

This article was downloaded by:

On: 27 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Préparation Chimique, Comportement Thermique et étude Vibrationnelle du Cyclotriphosphate Hexahydrate De nickel et de Cesium

$\text{NiCS}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et Caractérisation Cristallographique D'un Nouveau Polyphosphate a Chaîne Infinie $\text{NiCS}_4(\text{PO}_3)_6$

S. Belaaouad^a; EL. M. Tace^a; M. Tridane^a; M. Radid^a

^a Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale des Matériaux, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Morocco

To cite this Article Belaaouad, S. , Tace, EL. M. , Tridane, M. and Radid, M.(2007) 'Préparation Chimique, Comportement Thermique et étude Vibrationnelle du Cyclotriphosphate Hexahydrate De nickel et de Cesium $\text{NiCS}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et Caractérisation Cristallographique D'un Nouveau Polyphosphate a Chaîne Infinie $\text{NiCS}_4(\text{PO}_3)_6$ ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 182: 11, 2685 — 2703

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500701518304

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500701518304>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Préparation Chimique, Comportement Thermique et étude Vibratoire du Cyclotriphosphate Hexahydraté de nickel et de Césium $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et Caractérisation Cristallographique D'un Nouveau Polyphosphate à Chaîne Infinie $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$

S. Belaaouad

EL. M. Tace

M. Tridane

M. Radid

Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale des Matériaux, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Morocco

Dehydration and calcination of nickel tetracaesium cyclotriphosphate hexahydrate $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under atmospheric pressure between 25 and 700°C was studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction, TGA, and DTA. This study allowed the identification and crystallographic characterization of a new phase, $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$, obtained between 300°C and 650°C—the melting point of the compound. $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$ crystallizes in the hexagonal system, space group $P3_1c$, with $Z = 2$, $a = b = 11.602(1) \text{ \AA}$, $c = 9.078(1) \text{ \AA}$, $V = 1058.2 \text{ \AA}^3$, $M(20) = 80$, and $F(27) = 51(0.0007;79)$. The kinetic characteristics of the dehydration of $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were determined and discussed, and its thermal behavior was compared. The IR spectrum of the salt was examined between 4000–400 cm^{-1} . On the basis of our results on calculations of the IR normal frequencies for the $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ cycle with D_{3h} symmetry, theoretical predictions for different possible symmetries, and based on the results of X-ray diffraction studies, a symmetry of the cycle was proposed.

Keywords Chemical preparation; crystallographic characterization; Cyclotriphosphate; long-chain; polyphosphate; thermogravimetric and differential analyses (TGA-DTA); thermal behavior; vibrational study; x-ray diffraction

INTRODUCTION

Le cyclotriphosphate mixte de nickel et de césium hexahydraté $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique, à notre connaissance, à l'exception de sa caractérisation

Received June 6, 2006; accepted May 16, 2007.

Address correspondence to S. Belaaouad, Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale des Matériaux, Faculté des Sciences Ben M'sik, B. P. 7955, Casablanca, Morocco. E-mail: sbelaaouad@gmail.com

cristallographique.¹ Il a été obtenu par la méthode d'échange sur résine.

$\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique, $Z = 4$, avec les paramètres de maille: $a = 19.992(4) \text{ \AA}$, $b = 6.500(2) \text{ \AA}$, $c = 18.445(4) \text{ \AA}$ et son groupe d'espace est $\text{Pca}2_1$ ou Pcam . Sa structure cristalline n'est pas encore résolue. Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimique des cyclotriphosphates hydratés $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en général et particulièrement des composés associés au nickel-cations monovalents M^{I} , $\text{NiM}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Ag}^+ \text{ et } \text{NH}_4^+$). Le présent travail fait suite à nos travaux sur $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,² $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$,^{3,4,5} $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,^{6,7} et $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.⁸ Il porte sur la caractérisation physico-chimique et l'étude du comportement thermique et vibrationnelle de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Son originalité réside au fait qu'aucune étude physico-chimique n'a été entreprise sur un cyclotriphosphate contenant l'ion césium.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La méthode de préparation de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle décrite par A. Jouini et M. Dabbabi.¹ Le contrôle de la pureté du composé ainsi obtenu, sous forme de poudre polycristalline, a été réalisé par analyses chimiques des éléments (Ni, Cs et P), pertes au feu, entre 500 et 700°C et diffractométrie des rayons X. Ces analyses ont été réalisés par microanalyses X avec une sonde de type Kevex implantée sur le microscope électronique à balayage. Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Ni, P/Cs et Cs/Ni respectivement de 6.08, 1.60 et 3.75. Ces rapports sont théoriquement de 6, 1.5 et 4. Les pertes au feu réalisées, entre 500 et 700°C, confirment le degré d'hydratation 6. Nos préparations ont toutes conduit au composé pur et bien cristallisé de même diagramme de poudre que celui donné par A. Jouini et M. Dabbabi.¹

Les cristaux de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiés par:

- diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), pour tous les composés examinés soit pour le contrôle de la pureté soit pour l'identification des composés intermédiaires et finaux de la déshydratation thermique et de la calcination du produit étudié;
- spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983G, par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant, dans le domaine 4000-400 cm^{-1} ; et
- analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplée.

Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 700°C, à différentes vitesses de chauffe ($v = 1, 3, 6, 10$ et 15°C/min) et sous balayage d'air sec.

RESULTATS

Stabilité

Le cyclotriphosphate hexahydraté de nickel-tétracésium est stable dans les conditions ambiantes du laboratoire. On a suivi, par IR et diffraction des rayons X, son évolution périodiquement pendant un an, jusqu'à épuisement des souches, aucune évolution n'a été constatée. Il est également stable entre 25 et 80°C (Figures 1a et 2a).

