

ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME KPO₃-Er(PO₃)₃ ET DES FORMES ALLOTROPIQUES DES PHOSPHATES CONDENSES KEr(PO₃)₄

MOKTAR FERID et NEJIA KBIR-ARIGUIB

*Centre de Chimie Appliquée, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,
B.P. 95 Hammam-Lif 2050, Tunis (Tunisie)*

MALIKA TRABELSI-AYEDI

Ecole Normale Supérieure, Zarzouna, Bizerte (Tunisie)

(Reçu le 20 janvier 1988)

ABSTRACT

KPO₃-Er(PO₃)₃ system has been investigated for the first time by DTA, X-ray diffraction and IR spectroscopy. It has shown the existence of one compound KEr(PO₃)₄ (*P*2₁/*c*) which melts incongruently at 985 K. A eutectic point appears at 905 K, corresponding to a concentration of 19% molar Er(PO₃)₃. The intermediate compound presents two monocrystalline forms: the former has a chain structure KEr(PO₃)₄ (*P*2₁/*c*) (*a* = 10.773(5) Å, *b* = 8.838(5) Å, *c* = 12.684(9) Å, β = 128°.91(3), *Z* = 4); the latter has a cyclic anion KErP₄O₁₂(*C*2/*c*) (*a* = 8.05(2) Å, *b* = 12.45(2) Å, *c* = 10.72(1) Å, β = 109°.8(1), *Z* = 4). The method of synthesizing single crystals of these compounds is explained, and the diffraction data and IR absorption spectra are given.

RESUME

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système KPO₃-Er(PO₃)₃ est établi, pour la première fois, par ATD. Il apparait la formation du phosphate condensé KEr(PO₃)₄ (*P*2₁/*c*) de fusion incongruente (985 K), d'un palier eutectique à 905 K de composition 19% Er(PO₃)₃, 81% KPO₃. La synthèse de monocristaux du composé intermédiaire conduit à deux formes allotropiques, KEr(PO₃)₄ (*P*2₁/*c*) (*a* = 10,773(5) Å, *b* = 8,838(5) Å, *c* = 12,684(9) Å, β = 128°.91(3), *Z* = 4) et KErP₄O₁₂ (*C*2/*c*) (*a* = 8,05(2) Å, *b* = 12,45(2) Å, *c* = 10,72(1) Å, β = 109°.8(1) et *Z* = 4). Les spectres d'absorption IR et de diffraction des rayons-X sont donnés.

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude des systèmes de phosphates condensés M^IPO₃-Ln(PO₃)₃ (M^I = élément monovalent, Ln = terre rare)

[1–7]. Des composés de formules $M^1Ln(PO_3)_4$ et $M^1_2Ln(PO_3)_5$ ont été mis en évidence et obtenus sous forme de monocristaux; certains phosphates condensés du type $M^1Ln(PO_3)_4$ présentent un intérêt particulier dû à leurs propriétés optiques [8–15]. Nous présentons dans ce travail les résultats apportés par l'établissement du diagramme d'équilibre du système $KPO_3-Er(PO_3)_3$ ainsi que l'étude de la décomposition thermique du polyphosphate $Er(PO_3)_3$.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $KPO_3-Er(PO_3)_3$ a été établi par microanalyse thermique différentielle en montée de température; l'identification des espèces apparaissant dans les différents domaines du diagramme est réalisé grâce à la diffraction des rayons-X et la spectroscopie IR; les conditions opératoires sont celles décrites dans nos travaux antérieurs [1–7].

Les échantillons utilisés pour l'ATD sont des mélanges de KPO_3 et de $Er(PO_3)_3$ finement broyés, préalablement calcinés pendant deux mois à une température voisine de 673 K. Au cours de cette calcination, les mélanges sont fréquemment homogénéisés par broyage.

Les spectres de diffraction des rayons-X sont établis à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050/70 utilisé à vitesse lente $(1/8)^\circ$ ($2\theta \text{ min}^{-1}$) à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre. Les intensités présentées correspondent aux hauteurs des pics au dessus du fond continu.

