

## ETUDE DU SYSTEME $\text{TiPO}_3\text{--LaP}_3\text{O}_9$

MOKHTAR FERID, NÉJIA KBIR-ARIGUIB et MÉLIKA TRABELSI

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Ecole Normale Supérieure, Centre de Chimie Appliquée, Institut National de la Recherche Scientifique et Technique, 43, Rue de la liberté le Bardo, Tunis (Tunisie)*

(Reçu le 15 juin 1984)

### ABSTRACT

The  $\text{TiPO}_3\text{--LaP}_3\text{O}_9$  system has been studied for the first time by differential thermal analysis, X-ray diffraction and IR spectroscopy; the new compounds observed within the system are:  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  and  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  which melt incongruently at 650 and 820 °C, respectively.

$\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  is isotypic with  $(\text{NH}_4)_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ ; it belongs to the triclinic system  $P1$ :  $a = 7.28(2)$  Å,  $b = 13.30(4)$  Å,  $c = 7.39(1)$  Å;  $\alpha = 91^\circ 60(8)$ ,  $\beta = 108^\circ 2(1)$ ,  $\gamma = 89^\circ 51(4)$ ;  $Z = 2$ .

The compound  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  crystallizes in three systems.

(1)  $\text{TiLaP}_4\text{O}_{12}$  is isotypic with tetrametaphosphate,  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$ ; it belongs to the monoclinic system  $C2/c$ :  $a = 7.83(2)$  Å,  $b = 12.79(6)$  Å,  $c = 10.69(3)$  Å;  $\beta = 112^\circ 4(2)$ ;  $Z = 4$ .

(2)  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  is monoclinic  $P2_1$  polyphosphate:  $a = 8.88(2)$  Å,  $b = 9.19(2)$  Å,  $c = 7.19(1)$  Å;  $\beta = 99^\circ 5(2)$ ;  $Z = 2$ . It is isotypic with  $\text{CsLa}(\text{PO}_3)_4$ .

(3)  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  is monoclinic  $P2_1/n$  polyphosphate:  $a = 10.39(3)$  Å,  $b = 9.04(2)$  Å,  $c = 10.98(2)$  Å;  $\beta = 105^\circ 9(2)$ ,  $Z = 4$ . It is isotypic with  $\text{RbLa}(\text{PO}_3)_4$ .

The chemical preparation, crystallographic data and IR spectra for these compounds are given.

### RESUME

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système  $\text{TiPO}_3\text{--LaP}_3\text{O}_9$  est étudié par micro-analyse thermique différentielle en montée de température, diffraction des rayons X et spectroscopie IR. L'établissement du diagramme d'équilibre a permis de mettre en évidence l'existence de deux composés à fusion non congruente  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  et  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  qui se décomposent respectivement à 650 et 820 °C. Ces composés sont identifiés et isolés pour la première fois.

La phase  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  est isotype de  $(\text{NH}_4)_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ ; elle cristallise dans le système triclinique  $P1$ ; les paramètres de maille sont:  $a = 7,28(2)$  Å;  $b = 13,30(4)$  Å;  $c = 7,39(1)$  Å;  $\alpha = 91^\circ 60(8)$ ;  $\beta = 108^\circ 2(1)$ ;  $\gamma = 89^\circ 51(4)$ ; et  $Z = 2$ .

Trois phases cristallines du composé  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  ont été isolées; la première,  $\text{TiLaP}_4\text{O}_{12}$  est isotype de  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$  et cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace  $C2/c$ , les paramètres de maille sont:  $a = 7,83(2)$  Å;  $b = 12,79(6)$  Å;  $c = 10,69(3)$  Å;  $\beta = 112^\circ 4(2)$ ;  $Z = 4$ .

La deuxième phase,  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  isotype de  $\text{CsLa}(\text{PO}_3)_4$  correspond à une maille mono-

clinique  $P2_1$  de paramètres:  $a = 8,88(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 9,19(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,19(1) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 5(2)$ ;  $Z = 2$ .