Caractérisation par Spectrométrie IR et Symétrie du Cycle

Le spectre IR de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 3, Tableau I) présente:

- dans le domaine, 4000–3000 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence OH, une seule bande intense à 3107 cm^{-1} ;
- dans le domaine, 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation de H_2O , une bande large à 1636 cm^{-1} , La présence de la bande observée à 2360 cm^{-1} et la position de la bande de valence de l'eau suggèrent l'existence de liaison hydrogène;⁹ and
- dans le domaine, 1400–640 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ et éventuellement de l'interaction eau-cycle et des librations de l'eau, 7 bandes sont observés. Les quatre bandes intenses, dont trois sous forme de doublet, (1272, 1250), 1093, (1012, 990) et (790, 747) caractérisent la structure cyclique d'un phosphate et les deux bandes fines d'intensité moyenne à 1153 cm^{-1} et à 655 cm^{-1} caractérisent une symétrie du cycle plus basse que C_{3h} .^{2,10,11}

En effet, pour le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie D_{3h} , $\Gamma_{\text{vib}} = 4\text{A}'_1(-, \text{Ra}) + 2\text{A}'_2(-, -) + \text{A}''_1(-, -) + 3\text{A}''_2(\text{IR}, -) + 6\text{E}'(\text{IR}, \text{Ra}) + 4\text{E}''(-, \text{Ra})$,¹² la théorie des groupes prévoit quatre fréquences de modes A'_1 , non observables en IR, observables en Raman, qui sont calculées, d'après nos résultats (Tableau II) à, 1169 cm^{-1} pour ν_s P-Oe, 671 cm^{-1} pour ν_s P-Oi, 559 cm^{-1} pour δ_s POP ou " δ_{cycle} " et 302 cm^{-1} pour δ_s PO₂. Ces quatre fréquences IR sont interdites pour les symétries D_{3h} et C_{3h} et sont observables pour toutes les autres symétries du cycle plus basse que C_{3h} ; à savoir C_{3v} , C_{2v} , C_3 , C_2 , C_s ou C_1 . Actuellement, pour le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, les seules symétries connues, d'après la diffraction des rayons

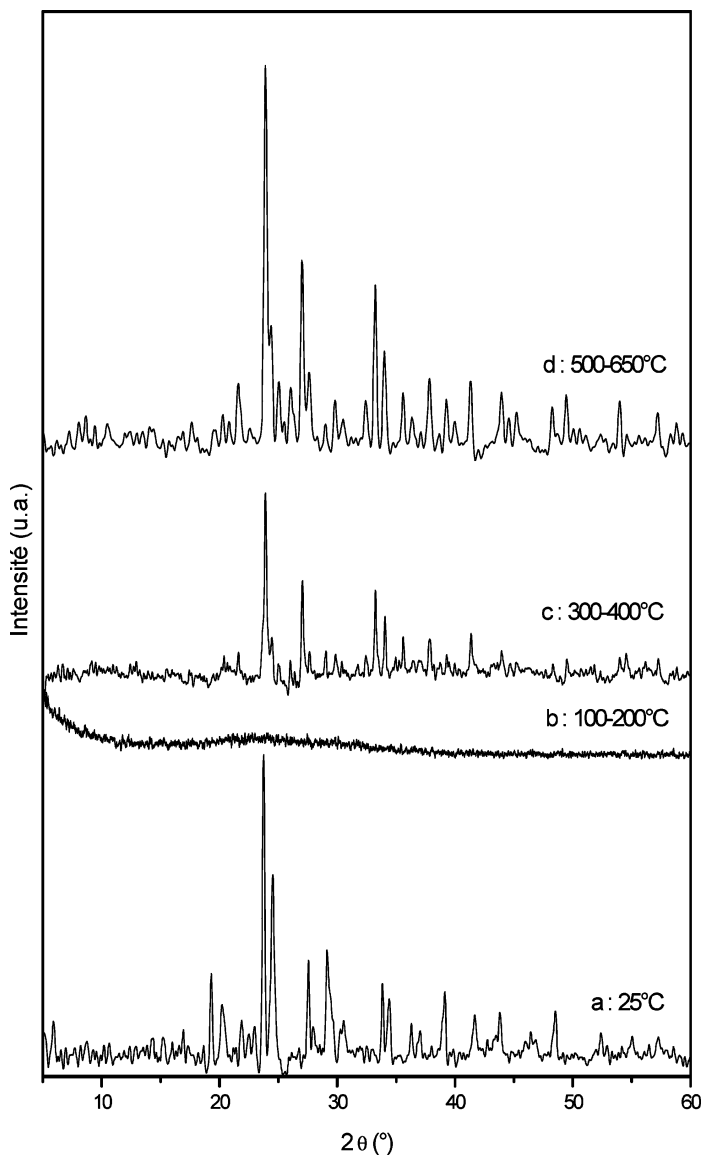


FIGURE 1 Diffractogrammes des rayons X de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de ses produits chauffés à différentes températures.

X, sont C_{2h} , C_3 , C_2 , C_s et C_1 . Dans le domaine exploré des fréquences, $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, le spectre IR expérimental de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montre les bandes fines à 1153 , 655 et 560 cm^{-1} dues selon nos résultats de calcul des fréquences et des substitutions isotopiques des atomes,

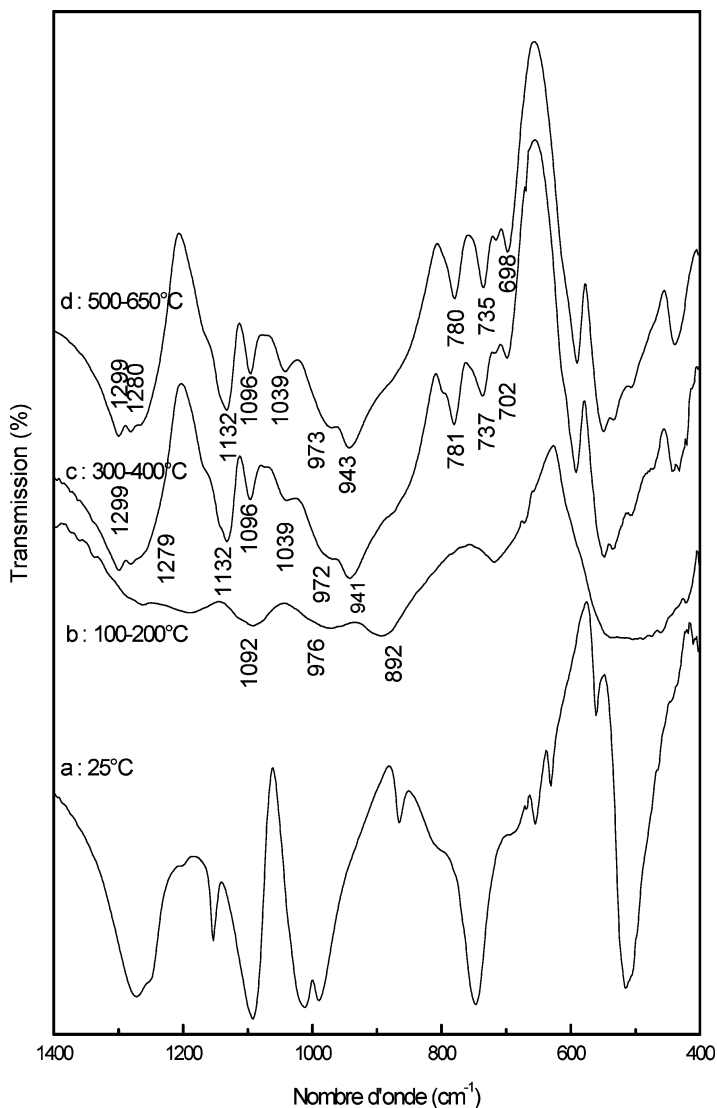


FIGURE 2 Spectres de vibration IR de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de ses produits chauffés à différentes températures.