Pour la détermination des paramètres cristallins et des groupes d'espace, nous avons utilisé une chambre de Weissenberg de marque Stöe.

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer IR783 sur des échantillons en pastilles dans KBr.

La décomposition thermique de $Er(PO_3)_3$ est conduite à l'aide d'un appareillage d'analyse thermique différentielle, thermogravimétrique, couplées type Setaram sous atmosphère contrôlée d'argon.

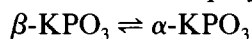
PRODUITS UTILISES

Le polyphosphate de potassium KPO_3 a été synthétisé [8] par déshydratation totale de KH_2PO_4 à 1273 K dans un creuset en platine; un recuit à 973 K conduit au produit cristallisé. Le polyphosphate d'erbium $Er(PO_3)_3$ est préparé [11] à partir de monocristaux d'ultraphosphate d'erbium ErP_5O_{14} calcinés à 1273 K; l'ultraphosphate est obtenu en mélangeant dans un creuset en carbone vitreux de l'oxyde d'erbium Er_2O_3 à un excès d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (85%). Le mélange est maintenu à 773 K pendant 4 jours [16].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Etablissement du diagramme d'équilibre

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{KPO}_3\text{-Er}(\text{PO}_3)_3$ est établi pour la première fois. La Fig. 1 fournit une représentation graphique de ce système. On observe à 905 K un invariant eutectique ayant pour composition 19% molaire en $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$; le palier péritectique correspondant à la température 985 K se situe entre les compositions 30% et 100% en $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$. Dans la zone comprise entre 0% et 50%, on remarque à 717 K la transformation polymorphique [5,12]



Le diagramme met en évidence l'existence d'un composé de formule $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ correspondant à la composition molaire 50%; la courbe de Tammann confirme cette formulation pour le composé intermédiaire. Sa température de fusion incongruente est de 985 K.

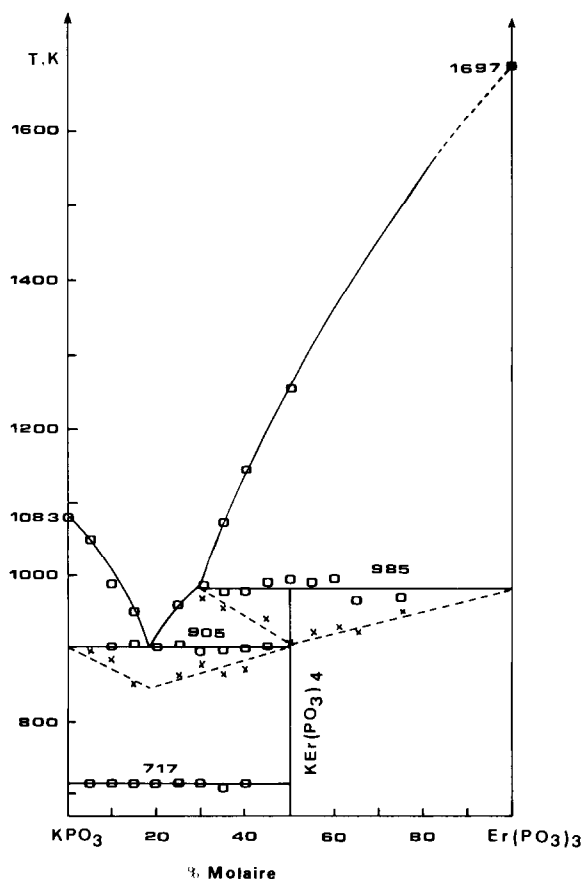


Fig. 1. Diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{KPO}_3\text{-Er}(\text{PO}_3)_3$.