La dernière phase isolée,  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ , isotype de  $\text{RbLa}(\text{PO}_3)_4$ , possède une maille monoclinique  $P2_1/n$  dont les paramètres sont:  $a = 10,39(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 9,04(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,98(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105^\circ 9(2)$ ;  $Z = 4$ .

La préparation chimique, les caractéristiques cristallines et les spectres IR sont donnés.

## INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude systématique des phosphates mixtes apparaissant dans les systèmes  $\text{M}^I\text{PO}_3\text{-LnP}_3\text{O}_9$  où  $\text{M}^I$  est un élément monovalent et Ln est un lanthanide [1-5], nous décrivons dans ce travail les résultats apportés par l'établissement du diagramme d'équilibre du système  $\text{TIPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ .

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'établissement du diagramme d'équilibre du système  $\text{TIPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$  a nécessité la préparation du polyphosphate de thallium et celle du trimétaphosphate de lanthane.

Le polyphosphate de thallium  $\text{TIPO}_3$  a été obtenu par calcination, dans des proportions stoechiométriques, de carbonate de thallium(I),  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ , et de phosphate diammonique,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , suivant la réaction



Le mélange, préchauffé à  $200^\circ\text{C}$  pendant deux heures pour dégazage, est maintenu à  $300^\circ\text{C}$  pendant une semaine. La préparation du trimétaphosphate de lanthane trihydraté  $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est conduite selon la méthode décrite par Serra et Giesbrecht [6].

Les échantillons préparés pour l'ATD sont des mélanges de  $\text{TIPO}_3$  et de  $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans des proportions variant de 0 à 100% molaire en  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ . Ces mélanges sont recuits dans des creusets en silice à  $400^\circ\text{C}$  pour les mélanges riches en  $\text{TIPO}_3$  et à  $750^\circ\text{C}$  pour les autres mélanges.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système  $\text{TIPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ , a été établi par microanalyse thermique différentielle en montée de température à l'aide d'un microanalyseur Setaram M5; une investigation du diagramme par fusion et refroidissement n'a pas été possible; en effet, ces mélanges de phosphates fondus et refroidis, entraînent la formation de verres qui présentent en ATD des pics étalés ne pouvant être détectés avec précision.

La vitesse de chauffe est de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  est choisie comme référence. Deux thermocouples sont utilisés pour la détection des accidents thermiques: Pt/platinel pour les températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$  et Pt/Pt-Rh pour les températures supérieures; ces thermocouples sont étalonnés par rapport aux températures de fusion de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Pour identifier les différentes phases en équilibre dans le système  $\text{TiPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ , nous avons utilisé la diffraction des rayons X; les spectres de diffraction sont relevés à vitesse lente ( $\frac{1}{8}^\circ(\theta) \text{ min}^{-1}$ ) sur un diffractomètre Philips PW 1050/70 utilisant la longueur d'onde  $K_\alpha$  du cuivre.

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer IR 225 sur des échantillons en pastilles dans KBr, CsBr et CsI.

## RESULTATS

La Fig. 1 donne une représentation graphique du diagramme d'équilibre solide-liquide du système  $\text{TiPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ .

Le diagramme met en évidence deux nouveaux composés intermédiaires à fusion non congruente:  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  et  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$ ; ils correspondent, re-