^{31}P - ^{33}P , $^{16}\text{O}_i$ - $^{18}\text{O}_i$ et $^{16}\text{O}_e$ - $^{18}\text{O}_e$, équivalents du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, aux modes totalement symétriques des vibrations respectivement ν_s P-Oe, ν_s P-Oi, δ_s POP ou " δ_{cycle} " Il s'agit des trois vibrations symétriques en phase dont deux de valence des groupements extérieur au cycle, ν_s PO_2 , et

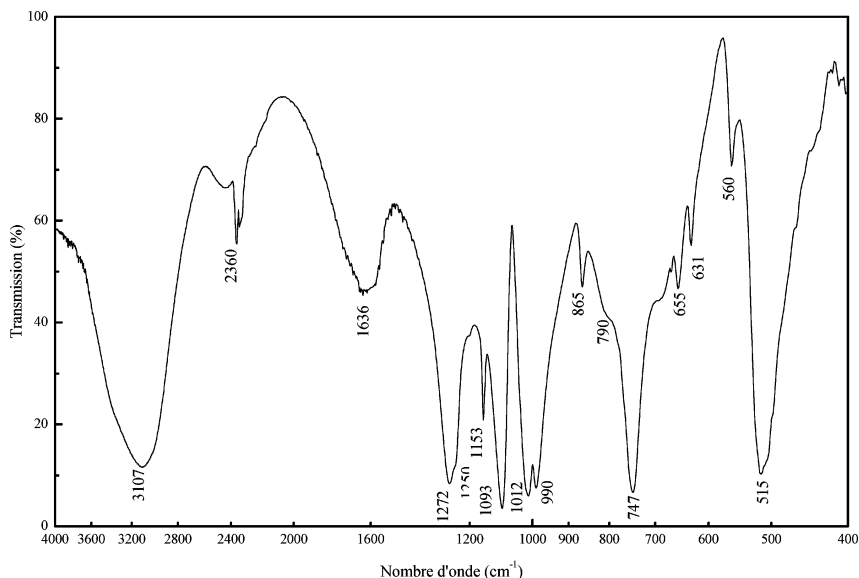


FIGURE 3 Spectre d'absorption IR de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

intérieur, ν_s POP et une de déformation, dans le plan du cycle P_3O_9 , δ_s POP.

D'autre part, les trois bandes intenses, dont deux accompagnées d'épaulement, observées (Tableau II) respectivement à 1093, de profil symétrique, 747 et épaulement à 790 cm^{-1} , et 1272 cm^{-1} sont issues des modes doublement dégénérés, $2E'$ et E'' calculées, pour la symétrie D_{3h} , à 1108 cm^{-1} ν_s PO_2 , 781 cm^{-1} ν_s POP de modes E' , et 1272 cm^{-1} ν_{as} PO_2 de mode E'' . L'apparition des fréquences doubles, de D_{3h} , et le fait que la bande la plus intense du spectre IR expérimental apparaît dédoublée, à 1012 et 990 cm^{-1} , suggèrent que le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ du sel étudié ne possède pas d'axe ternaire C_3 . Le spectre IR, examiné sur la base de la symétrie de site, du cycle isolé, n'est donc pas compatible avec les symétries D_{3h} , C_{3h} , C_{3v} ou C_3 . Il reste à examiner seulement les symétries C_{2v} , C_2 , C_s et C_1 dont le spectre IR, seul, ne permet pas de faire la distinction dans le domaine des vibrations de valence du cycle, 1400-650 cm^{-1} , entre ces trois derniers. En effet, pour les groupes C_2 , C_s et C_1 la théorie prévoit douze fréquences de valence réparties équitablement, à raison de trois, pour chacune des vibrations ν_s PO_2 , ν_{as} POP et ν_s POP. Le groupe C_{2v} devrait théoriquement se distinguer des trois autres, basses symétries, d'une fréquence en moins due au mode A_2 (de C_{2v}), inactif en IR, issue du mode E'' de la symétrie D_{3h} ($E'' \rightarrow A_2(-, \text{Ra}) + B_1(\text{IR}, \text{Ra})$).

TABLEAU I Fréquences IR en cm^{-1} Observées dans le Spectre de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fréquences	Vibrations
3107	ν OH
1636	ν_δ HOH
1272	ν_{as} OPO ⁻
1153	ν_{s} OPO ⁻
1093	
1012	
990	ν_{as} POP
865	
747	ν_{s} POP
655	
631	
560	δ POP
515	

Les bandes calculées les plus intenses, de la symétrie D_{3h} , par ordre décroissant sont: 1225 ν_{as} POP, 1288 ν_{as} PO₂, 781 ν_{s} POP, 511 δ POP et 1108 cm^{-1} ν_{s} PO₂. Une baisse de symétrie du cycle, théoriquement, entraînerait plutôt le dédoublement, au moins partiel, des fréquences 1225, 781 et 1108 cm^{-1} sans modifier, beaucoup, l'ordre des intensités des bandes. On note que le spectre IR de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le domaine des fréquences, 1400–500 cm^{-1} , est conforme aux prévisions théoriques aussi bien de part les valeurs des fréquences IR calculées, pour D_{3h} voisines de celles observées du sel étudié, de basse symétrie, que de part leur intensité relatives, à une exception près les fréquences, 1225 et 1059 cm^{-1} , des vibrations ν_{as} POP. En effet, les cyclotriphosphates, à cycle de symétrie C_{3h} , C_3 , C_s et C_1 , montrent tous la bande la plus intense des spectres IR située entre 1060 et 970 cm^{-1} . Cette bande, dans le cas d'une symétrie sans axe ternaire, est observée dédoublée, c'est le cas du composé étudié. La valeur de la fréquence de cette bande est la plus sensible à la symétrie du cycle, toute distorsion du cycle, baisse de symétrie, s'accompagne, théoriquement, d'une diminution de fréquences.