Etude cristallographique des phases KEr(PO₃)₄

La préparation de phosphate condensé mixte de potassium et d'erbium à l'état de monocristaux conduit à l'obtention de deux phases polymorphiques. La variété KEr(PO₃)₄ est monoclinique, de groupe d'espace

TABLEAU 1

Paramètres cristallographiques des deux formes allotropiques de KEr(PO₃)₄

Phases	Groupe d'espace	Paramètres (Å)	Dx (g cm ⁻³)	Z	Volume de la maille (Å ³)
KEr(PO ₃) ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 10,773(5)	3,69	4	939,7
		<i>b</i> = 8,838(5)			
		<i>c</i> = 12,684(9)			
		<i>β</i> = 128,91° (3)			
KErP ₄ O ₁₂	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>a</i> = 8,05(2)	3,43	4	1010,5
		<i>b</i> = 12,45(2)			
		<i>c</i> = 10,72(1)			
		<i>β</i> = 109,8° (1)			

TABLEAU 2

Dépouillement du spectre de diffraction des rayons-X de KEr(PO₃)₄ (*P*2₁/*c*)

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>I</i> _{obs} (%)	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>I</i> _{obs} (%)
1 0 0	8,35	8,38	27	3 1 0	2,665	2,664	14
$\bar{1}$ 1 1	6,69	6,72	14	$\bar{4}$ 0 2	2,605	2,606	21
$\bar{1}$ 0 2	6,30	6,33	18	$\bar{4}$ 1 2	2,499	2,499	28
1 1 0	6,06	6,08	28	$\bar{4}$ 1 4	2,482	2,486	20
$\bar{1}$ 1 2	5,14	5,15	70	2 3 0	2,410	2,410	20
$\bar{2}$ 1 1	4,48	4,49	17	3 1 1	2,252	2,255	17
0 2 0	4,41	4,42	20	2 2 2	2,179	2,183	21
2 0 0	4,18	4,19	77	$\bar{5}$ 0 4	2,148	2,150	22
1 2 0	3,907	3,909	29	$\bar{5}$ 1 4	2,089	2,089	15
$\bar{3}$ 0 2	3,573	3,579	27	$\bar{5}$ 1 3	2,068	2,071	41
1 0 2	3,424	3,417	17	4 1 0	2,037	2,039	21
$\bar{2}$ 2 2	3,361	3,362	32	1 1 4	1,998	1,992	34
0 2 2	3,285	3,292	100	$\bar{2}$ 4 3	1,949	1,950	20
$\bar{3}$ 1 1	3,072	3,077	28	$\bar{2}$ 3 5	1,899	1,900	15
2 2 0	3,035	3,041	29	2 2 3	1,852	1,852	18
2 1 1	3,009	3,010	45	$\bar{4}$ 3 5	1,838	1,838	16
$\bar{1}$ 2 3	2,986	2,984	25	4 1 1	1,791	1,791	13
$\bar{1}$ 3 1	2,829	2,834	21	3 4 0	1,734	1,733	15
1 3 0	2,779	2,779	84	$\bar{6}$ 1 3	1,704	1,704	18

TABLEAU 3

Dépouillement du spectre de diffraction des rayons-X de $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$)

hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs} (%)	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs} (%)
0 2 0	6,21	6,22	31	0 0 4	2,516	2,521	20
0 2 1	5,22	5,30	62	$\bar{2}$ 4 1	2,463	2,461	18
$\bar{1}$ 1 2	4,65	4,69	44	$\bar{3}$ 1 3	2,415	2,411	15
1 3 0	3,63	3,64	24	$\bar{2}$ 2 4	2,346	2,345	42
$\bar{1}$ 3 1	3,59	3,62	26	$\bar{2}$ 4 3	2,200	2,192	27
$\bar{2}$ 2 1	3,36	3,38	71	$\bar{3}$ 1 4	2,170	2,161	22
$\bar{2}$ 2 2	3,15	3,17	100	2 4 2	2,004	2,008	22
0 4 0	3,10	3,11	24	$\bar{1}$ 3 5	1,901	1,900	20
1 3 2	2,73	2,75	18	$\bar{3}$ 5 2	1,814	1,813	14
$\bar{1}$ 3 3	2,704	2,698	24	$\bar{1}$ 7 1	1,729	1,729	16
2 0 2	2,634	2,629	31	$\bar{2}$ 2 6	1,705	1,708	17
$\bar{3}$ 1 2	2,590	2,586	22	3 3 3	1,614	1,615	10