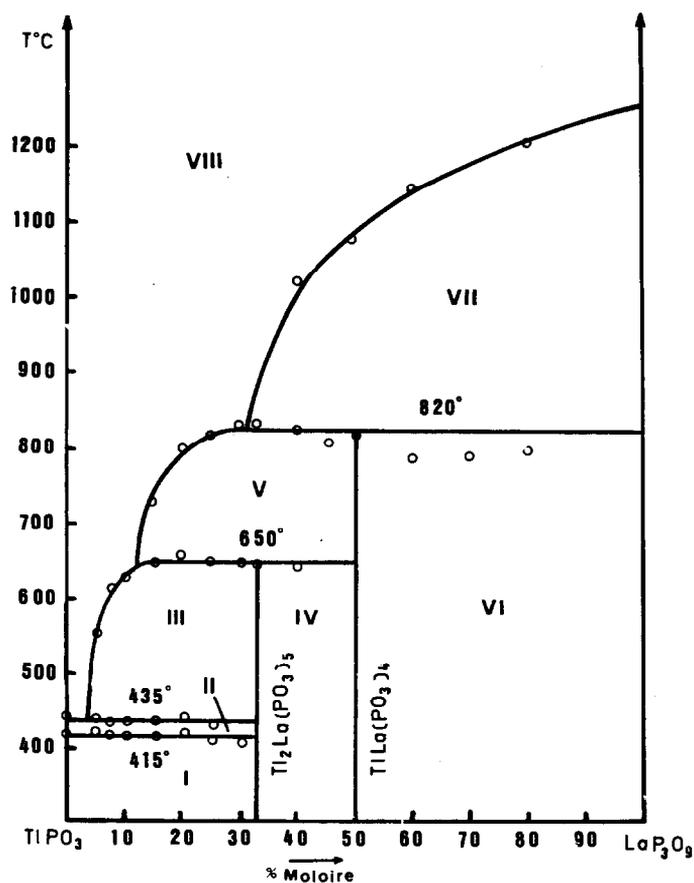
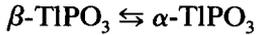


Fig. 1. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système  $\text{TiPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ . (I)  $\beta\text{-TiPO}_3 + \text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ ; (II)  $\alpha\text{-TiPO}_3 + \text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ ; (III)  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  + liquide; (IV)  $\text{Ti}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5 + \text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$ ; (V)  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4$  + liquide; (VI)  $\text{TiLa}(\text{PO}_3)_4 + \text{LaP}_3\text{O}_9$ ; (VII)  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  + liquide; (VIII) liquide.

spectivement, aux compositions 33 et 50% molaires en  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ; leurs températures de décomposition péritectique sont respectivement 650 et 820 °C. Le palier situé à 415 °C correspond à la transformation allotropique [7,8]



Le palier situé à 435 °C correspond à un mélange eutectique 4% molaire en  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .

Les deux composés  $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  et  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  mis en évidence dans ce diagramme ont fait l'objet d'une étude cristallographique et spectroscopique IR.

### Composé $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$

Ce type de composés  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_5$  est isolé pour la première fois au cours des études des systèmes  $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3\text{-LnP}_3\text{O}_9$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  = monovalent,  $\text{Ln}$  = La, Ce, Sm); il est isotype des polyphosphates  $(\text{NH}_4)_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  et  $\text{K}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  [3] qui cristallisent dans le système triclinique *P1*.

Un affinement par moindres carrés des valeurs angulaires relevées à l'aide d'un diffractomètre conduit à une maille  $a = 7,28(2)$  Å;  $b = 13,30(4)$  Å;

TABLEAU 1

Dépouillement du diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$

<i>hkl</i>	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
100	6,91	6,94	17	$\bar{1}41$	2,874	2,875	11
020	6,65	6,70	22	102	2,797	2,788	21
011	6,14	6,19	20	230	2,726	2,730	37
$\bar{1}11$	5,38	5,40	21	050	2,659	2,652	21
021	4,76	4,74	19	$\bar{2}32$	2,443	2,448	13
030	4,43	4,44	13	240	2,396	2,392	8
101	4,30	4,29	15	042	2,382	2,379	7
111	4,07	4,08	7	$\bar{3}21$	2,273	2,278	20
$\bar{1}30$	3,73	3,75	20	151	2,245	2,238	14
$\bar{1}02$	3,62	3,62	52	060	2,216	2,212	8
121	3,58	3,56	76	$\bar{2}42$	2,191	2,191	20
201	3,58			202	2,150	2,151	35
200	3,46	3,45	63	033	2,047	2,053	20
012	3,37	3,36	100	311	1,986	1,982	16
$\bar{1}22$	3,14	3,15	16	123	1,931	1,937	10
022	3,07	3,08	5	$\bar{2}61$	1,873	1,880	15
131	3,06	3,02	15	$\bar{1}04$	1,847	1,848	10
041	2,97	2,95	14				
$\bar{2}02$	2,97						