Etude du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 700°C, de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous pression

TABLEAU II Attribution des Fréquences IR (cm⁻¹) de Valence du Cycle P₃O₉ de Symétrie de Site C₁ dans NiCs₄(P₃O₉)₂·6H₂O

Groupe moléculaire D _{3h}			Effet isotopique Δν (cm ⁻¹)			Groupe de site C ₁	
ν _{cal} (cm ⁻¹) calculées	I/Imax calculées	Mode (IR, Ra)	16Oj-18Oj	31P-33P	16Oe-18Oe	Mode (IR, Ra)	
						Mouvement	
1288	55.3	A'' ₂ (+,+)	0.23	18.71	38.80 →	A(+,+)	???
1272	0.00	E''(+,+)	0.03	17.97	38.78 ↘	A(+,+)	1272
						A(+,+)	???
1169	0.00	A' ₁ (-,+)	0.10	12.87	41.33 →	A(+,+)	1153
1108	5.85	E'(+,+)	9.82	6.24	45.49 ↘	A(+,+)	1093
						A(+,+)	???
1225	100	A' ₂ (-,+)	45.95	9.61	1.02 →	A(+,+)	1012
1059	0.00	E'(+,+)	48.22	6.28	0.24 ↘	A(+,+)	990
						A(+,+)	865
781	18.35	E'(+,+)	12.10	15.32	4.53 ↘	A(+,+)	???
						A(+,+)	747
671	0.00	A' ₁ (-,+)	11.43	7.76	10.67 →	A(+,+)	655
559	0.00	A' ₁ (-,+)	22.17	3.90	6.18 →	A(+,+)	631, 560
511	11.47	A'' ₂ (+,+)	15.26	2.20	9.98 →	A(+,+)	515

Δν(cm⁻¹): Différence entre la valeur d'une fréquence avant et après substitution isotopique
+ : actif, - : inactif.

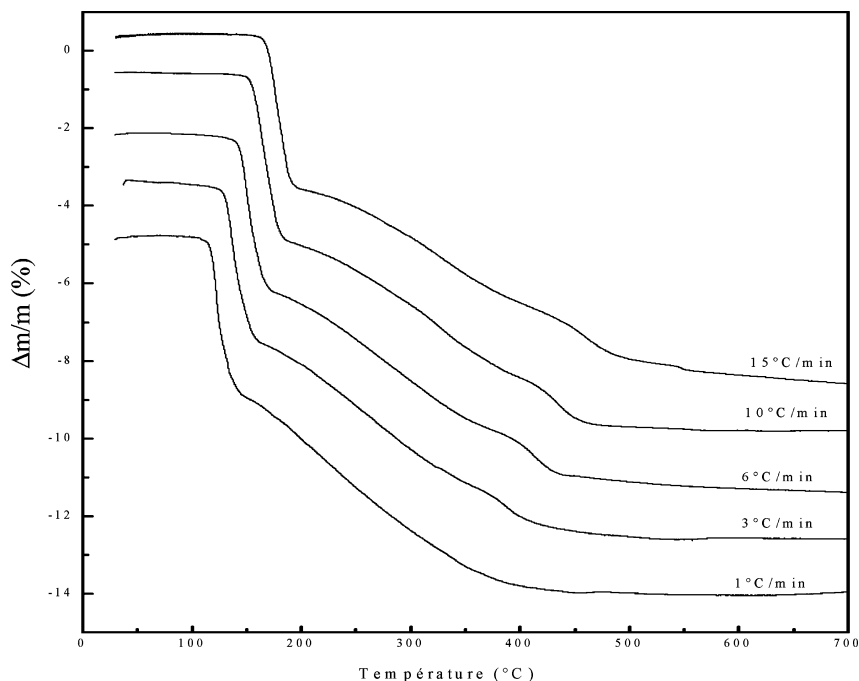


FIGURE 4 Courbes ATG de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe.

atmosphérique, par montées linéaires de température et par paliers successifs de température.

Etude par Montées Linéaires de Température

Tous les thermogrammes ATG, réalisés à différentes vitesses de chauffe et sous balayage d'air sec (Figure 4), sont de même allure. Ils présentent tous trois étapes de perte de masse, excepté la vitesse de chauffe la plus faible, $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$, qui n'en montre que deux. La différence entre les thermogrammes réside seulement au niveau de la dernière étape pour $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$. Nous donnons les résultats de deux types de thermogrammes ATG-DTG et ATD; obtenus pour $v = 1$ (Figure 5) et $v = 6$ $^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 6) (dont les courbes sont similaires pour $v = 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

Pour $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$, les thermogrammes ATG-DTG (Figure 5) montrent seulement deux étapes bien distinctes:

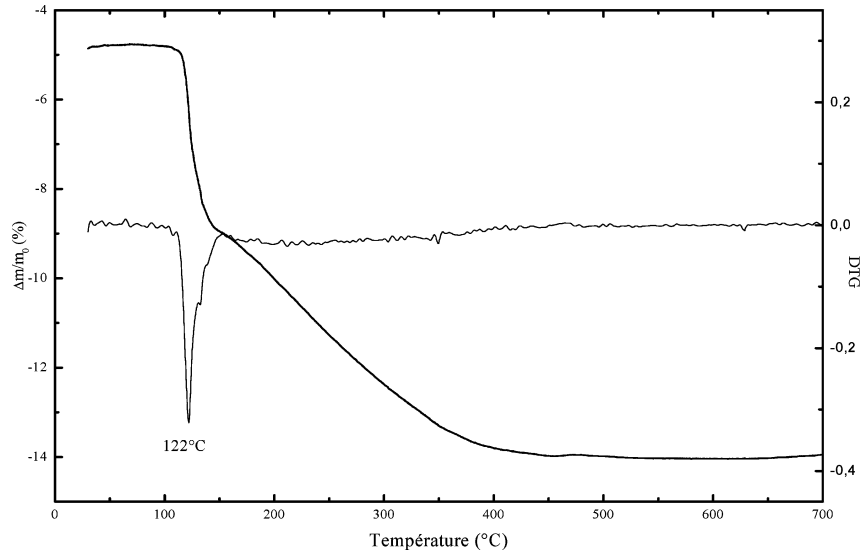


FIGURE 5 Courbes ATG - DTG de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 1\text{ }^\circ\text{C/min}$, $P = 1\text{ atm}$).