TABLEAU 4

Fréquences (cm^{-1}) d'absorption IR observées et attribution des modes de vibration des composés $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$, $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$

Vibrations	$\text{Er}(\text{PO}_3)_3\text{-II}$	$\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$)	$\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$)
$\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$	1250, 1230	1310, 1255	1285, 1250
$\nu_{\text{s}}(\text{OPO})$	1175, 1165, 1090	1170, 1150, 1130, 1115, 1080	1130, 1115
$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$	1015, 945	1065, 1030, 990, 940, 875	1030, 1010
$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$	770, 745, 710, 680	810, 790, 740, 730, 715	740, 710, 700
$\delta(\text{OPO})$	595, 540, 515, 480, 415	615, 600, 555, 540, 520, 500, 465, 445, 420, 405	590, 540, 525, 490, 400
$\delta(\text{POP}) +$ $\nu(\text{M-O})$	350, 300	380, 320, 295	350, 320

$P2_1/c$; elle est isotype de $\text{TlNd}(\text{PO}_3)_4$ [13]; l'anion phosphate est formé de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$. Les monocristaux possèdent plusieurs formes géométriques: prismes losangiques, parallélépipèdes tronqués,...

La seconde variété $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$; l'anion $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ est un cycle formé de quatre tétraèdres PO_4 ; elle est isotype de $\text{NH}_4\text{PrP}_4\text{O}_{12}$ [14]. Les cristaux $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$) sont allongés, pouvant atteindre quelques millimètres de longueur.

Les paramètres cristallographiques, affinés à partir des spectres de poudre, des deux variétés, sont consignés dans le Tableau 1. Les dépouillements des spectres de poudre sont donnés dans les Tableaux 2 et 3.

Synthèse des variétés $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$

Un mélange de KPO_3 et de $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ dans le rapport molaire 1/1, calciné pendant trois semaines à une température de 773 K, dans un creuset en

platine conduit à la variété $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$). Cette même variété est synthétisée à partir de carbonate de potassium K_2CO_3 , de phosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et d'oxyde d'erbium Er_2O_3 suivant l'équation



Le mélange initial est chauffé pendant 24 h à une température de 473 K puis à 723 K pendant 10 jours.

Un mélange des deux variétés monocristallines $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$) et $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$) est obtenu de la manière suivante: dans un creuset en carbone vitreux le carbonate de potassium K_2CO_3 réagit avec un excès d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (85%), l'oxyde d'erbium Er_2O_3 est additionné après que le carbonate a réagi totalement (fin du dégagement de CO_2). Dans une première étape, le mélange est chauffé pendant 3 h à 473 K puis porté à 603 K pendant 15 jours. Les cristaux obtenus sont lavés avec une solution d'acide nitrique chaude. Le meilleur rapport Er/K/P permettant d'obtenir des cristaux propres et de taille convenable est 10/10/115. La séparation des deux espèces se fait sous microscope.

Spectroscopie d'absorption IR

Les spectres d'absorption infrarouge des phosphates mixtes sont reproduits sur la Fig. 2.

L'attribution des différents modes de vibration des liaisons phosphore-oxygène, dans les polyphosphates étudiés, est qualitative; elle est basée sur des données de spectroscopie infrarouge fournies pour d'autres phosphates condensés [17–27].

$\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$)

La bande très large et intense de la vibration de valence antisymétrique de la liaison P–O terminale apparaît dans l'intervalle 1400–1200 cm^{-1} . Les différentes vibrations correspondantes à $\nu_s(\text{POO})$ sont fines et d'intensité moyenne. La vibration $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ présente trois bandes intenses et larges aux voisinages de 1030, 940 et 880 cm^{-1} . La bande de la vibration $\nu_s(\text{POP})$ apparaissant dans l'intervalle 750–700 cm^{-1} est relativement large; le domaine des vibrations $\delta(\text{POO})$, $\delta(\text{POP})$, $\nu(\text{M–O})$, vibrations des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, présente des bandes intenses et fines. La bande située à 1255 cm^{-1} avec un épaulement à 1310 cm^{-1} , les bandes à 940, 790, 740 et 810 cm^{-1} sont caractéristiques d'un anion PO_4^{3-} à enchainement linéaire [28].

