à un autre, est fonction de l'accroissement de degré de condensation des tétraèdres PO_4 dans l'anion $(\text{PO}_3)_\infty$ (16-22).

Références

1. M. FERID, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *J. Solid State Chem.* **38**, 130 (1981).
2. D. BEN HASSEN, N. K. ARIGUIB, M. DABBABI, ET M. TRABELSI, *C.R. Acad. Sci. Paris* **294**, 375 (1982).
3. D. BEN HASSEN, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *Thermochim. Acta* **65**, 35 (1983).
4. M. FERID, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *Mater. Chem. Phys.* **10**, 175 (1984).
5. M. FERID, M. DOGGUY, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *J. Solid State Chem.* **53**, 149 (1984).
6. D. BEN HASSEN, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *Thermochim. Acta* **79**, 251 (1984).
7. M. FERID, N. K. ARIGUIB, ET M. TRABELSI, *Thermochim. Acta* **81**, 175 (1984).
8. G. W. MOREY, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4724 (1954).
9. M. A. SAVENKOVA, I. V. MARDIROSOVA, ET E. V. POLETAEV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **209**, 1374 (1975).
10. H. Y-P HONG, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1105 (1975).
11. K. K. PALKINA, V. G. KUZNETSOV, N. N. CHUDINOVA, ET N. T. CHIBISKOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **226**(2), 357 (1976).
12. H. NINGHAL, L. YONGHUA, Z. QINGLIANI, ET L. SHUZHEN, *Yingyong Huaxue* **1**(41), 47 (1984).
13. K. K. PALKINA, V. Z. SAIFUDDINOV, V. G. KUZNETSOV, ET N. N. CHUDINOVA, *Sov. Phys. Dokl.* **22**(12), 698 (1977).

14. A. M. DAGO, D. Y. PUSHAROVSKII, ET E. A. POBEDIMSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **251**(5), 1392 (1980).
15. K. K. PALKINA, V. G. KUZNETSOV, N. N. CHUDINOVA, ET N. T. CHIBISOVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **12**(4), 730 (1976).
16. D. E. C. CORBRIDGE ET E. J. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954).
17. K. BYRAPPA ET B. N. LITVIN, *J. Mater. Sci.* **18**, 2056 (1983).
18. K. BYRAPPA, I. I. PLYUSNINA, ET G. I. DOROKHOVA, *J. Mater. Sci.* **17**, 1847 (1982).
19. K. I. PETROV, Y. B. KIRILLOV, ET S. M. PETUSHKOVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **7**(6), 1081 (1971).
20. E. V. POLETAEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, A **1**, 45 (1968); B **5**, 1 (1968).
21. F. GADO ET R. CAHAY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **299**, 629 (1984).
22. M. A. VAIVADA ET Z. A. KOSTANT, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15**, 824 (1979).