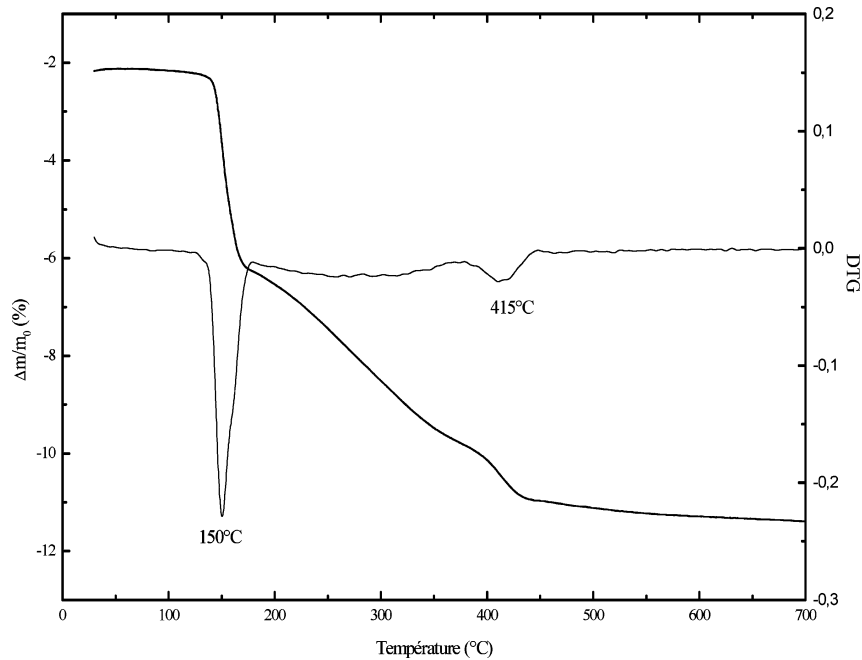


FIGURE 6 Courbes ATG - DTG de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 6\text{ }^\circ\text{C/min}$, $P = 1\text{ atm}$).

- La première, entre 90°C et 144°C, correspond à 4.6% de perte en masse, soit l'équivalent de trois molécules d'eau par unité formulaire. Lors de cette étape, l'élimination de l'eau s'effectue rapidement avec une vitesse maximale de déshydratation à 122°C et s'accompagne de deux pics endothermiques bien distincts à 122 et 133°C (Figure 7);
 - La deuxième étape, commence à 144°C et s'achève à 450°C, correspond à une perte progressive s'effectuant avec la même vitesse de déshydratation. Elle correspond à une perte massique de 4.6%, soit trois molécules d'eau restantes;
 - Pour la vitesse de chauffe 6°C/min : Le thermogramme ATG-DTG de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 6) montre, entre 25–700°C, deux étapes de perte en masse:
 - La première étape, entre 120°C et 170°C, correspond à 4.6% de perte en masse, soit l'équivalent de 3 molécules d'eau par unité formulaire avec une vitesse maximale de déshydratation à 150°C. On note que la dissymétrie du profil du pic DTG est moins accentuée comparé à celui de la courbe DTG obtenue pour $v = 1^\circ\text{C/min}$,
 - La deuxième étape, entre 170°C et 376°C, correspond à 3.07% de perte en masse, constitue l'équivalent de 2 molécules d'eau. Cette étape s'effectue avec une vitesse de déshydratation pratiquement constante; aucun pic DTG n'est observé entre ces deux températures,
 - La 3^{ème} étape, commence à 376°C et s'achève à 500°C, s'effectue avec une vitesse, plus grande que celle des deux molécules d'eau de l'étape précédente, avec un maximum de perte signalé sur la courbe DTG à 415°C. Cette étape correspond à la perte en masse de 1.53%, soit l'équivalent d'une molécule d'eau résiduelle par unité formulaire.
- Un maximum de perte signalé sur la courbe DTG par un pic à 415°C. Cette étape correspond à la perte en masse de 1.53%, soit l'équivalent d'une molécule d'eau résiduelle par unité formulaire.

Mesures des Paramètres Cinétiques en Régime non Isotherme

Les thermogrammes ATD de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ réalisés, sur des échantillons en poudre de masse de 20 mg, sous pression atmosphérique, à différentes vitesses de chauffe (Figure 7) ($v = 1, 3, 6, 10$ et 15°C/min) sont similaires au niveau de la première étape de déshydratation des trois molécules d'eau par unité formulaire. Elles montrent tous deux pics endothermiques dus aux départs, consécutifs de deux types de molécules d'eau d'énergies de liaison voisines, des trois premières molécules d'eau. Les thermogrammes ATG et DTG ne permettent pas de premières distinction entre ces 3 H_2O . On note que les deux premiers pics endothermiques ATD sont d'autant mieux séparés

que la vitesse de chauffe est faible; au fur et à mesure que la vitesse de chauffe augmente le second pic endothermique, le moins intense, tend à se confondre avec le premier, le plus intense, dont la température au sommet est faible. Tous les thermogrammes (Figure 7) montrent que les températures des sommets des deux premiers pics endothermiques, dus au départ de l'eau, de la première étape, sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible. En effet, lorsque la vitesse de chauffe passe de $v = 1, 3, 6, 10$ à $15^\circ\text{C}/\text{min}$ la température au sommet du premier pic, T_1 , passe respectivement de $122, 136, 151, 165$ à 179°C et