$\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$)

La bande de la vibration de valence $\nu_{\text{as}}(\text{POO})$, intense et large, située dans l'intervalle 1350–1200 cm^{-1} est formée de deux composantes. La vibration $\nu_s(\text{POO})$ est constituée d'une bande fine intense et d'un épaulement dans le domaine 1150–1100 cm^{-1} . La vibration $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ présentant un maximum

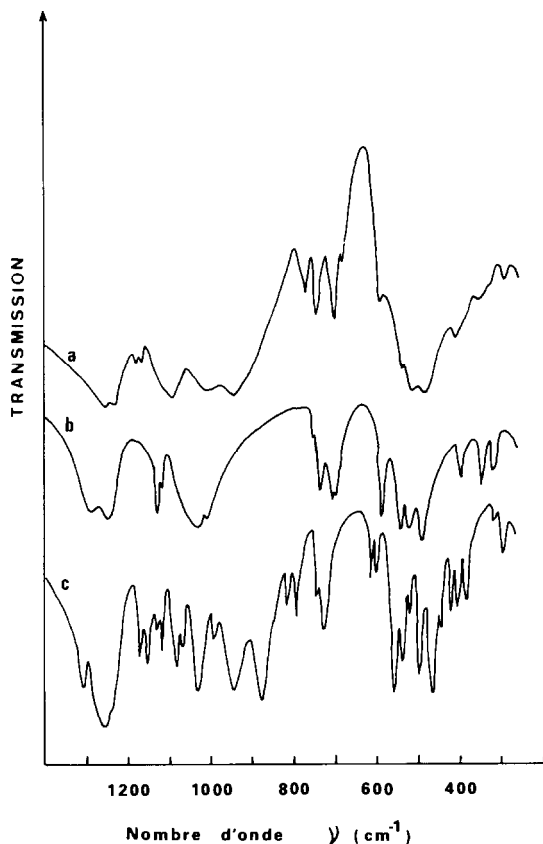


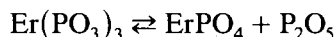
Fig. 2. Spectres d'absorption IR des phosphates condensés: (a), $\text{Er}(\text{PO}_3)_3\text{-II}$; (b), $\text{KErP}_4\text{O}_{12}$ ($C2/c$); (c), $\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$ ($P2_1/c$).

d'absorption au voisinage de 1020 cm^{-1} est très large et intense. La vibration de déformation symétrique ν_s de la liaison P–O intermédiaire est composée de deux bandes fines et intenses entre 740 et 710 cm^{-1} , un épaulement est observé à 700 cm^{-1} . Le domaine $600\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ est formé des vibrations de déformation du cycle P_4O_{12} , des vibrations $\delta(\text{POO})$, $\delta(\text{POP})$ et $\nu(\text{M-O})$. La bande dédoublée en deux composantes d'intensités voisines, située à 1285 et 1250 cm^{-1} , la bande large et intense dédoublée à 700 et 710 cm^{-1} , l'absence de bande d'absorption à 900 cm^{-1} sont caractéristiques des phosphates condensés à anion cyclique [28].

Etude thermique du polyphosphate $\text{Er}(\text{PO}_3)_3\text{-II}$

Le polyphosphate d'erbium $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$, synthétisé depuis 1970 [16], de groupe d'espace Ic [15], noté $\text{Er}(\text{PO}_3)_3\text{-II}$, n'a fait l'objet d'aucune étude thermique.