TABLEAU 2

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption IR du composé  $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$  et des différentes phases de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ 

$\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$	$\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ $P2_1/n$	$\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ $P2_1$	$\text{TlLaP}_4\text{O}_{12}$ $C2/c$	Nature de vibration
1260	1260	1280	1230	} $\nu_{\text{as}}(\text{POO})$
1230	1220			
1160	1155	1130	1105	} $\nu_s(\text{POO})$
1125	1110	1100		
1095	1015	1080		
1070				} $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$
1045	1015	1040	1000	
990	905	1000		
910		905		
790	790	770	720	} $\nu_s(\text{POP})$
730	780	750	700	
690	730	730		
	710	695		
	695			} $\delta(\text{POO})$
580	580	590	620	
560	535	565	575	
550	515	535	530	
530	495	495	485	
515				
490				} $\delta(\text{POP})$ + $\nu(\text{M-O})$
460	430	455	380	
	385	390	325	
	365		315	
	325		290	
	315			
	295			

TABLEAU 3

Données cristallographiques sur les différentes phases de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ 

Composés	Maille (Å)	Groupe d'espace	Z	D ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\text{TlLaP}_4\text{O}_{12}$	$a = 7,83(2)$	$C2/c$	4	4,42
	$b = 12,79(6)$			
	$c = 10,69(3)$			
	$\beta = 112^\circ 4(2)$			
$\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$	$a = 10,39(3)$	$P2_1/n$	4	4,40
	$b = 9,04(2)$			
	$c = 10,98(2)$			
	$\beta = 105^\circ 9(2)$			
$\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$	$a = 8,88(2)$	$P2_1$	2	3,77
	$b = 9,19(2)$			
	$c = 7,19(1)$			
	$\beta = 99^\circ 5(2)$			

$c = 7,39(1) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91^\circ 60(8)$ ;  $\beta = 108^\circ 2(1)$ ;  $\gamma = 89^\circ 51(4)$ , renfermant deux unités formulaires. Le Tableau 1 fournit un dépouillement du diagramme de diffraction des rayons X de ce composé.

Le spectre d'absorption IR de  $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ , Fig. 2, Tableau 2, confirme que ce composé est un phosphate dont l'enchaînement des tétraèdres  $\text{PO}_4$  est linéaire; ces tétraèdres sont liés par un pont oxygène. Les bandes d'absorption  $\nu_s(\text{POP})$  à  $790, 730\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{POP})$  à  $910 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de ce type d'enchaînement anionique [9–11].

### Composé $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$

Les échantillons qui ont permis les études sur poudre microcristalline sont obtenus par calcination de mélanges, en proportions stoechiométriques, de polyphosphate de thallium  $\text{TlPO}_3$  et de trimétaphosphate de lanthane trihydraté  $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Une calcination d'une durée de deux semaines, conduite à différentes températures inférieures à la température de décomposition péritectique de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ , a permis l'identification de trois formes cristallines. Le Tableau 3 en résume les paramètres cristallographiques; les Tableaux 4 à 6 donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction des rayons X de ces trois espèces. Les Figs. 2 et 3 représentent les spectres d'absorption IR. Dans le