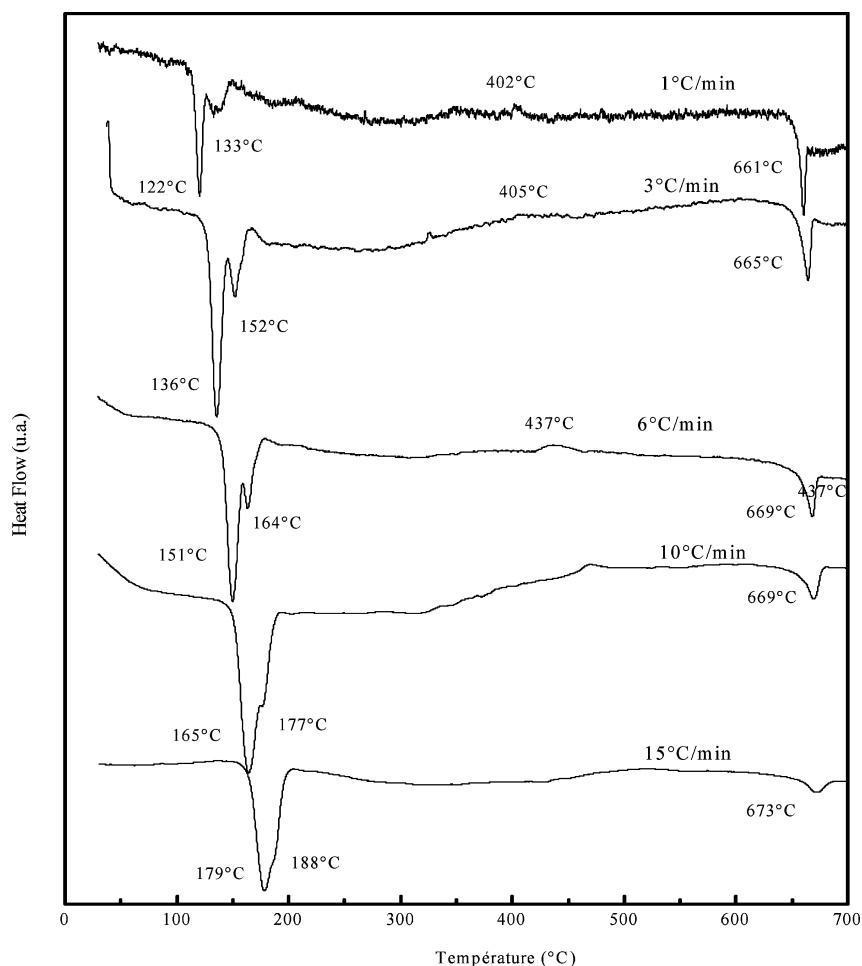


FIGURE 7 Courbes ATD de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe.

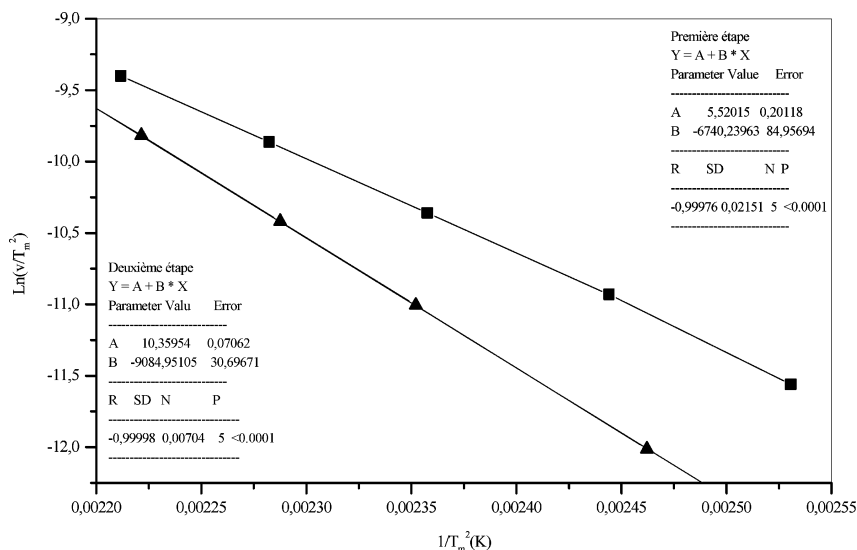
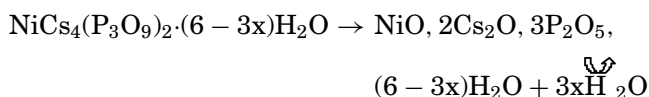


FIGURE 8 Droites $\text{Ln}[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$ pour $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

celle du second pic, T_2 , passe de 133, 152, 164, 177 à 188°C. Ces deux derniers pics, T_2 , apparaissent seulement sous forme d'épaulements.

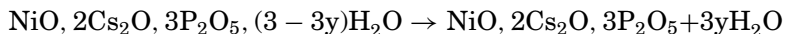
Les thermogrammes ATD permettent la mesure des paramètres cinétiques, en régime non isotherme, de la déshydratation thermique de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger.¹³ Pour les différentes vitesses de chauffe utilisées, ces paramètres ont été déterminés à partir de la courbe représentant $\text{Ln } v/(T_m)^2 = f(1/T_m)$ (Figure 8) où v est la vitesse de chauffe (°C/min) et T_m est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic ATD de déshydratation. La pente de droite, égale à $-E_a/R$ ¹³ permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la déshydratation relative à chaque type d'eau de la première étape. Pour le départ du 1^{er} type d'eau (T_1), de la première étape, et du second type d'eau (T_2), les énergies d'activation apparentes sont respectivement de 56.08 kJ.mol⁻¹ (facteur préexponentiel $A = 1.68 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$) et 75.59 kJ.mol⁻¹ (facteur préexponentiel $A = 2.97 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$).

Au cours de la première étape, pour toutes les vitesses examinées:



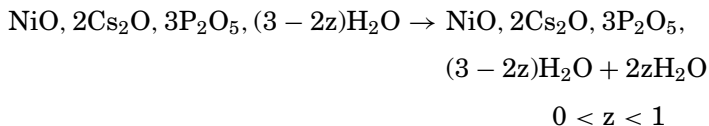
$0 < x < 1$; x prend la valeur zéro au début de cette étape et la valeur un à sa fin.

Au cours de la deuxième étape, pour $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$, due à l'élimination, à vitesse constante, des trois dernières molécules d'eau, le réarrangement atomiques intervient une fois cette étape est achevée:

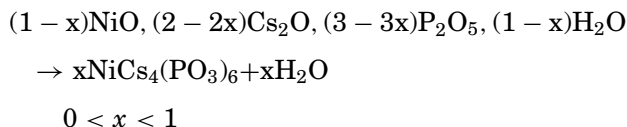


$0 < y < 1$, pour $y = 1$, à la fin de cette étape, l'état anhydre est atteint.