La courbe ATD d'un échantillon de 200 mg de masse, montre l'apparition d'un pic endothermique dont le maximum est situé à 1697 K. Cet effet thermique s'accompagne d'une perte de masse de 2,1% par rapport à la masse initiale. Cette perte de masse est confirmée par la courbe DTG. Le spectre d'absorption IR de l'échantillon obtenu après traitement thermique révèle la formation du monophosphate ErPO_4 type xénotime; ce résultat nous amène à penser que le pic observé correspond à une fusion incongruente qui a lieu selon



Par ailleurs, une masse de $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ -II maintenue à 1697 K dans un four à moufle pendant 24 h conduit, après calcination, uniquement au monophosphate d'erbium ErPO_4 caractérisé par ses spectres de diffraction des rayons-X et d'absorption IR.

Spectre IR de $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$ -II

La bande située dans l'intervalle $1250\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2) correspond à la vibration de valence asymétrique $\text{P}-\text{O}\cdots(\text{O})$. Deux bandes fines de faible intensité situées à 1175 et 1165 cm^{-1} , une bande intense et large à 1090 cm^{-1} , sont relatives à la vibration symétrique (OPO). La bande large et dédoublée apparaissant à $1015\text{--}945\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration asymétrique de la liaison POP. La vibration de déformation symétrique de la liaison POP apparaît sous forme de trois bandes fines intenses et un épaulement. Dans la région $600\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, sept bandes sont présentes; elles correspondent aux vibrations des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, $\delta(\text{POO})$, $\delta(\text{POP})$ et $\nu(\text{M}-\text{O})$.

Les vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ à $1250\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ à 940 cm^{-1} et $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ à 710 , 745 et 770 cm^{-1} sont caractéristiques de l'enchaînement linéaire de l'anion phosphate [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 M. Ferid, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 130.
- 2 D. Ben Hassen, N.K. Ariguib, M. Dabbabi et M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 294 (1982) 375.
- 3 M. Ferid, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 175.
- 4 D. Ben Hassen, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 251.
- 5 M. Ferid, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Mater. Chem. Phys.*, 10 (1984) 175.
- 6 M. Ferid, M. Dogguy, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 149.
- 7 M. Ferid, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 69 (1987) 1.
- 8 S.R. Chinn et H.Y.-P. Hong, *Opt. Commun.*, 15 (1975) 345.
- 9 J. Nakano, K. Otsuka et T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 2749.
- 10 K. Kubodera, S. Miyazawa, J. Nakano et K. Otsuka, *Opt. Commun.*, 27 (1978) 345.
- 11 M. Bagieu, Thèse, Grenoble (1980).

- 12 M.A. Savenkova, I.V. Mardirosova et E.V. Poletaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20 (1975) 2479.
- 13 K.K. Palkina, V.Z. Saifuddinov, V.G. Kuznetsov et N.N. Chudinova, *Sov. Phys. Dokl.*, 22 (1977) 698.
- 14 R. Mase, J.C. Guitel et A. Durif, *Acta Crystallogr.*, B33 (1977) 630.
- 15 M. Bagieu-Beucher et D. Tranqui, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, 93 (1970) 505.
- 16 M. Beucher, *Coll. 180, C.N.R.S. Paris*, 1 (1970) 331.
- 17 V.W. Bues et H.W. Gehrke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 228 (1956) 291.
- 18 D.E.C. Corbridge et E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 493.
- 19 K.I. Petrov, Y.B. Kirillov et S.M. Petushkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 7 (1971) 1081.
- 20 K. Muldagaliev, A.N. Lazarev et A.P. Mirgorodskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 10 (1974) 661.
- 21 M.A. Vaivada et Z.A. Konstant, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 15 (1978) 824.
- 22 K. Byrappa, I.I. Plyusnina et G.I. Dorokhova, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 1847.
- 23 K. Byrappa et B.N. Litvin, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 2056.
- 24 A. Sungur, M. Kizilyalli et D.S. Jones, *J. Less-Common Met.*, 93 (1983) 441.
- 25 V.A. Madii, Y.I. Krasilov et V.A. Kizel, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 14 (1978) 2061.
- 26 N.N. Chudinova, G.M. Balagina et L.P. Shklover, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 13 (1977) 2075.
- 27 I.A. Tokman et E.V. Poletaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 12 (1976) 735.
- 28 M. Ferid, Thèse, Tunis (1986).