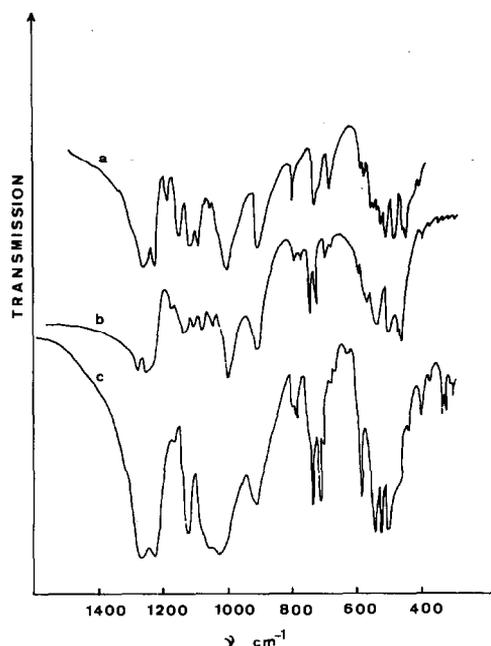


Fig. 2. Spectres d'absorption IR des polyphosphates: (a)  $\text{Tl}_2\text{La}(\text{PO}_3)_5$ ; (b)  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  ( $P_{21}$ ); (c)  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  ( $P_{21/n}$ ).

TABLEAU 4

Dépouillement du diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  ( $C2/c$ )

$hkl$	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
020	6,39	6,41	26	202	2,500	2,492	7
002	4,94	5,00	15	$\bar{1}51$	2,416	2,420	20
$\bar{1}12$	4,72	4,69	46	$\bar{3}13$	2,398	2,396	7
022	3,91	3,96	15	$\bar{2}24$	2,363	2,358	12
$\bar{1}31$	3,68	3,70	36	222	2,329	2,322	15
$\bar{2}02$	3,66	3,66	30	043	2,295	2,296	8
200	3,62	3,55	46	151	2,278	2,274	7
$\bar{1}13$	3,42	3,42	7	133	2,246	2,241	12
$\bar{1}32$	3,27	3,27	100	$\bar{2}43$	2,224	2,230	12
040	3,20	3,22	52	$\bar{3}32$	2,216	2,220	12
041	3,04	3,05	18	060	2,132	2,134	17
221	2,75	2,76	30	$\bar{3}33$	2,119	2,120	6
$\bar{1}33$	2,73	2,73	15	$\bar{1}15$	2,095	2,092	7
132	2,71	2,70	10	$\bar{3}34$	1,952	1,947	11
$\bar{1}14$	2,62	2,63	10	331	1,928	1,932	11
113	2,588	2,590	7	312	1,880	1,882	13
$\bar{3}11$	2,532	2,533	13	$\bar{3}52$	1,822	1,829	7

Tableau 2 sont rassemblées les fréquences des différentes vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{POO})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{POO})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ ,  $\delta(\text{POO})$  et  $\delta(\text{POP}) + \nu(\text{M-O})$ .

$\text{TlLaP}_4\text{O}_{12}$  est obtenu par un recuit à 700 °C du mélange stoechiométrique; il est isotype de  $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$  [12]; il cristallise dans le système mono-

TABLEAU 5

Dépouillement du diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  ( $P2_1$ )

$hkl$	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$
110	6,34	6,38	28	$\bar{2}21$	3,03	3,05	28
011	5,62	5,60	28	221	2,77	2,76	40
$\bar{1}11$	5,04	4,99	22	131	2,63	2,64	35
020	4,60	4,65	51	122	2,58	2,59	35
120	4,07	4,06	37	202	2,56	2,56	20
$\bar{2}11$	3,70	3,70	62	$\bar{2}22$	2,52	2,52	21
$\bar{1}21$	3,65	3,65	54	$\bar{2}30$	2,51	2,51	21
002	3,55	3,54	37	$\bar{3}20$	2,46	2,49	20
201	3,48	3,47	71	$\bar{3}21$	2,43	2,43	35
121	3,42	3,42	35	003	2,36	2,35	28
012	3,31	3,33	77	032	2,32	2,31	22
$\bar{1}12$	3,27	3,26	100	$\bar{2}03$	2,24	2,27	25
211	3,25	3,21	42	321	2,23	2,23	21
220	3,17	3,15	29	401	2,20	2,20	37

