

ETUDE A 25°C DU DIAGRAMME DE SOLUBILITE CONSTITUE A PARTIR DES IONS K^+ , Ca^{2+} , H^+ / SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , H_2O

Mme N. Guerfel¹ et Mr. M. Dogguy²

¹Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis

²Institut National de la Recherche Scientifique et Technique, Bordj Cédria,
BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie

(Reçu le 1 Février 1995)

Abstract

The aim of the study was to investigate the solubility properties of the phosphogypsum a side-product of phosphor industry. Phase diagrams of potassium, calcium, hydrogen phosphates, sulphates and water are presented in order to determine equilibrium of solubility. Solid phases were investigated by X-ray diffraction, IR spectrometry and thermal analysis (DTG-DTA).

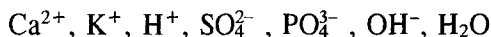
Keywords: equilibrium of solubility, phosphogypsum, thermal analysis, X-ray diffraction

Introduction

Le phosphogypse est un sous-produit important de l'industrie phosphatière. Il est généralement non utilisé, sinon rejeté, et constitue une source redoutable de pollution.

C'est dans le but d'une valorisation possible de ce produit que ce travail est entrepris. Il s'agit d'étudier l'influence de certains éléments majeurs : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} existant dans les saumures tunisiennes, sur la transformation et la décomposition du phosphogypse.

Nous nous limitons, au cours de cette étude, à l'élément K^+ . Une approche possible et rationnelle du problème nécessite donc une étude du quinaire :



Etude expérimentale

Représentation graphique

Le système étudié est une coupe du système quinaire déjà cité.

Nous adoptons le même mode de représentation utilisé par Cohen-Adad *et al.* [1]. Nous en rappelons la description :

Il s'agit d'un complexe quadridimensionnel dont un sommet est l'eau et la base un biprisme de l'espace à trois dimensions (figure 1) dont les sommets correspondent aux sels de base, aux acides et aux hydroxydes. Les deux prismes accolés suivant une face carrée : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , K_2SO_4 , K_3PO_4 , représentative des sels de base, correspondent aux mélanges préparés à partir des sels et des acides ou hydroxydes. Lorsqu'un sel basique ou acide se manifeste, le point représentatif de la phase solide est situé hors du plan de la coupe, et la règle du levier généralisé indique qu'il en est, de même pour la solution saturée. La figure 2 montre les positions relatives du solide S, situé sur la ligne IJ, du mélange M, dans le plan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , K_2SO_4 , K_3PO_4 et du liquide L en arrière de ce plan.

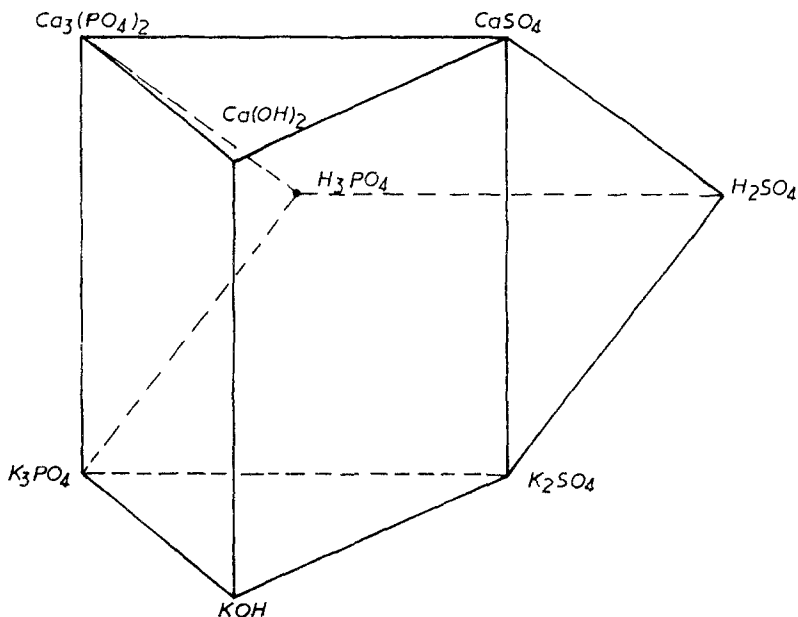


Fig. 1 Repère représentatif du système quinaire constitué à partir des ions : K^+ , Ca^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , et H_2O