Pour les vitesses $v > 3^\circ\text{C}/\text{min}$, le réarrangement atomique conduisant à la cristallisation de $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$ débute alors que l'élimination de l'eau résiduelle n'est pas encore totale. La cristallisation semble accompagnée d'une augmentation de vitesse de départ d'eau; ceci est à l'origine de l'apparition de deux étapes cinétiques, de départ d'eau, différentes:



Lors de l'accélération de la réaction de déshydratation:



Etude par Paliers Successifs de Température

Les Figures 1 et 2 donnent respectivement les diffractogrammes des rayons X et les spectres IR de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté, pendant 36 heures, à différentes températures, sous pression atmosphérique ((a) : 25°C , (b) : $100\text{--}200^\circ\text{C}$, (c) : $300\text{--}400^\circ\text{C}$ et (d) : $500\text{--}650^\circ\text{C}$). Elle montrent que le composé est stable entre 25 et 80°C . La déshydratation commence à 85°C et elle s'accompagne d'une désorganisation de la structure et d'une décondensation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Cette décondensation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, se traduit d'abord sur le spectre IR par l'apparition d'une bande à 892 cm^{-1} ,^{2,10,14} elle devient ensuite totale entre 100 et 200°C . En effet, les diffractogrammes des rayons X ne permettent aucune caractérisation (Figure 1b) et le spectre IR fait apparaître des bandes larges nouvelles, 892 , 976 et 1092 cm^{-1} , caractéristiques d'un polyphosphate.^{10,11} Entre 300 et 650°C , la déshydratation est totale, il y a reprise de la cristallinité conduisant à une nouvelle phase anhydre. Celle-ci a été caractérisée, par son spectre IR (Figures 2c et 2d) contenant les bandes intenses, (1299 , 1280), 1132 , 973 et 943 cm^{-1} qui est caractéristique d'un polyphosphate à chaînes infinies. Ce dernier

TABLEAU III Indexation du Diagramme de Poudre de $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$

hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	100 I/I ₀	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	100 I/I ₀
110	6.74	6.75	5	204	2.068	2.069	2
200	5.02	5.03	10	322	2.055	2.057	5
002	4.54	4.56	2	232	2.055	2.057	5
201	4.39	4.40	4	330	1.934	1.938	4
102	4.14	4.16	12	420	1.899	1.901	5
210	3.798	3.801	100	240	1.899	1.901	5
120	3.798	3.801	100	224	1.787	1.789	10
300	3.349	3.351	60	332	1.779	1.782	8
302	2.695	2.685	40	404	1.684	1.686	1
311	2.664	2.666	15	600	1.675	1.678	1
203	2.592	2.594	7	503	1.674	1.676	5
400	2.512	2.514	7	520	1.609	1.609	4
312	2.375	2.376	10	250	1.609	1.609	4
132	2.375	2.376	10	423	1.608	1.607	6
320	2.305	2.308	78	243	1.608	1.607	6
230	2.305	2.308	78	305	1.596	1.598	2
410	2.192	2.194	17				
041	2.192	2.194	17				

est caractérisé par son diagramme de poudre des rayons X (Figure 1c) comme étant le polyphosphate de nickel-césium $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$. L'indexation de son diagramme de poudre (Tableau III) utilisant le programme TREOR^{15,16} suivi d'un affinement par la méthode des moindres carrées, à l'aide du programme U-FIT¹⁷ montre que ce composé cristallise dans le système hexagonale avec les paramètres de maille mesurés suivants $a = b = 11.602(1)$ Å, $c = 9.078(1)$ Å, $V = 1058.2$ Å³, les facteurs de mérite sont: $M(20) = 80$ et $F(27) = 51(0.0007;79)$, groupe d'espace $\text{P3}_1\text{c}$ et $Z = 2$. Cette nouvelle phase est isotype de $\text{BaCs}_4(\text{PO}_3)_6$ ^{18,19} possédant des paramètres de maille voisins, $a = b = 11.541(9)$ Å, $c = 9.112(9)$ Å, groupe d'espace $\text{P3}_1\text{c}$ et $Z = 2$.

Comparaison du Comportement Thermique de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Avec Celui des Composés $\text{NiM}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \text{ et } \text{Ag}^+$)

Comme nous avons étudié le comportement thermique, sous pression atmosphérique, de plusieurs cyclotriphosphates de type $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nous avons jugé utile de comparer le comportement thermique de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de structure inconnue, à ceux des cyclotriphosphates dont leur propre structure ou celle de leur isotype est déterminée par diffraction des rayons X.

La déshydratation de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est similaire à celle des composés isotypes $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Elle conduit, pour ces trois sels hexahydratés, après passage par un état amorphe, aux polyphosphates à chaînes infinies homologues $\text{NiM}^{\text{I}}_4(\text{PO}_3)_6$ dont seuls $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ et $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ ^{6,7} sont isostructuraux. Mais, la calcination de ces deux derniers conduit, après leur décomposition, au mélange de polyphosphates à chaînes infinies homologues et isotypes $\text{NiM}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+$ et Ag^+), alors que $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$ demeure stable jusqu'à son point de fusion à 660°C.

La déshydratation de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, après passage par un état amorphe, conduit aux cyclotriphosphates anhydres correspondants, non isotypes, $\text{NiM}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+$ et Rb^+). $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1, $Z = 1$, $V = 473.6 \text{ \AA}^3$, avec les paramètres de maille: $a = 6.143(8) \text{ \AA}$, $b = 6.80(1) \text{ \AA}$ et $c = 12.80(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.8(3)^\circ$, $\beta = 89.7(2)^\circ$, $\gamma = 66.03(7)^\circ$, avec les facteurs de mérite: $M(20) = 8$ et $F(27) = 8(0.0247;142)$ et $\text{NiRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace P-31c, $Z = 2$, $V = 935.76(1) \text{ \AA}^3$, avec les paramètres de maille: $a = b = 7.288(2) \text{ \AA}$ et $c = 20.343(3) \text{ \AA}$, et les facteurs de mérite: $M(20) = 133$ et $F(30) = 88(0.0017;197)$. La décomposition des cyclotriphosphates anhydres $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ et $\text{NiRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ conduit aux mélanges de polyphosphates, non homologues, respectivement $\text{NiK}(\text{PO}_3)_3$, cristallisant dans le système hexagonale, isotype de la série $\text{M}^{\text{II}}\text{K}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} et Mg^{2+}) de structure $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$, et KPO_3 , de symétrie monoclinique, et $\text{NiRb}_2(\text{PO}_3)_4$, cristallisant dans le système monoclinique, isotype de la série $\text{M}^{\text{II}}\text{K}_2(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+}) de structure résolue sur celle de $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$,²⁰ et RbPO_3 . On note que les phases finales obtenues lors de la calcination de $\text{NiRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et même celle de $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[3] isotype de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sont analogues à celles obtenues, directement par la déshydratation (ou la calcination) des cyclotriphosphates $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,²¹ $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,³ $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ²² et $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.²³ En effet, ces six cyclotriphosphates hydratés, $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, conduisent aux mélanges de polyphosphates $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_2(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Mn^{2+}) isotypes et $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+ et Ag^+).