TABLEAU 6

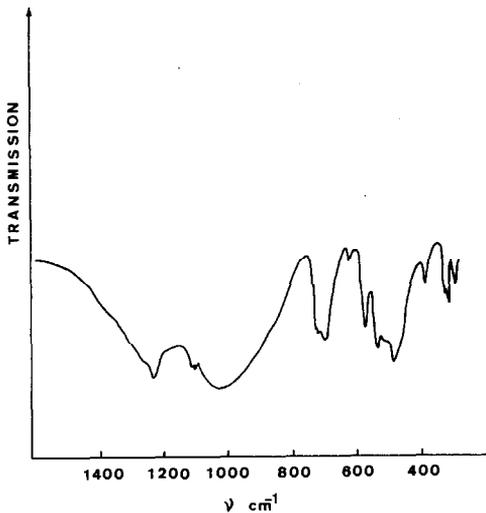
Dépouillement du diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  ( $P2_1/n$ )

$hkl$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I_{\text{obs}}$
$\bar{1}01$	8,52	8,54	20	022	3,43	3,41	80
002	5,28	5,27	40	013	3,28	3,29	40
$\bar{1}12$	4,58	4,58	22	$\bar{3}11$	3,23	3,25	36
020	4,52	4,50	20	$\bar{2}13$	3,14	3,14	35
$\bar{2}02$	4,26	4,30	100	310	3,13	3,12	44
021	4,16	4,17	28	122	3,08	3,07	68
$\bar{1}21$	3,99	4,04	28	301	2,954	2,956	32
$\bar{2}12$	3,85	3,85	20	113	2,905	2,906	20
112	3,82	3,78	26	130	2,886	2,882	48
211	3,74	3,73	19	$\bar{1}31$	2,842	2,846	40
$\bar{1}03$	3,65	3,62	44	311	2,808	2,806	24
301	3,46	3,47	64	$\bar{2}04$	2,655	2,657	32

clinique  $C2/c$ . L'anion  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$  est un cycle formé de quatre tétraèdres  $\text{PO}_4$  liés par un atome d'oxygène; la maille contient quatre cycles anioniques liés par les cations  $\text{Tl}^+$  et  $\text{La}^{3+}$ .

La phase  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  est préparée à  $500^\circ\text{C}$ ; elle est isotype de  $\text{CsLa}(\text{PO}_3)_4$  [12]; elle cristallise dans le système monoclinique  $P2_1$ ; sa maille renferme deux unités  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$ . Cette variété est un polyphosphate à chaînes infinies de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ce type d'enchaînement est confirmé par l'étude de son spectre IR [9-11].

La dernière phase mise en évidence  $\text{TlLa}(\text{PO}_3)_4$  est obtenue à  $300^\circ\text{C}$ ; elle

Fig. 3. Spectre d'absorption IR du métaphosphate  $\text{TlLaP}_4\text{O}_{12}$ .

crystallise dans le système monoclinique  $P2_1/n$ , elle est isotype de  $RbLa(PO_3)_4$  [12]; sa maille renferme quatre unités moléculaires et appartient à la famille des polyphosphates linéaires; l'anion phosphate est constitué de chaînes infinies de tétraèdres  $PO_4$  liés par des atomes d'oxygène; ce résultat est confirmé par l'étude des spectres d'absorption IR [9–11].

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Férid, 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. Férid, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Mater. Chem. Phys.*, 10 (1984) 175.
- 4 D. Ben Hassen, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 65 (1983) 35.
- 5 M. Férid, M. Dogguy, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 149.
- 6 A. Serra et Y. Giesbrecht, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 793.
- 7 M. Läugt, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 278 (1974) 1497.
- 8 M.T. Averbuch-Pouchot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 1253.
- 9 D.E.C. Corbridge et E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 493.
- 10 V.A. Madii, Y.I. Krasilov, V.A. Kizel, Y.V. Denisov, N.N. Chudinova et N.V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 14 (1978) 2061.
- 11 E.V. Poletaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, A1 (1968) 45; B5 (1968) 1.
- 12 D. Ben Hassen, N.K. Ariguib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, à paraître.