Expression de la composition

Les compositions du mélange étudié sont exprimées en coordonnées de Janecke [2] dont les expressions sont :

$$X = \frac{3[\text{PO}_4^{3-}]}{D_1} 100, \quad Y = \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{D_1} 100, \quad Z = \frac{n\text{H}_2\text{O}}{D_1} 100 \quad (\text{forme 1}), \quad \text{ou}$$

$$X = \frac{2[\text{HPO}_4^{2-}]}{D_2} 100, Y = \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{D_2} 100, Z = \frac{n\text{H}_2\text{O}}{D_2} 100 \quad (\text{forme 2}), \text{ ou}$$

$$X = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{D_3} 100, Y = \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{D_3} 100, Z = \frac{n\text{H}_2\text{O}}{D_3} 100 \quad (\text{forme 3})$$

D_1, D_2 et D_3 expriment la neutralité électrique des produits de départ, sous les trois formes suivantes.

$$D_1 = [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$D_2 = [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$D_3 = [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Chacune de ces relations ne tient pas compte des phénomènes d'hydrolyse susceptibles d'intervenir dans le système.

Produits utilisés

Les matières premières utilisées des produits Merck RP disponibles dans le commerce sont : $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

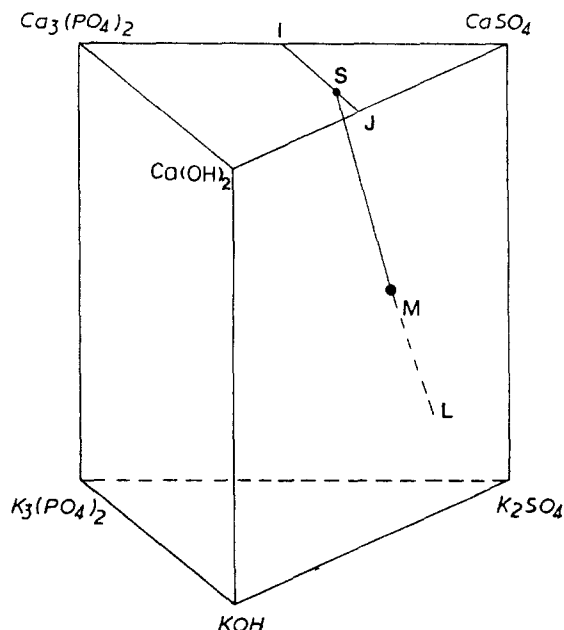
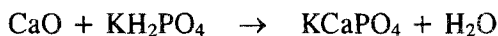


Fig. 2 Représentation d'une droite d'un ensemble M situé hors de la coupe : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4$

Le composé CaKPO_4 a été élaboré suivant la réaction :



par chauffage à 900°C pendant 5 heures avec plusieurs broyages d'homogénéisation.

Méthodes analytiques

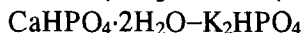
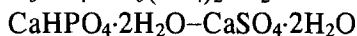
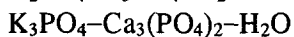
- Les ions K^+ sont dosés par spectrophotométrie d'émission de flamme.
- La teneur en calcium est déterminée par complexométrie à l'EDTA suivant la méthode de Ince et Forster [3] ainsi que par spectrophotométrie d'émission de flamme.
- L'ion phosphate a été dosé par spectrophotométrie après complexation par le réactif vanado-molybdique [4].
- La teneur en ions SO_4^{2-} est déterminée par gravimétrie suivant la méthode décrite par Marraha qui tient compte de la présence des ions phosphates [5].
- La teneur de la solution en eau est déterminée par différence à partir de la relation de conservation de masse.
- Les phases solides présentes dans le système étudié sont identifiées par leurs spectres de diffraction X et par spectrographie IR ainsi que par ATD-ATG couplées.

Tous les diagrammes ont été établis par la méthode des ensembles de Chretien [6] et la méthode des restes de Schreinemaker [7].

Cette démarche permet une meilleure définition des nappes de liquidus et essentiellement de déterminer la nature des solides en équilibre dans les différents domaines du diagramme.

Etude bibliographique

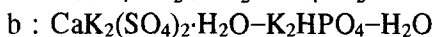
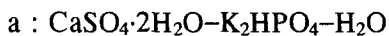
La coupe étudiée comporte quatre ternaires limites



Tous ces diagrammes ont fait l'objet d'études antérieures [8-12].

Résultats

Les différentes sections isopléthiques étudiées sont les suivantes :



- c : Coupe à $Y = 5\%$
- d : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
- e : $\text{CaSO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
- f : $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CaKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Les sections a, b, c d'une part et e, f d'autre part correspondent respectivement aux coupes situées dans le quasi-quaternaire (S_1) et (S_2).