Il ressort de cette comparaison que $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le seul cyclotriphosphate, de la série $\text{NiM}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Ag^+ et Cs^+) dont sa déshydratation, comme sa calcination, conduit au polyphosphate mixte $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$ demeurant stable depuis sa température de formation à 300°C jusqu'à sa température de fusion

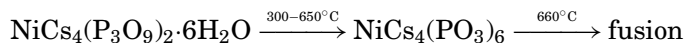
à 660°C . Il se distingue des composés au nickel étudiés, à ce jour, conduisant, soit au polyphosphate $\text{NiM}_4^{\text{I}}(\text{PO}_3)_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{Ag}^+$), soit au cyclotriphosphate anhydre $\text{NiM}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+$), comme phase intermédiaire, qui se décompose, par élévation de température, en un mélange de polyphosphates à chaînes infinies dont un composé mixte, de cations M^{II} et M^{I} , et l'autre de cation M^{I} . Ce comportement original et différent, aussi, de celui des cyclotriphosphates dihydratés isotypes $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁴ et $\text{MnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,²⁵ cristallisant dans le système triclinique et tétrahydratés isotypes $\text{MnNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁶ et $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,²⁷ cristallisant dans le système monoclinique. La déshydratation de ces trois premiers sels, $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, conduit au cyclotriphosphate anhydre correspondant $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$, dont $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ²⁸ et $\text{MnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ²⁸ sont hexagonaux de structure $\text{MgTl}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ et $\text{MnNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ²⁹ de symétrie monoclinique, qui demeure stable jusqu'à son point de fusion. Parmi, tous les composés $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, seuls sont $\text{MnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont l'élimination de l'eau s'effectue sans passage par un état amorphe.

CONCLUSION

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphosphates $\text{NiM}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et concerne une contribution à la caractérisation de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de structure non déterminée. Le comportement thermique de ce sel a été étudié, entre 25 et 700°C , par ATG-ATD, RX et IR. Il a permis l'identification et la caractérisation de la phase initiale et la phase finale de sa déshydratation et sa calcination. Le six molécules d'eau de $\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, probablement de constitution, ne partent qu'après désorganisation de sa structure cristalline, en deux ou trois étapes cinétiques, selon la vitesse de chauffe. Mais dans tous les cas, la première étape concerne le départ de trois molécules d'eau qui sont, au moins, de deux types O(W1) et O(W2) quittant le solide successivement avec des énergies d'activation apparentes respectivement de 56.08 kJ/mol et 75.59 kJ/mol. Après élimination totale de l'eau lors de la seconde étape, pour la plus faible vitesse de chauffe ($v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$), ou avant élimination de la dernière molécule d'eau résiduelle, pour toutes les autres vitesses ($v = 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$) il y a réorganisation structurale conduisant à la cristallisation du polyphosphate à chaînes infinies $\text{NiCs}_4(\text{PO}_3)_6$. Ce sel est une nouvelle phase qui a été caractérisée cristallographiquement. Il demeure stable depuis

sa température de formation à 300°C jusqu'à son point de fusion à 660°C.

Les résultats obtenus, à l'aide des techniques utilisées, peuvent être résumé par le schéma récapitulatif suivant:



$\text{NiCs}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a manifesté un comportement thermique différent des composés $\text{NiM}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+$ et Rb^+) et celui de tous les cyclotriphosphates $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ étudiés à ce jour.

Enfin, nous avons examiné et interprété le spectre IR du sel étudié sur la base, de nos résultats de calcul des fréquences IR du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de haute symétrie D_{3h} , des résultats des substitutions isotopiques successives des atomes équivalents (3P, 3Oi et 6Oe) du cycle $\text{P}_3\text{Oi}_3\text{Oe}_6$.

REFERENCES

- [1] A. Jouini and M. Dabbabi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **301**, 1347 (1985).
- [2] K. Sbai, A. Atibi, A. Charaf, M. Radid, and A. Jouini, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **26**, 45 (2001).
- [3] A. Abouimrane, Thèse de Doctorat, Université Hassan II-Mohammédia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc (2000).
- [4] K. Sbai, A. Atibi, A. Kenz, El. M. Tace, and M. Tridane, *Phosphorus Res. Bull.*, **16**, 107 (2003).
- [5] K. Sbai, S. Belaaouad, A. Kenz, El. M. Tace, and M. Tridane, *Powder Diffraction*, **19**, 1 (2004).
- [6] K. Sbai, A. Atibi, S. Belaaouad, and M. Moutaabbid, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 2345 (2002).
- [7] K. Sbai, A. Atibi, K. El Kababi, and S. Belaaouad, *Powder Diffraction*, **17**, 19 (2002).
- [8] K. Sbai, A. Abouimrane, K. El Kababi, and S. Vilminot, *J. Therm. Anal. Cal.*, **68**, 109 (2002).
- [9] P. A. Kollman and L. C. Aller, *Chem. Rev.*, **72**, 283 (1972).
- [10] K. Sbai, Thèse d'Etat. Dijon, France (1984).
- [11] P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai, and M. H. Simonot-Grange, *Spectrochim. Acta*, **43A**, 337 (1987).
- [12] K. Sbai and S. Belaaouad, *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 981 (2003).
- [13] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
- [14] M. H. Simonot-Grange, *J. Solid State Chem.*, **46**, 76 (1983).
- [15] D. Louër and M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271 (1972).
- [16] D. Louër and R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542 (1982).
- [17] M. Evain, U-FIT: A Cell Parameter Refinement Program, I. M. N. Nantes, France (1992).
- [18] R. Masse and M. T. Averbuch-Pouchot, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 13 (1977).
- [19] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *Acta Cryst.*, **C42**, 928 (1986).
- [20] M. Laügt and I. Tordjman, *Acta Cryst.*, **B30**, 1100 (1974).
- [21] A. Abouimrane, K. Sbai, K. El Kababi, A. Lahmidi, A. Atibi, and S. Vilminot, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 605 (2002).

- [22] K. Sbai, A. Atibi, A. Abouimrane, M. Hliwa, and A. Lahmidi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 909 (2002).
- [23] K. Sbai, K. EL Kababi, and M. Hliwa, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 957 (2002).
- [24] S. Belaouad, Doctorat d'Etat, Université Hassan II-Mohammédia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc (2002).
- [25] M. Moutaabbid, Doctorat d'Etat, Université Hassan II-Mohammédia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca. Maroc (2005).
- [26] K. Sbai, S. Belaouad, and K. Brouzi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 1085 (2002).
- [27] K. El Kababi, Thèse de Doctorat, Université Hassan II-Mohammédia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc (2000).
- [28] M. Tridane, S. Belaouad, and K. Sbai, *Solid State Sci.*, **2**, 701 (2000).
- [29] S. Belaouad and K. Sbai, *Powder Diffraction*, **17**, 23 (2002).