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ (figure 3) et
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$ (figure 4)

alors que la coupe d est une coupe située dans le quasi-quaternaire (S_3)

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ (figure 4)

Coupe a : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Elle correspond à la diagonale d'équation $X + Y = 100$ du quasi-quaternaire S_1 . Les mélanges sont préparés à partir de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de solutions titrées de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ d'après la forme 2.

Ceci nous a permis d'avoir des ensembles à différentes côtes en eau. Nous avons pu ainsi délimiter les différents domaines à deux ou trois phases.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Suivant la composition du mélange de départ, les phases solides observées sont :

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Il semble donc que pour les côtes en eau étudiées, cette section se comporte comme une coupe du quasi-quaternaire étudié.

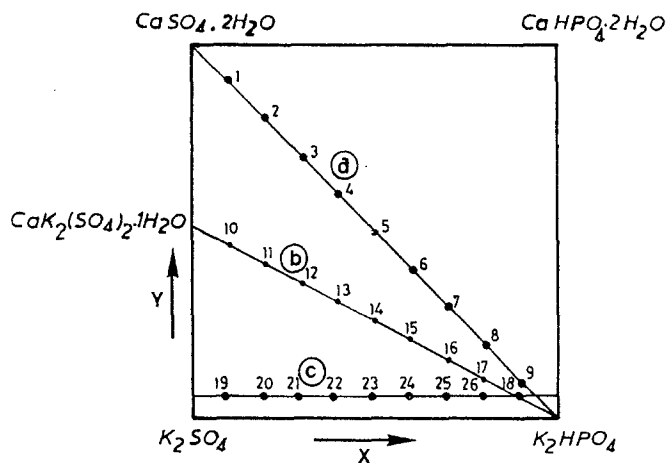


Fig. 3 Sections isopléthiques étudiées dans le quasi-quaternaire (S_1)
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$

Tableau 1 Coupe a : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	10	90	5500	17	19	5900	A
2	20	80	5300	25	20	5800	A + E
3	30	70	5500	40	25	5700	A + E
4	40	60	5400	46	29	5600	A + E
5	50	50	4900	50	30	5100	A + B + E
6	60	40	2900	60	28	3000	B + E
7	70	30	1100	63	19	1250	B + E
8	80	20	950	78	6.5	980	B + D
9	90	10	950	85	6	980	B + C

A = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; B = $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; C = $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; D = K_2SO_4 ;
E = $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nous avons défini grâce aux compositions de solutions saturées, les lignes monovariantes.

Coupe b : $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Elle correspond à la coupe d'équation $Y/2 + X = 100$ de S_1 (forme 2).

Elle s'appuie sur les composés $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et H_2O .

Les ensembles sont préparés à partir de $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des solutions de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus et les phases observées.

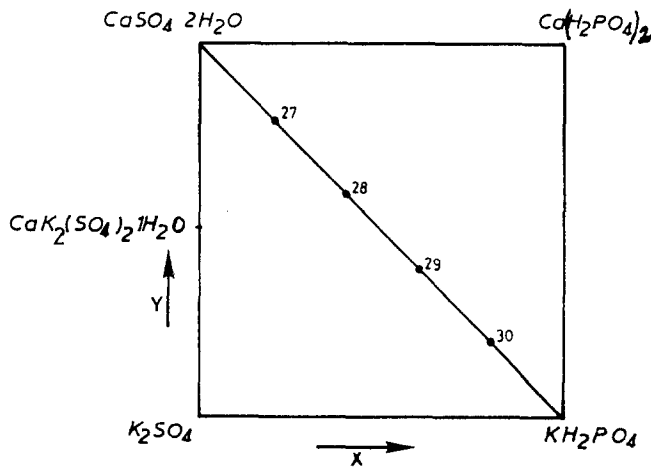


Fig. 4 Section isopléthique étudiée dans le quasi-quaternaire (S_3)

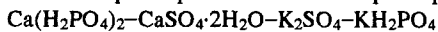


Tableau 2 Coupe b : $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
10	10	45	6000	23	20	5950	A + E
11	20	40	5800	30	21	5790	A + E
12	30	35	5300	38	23	5750	A + E
13	40	30	5200	42	25	5200	A + E
14	50	25	1850	65	15	1930	B + E
15	60	20	1850	65	15	1930	B + E
16	70	15	900	76	6.5	1000	B + D
17	80	10	900	80	6.5	1000	B + D

A = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; B = $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; D = K_2SO_4 ; E = $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tableau 3 Coupe c : Y = 5

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
19	10	5	3000	20	7	3300	D + E
20	20	5	2900	37	6.9	3200	D + E
21	30	5	2850	40	6.9	3050	D + E
22	40	5	2600	50	6.8	2890	D + E
23	50	5	2500	67	6.7	2775	D + E
24	60	5	1200	76	6.5	1930	D + B
25	70	5	960	80	6.5	1000	D + B
26	80	5	950	83	6	975	D + C
28	90	5	950	88	6	980	B + C

B = $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; C = $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; D = K_2SO_4 ; E = $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Coupe c : f Y = 5%

Cette coupe est parallèle au ternaire : $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Elle s'appuie sur des phases à solubilité relativement élevée. La cinétique est plutôt rapide. L'étude de cette coupe a été réalisée pour mieux situer les points invariants et mieux délimiter les nappes liquidus.

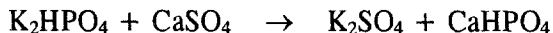
Les différents domaines traversés par cette coupe sont :

- $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{liq}$
- $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{liq}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{liq}$
- $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{liq}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{liq}$

Les résultats sont consignés dans le tableau 3 (forme 2).

Les trois coupes décrites ci-dessus montrent que l'ensemble des phases observées appartient au diagramme : K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2O

Ceci permet de les décrire comme des coupes isopléthiques d'un quaternaire réciproque caractérisé par la relation de double décomposition.



Elles permettent d'obtenir le tracé de la projection orthogonale des lignes monovariantes quaternaires sur le plan de base et la localisation des points invariants quaternaires (figure 5).

Le tableau 4 donne les compositions et les coordonnées des points invariants.

Coupe d : $CaSO_4 \cdot 2H_2O - KH_2PO_4 - H_2O$

Les ensembles ont été préparés à partir de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ et de solutions de $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (forme 3).

Les spectres IR révèlent la présence de toutes les bandes relatives à $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ainsi que la bande à 885 cm^{-1} correspondante à l'ion HPO_4^{2-} , ceci

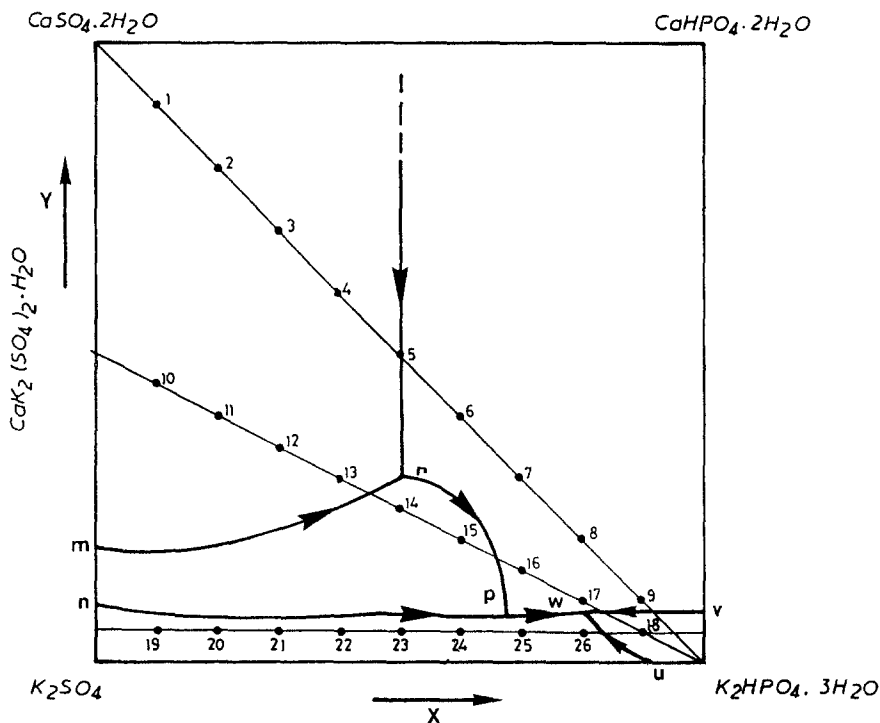


Fig. 5 Tracé de la projection orthogonale des lignes monovariantes quaternaires sur le plan de base

Tableau 4

Points invariants	X	Y	Z	Phases Solides
w	80	7.5	980	B + C + D
q	67.5	7.5	1000	B + D + E
p	50	30	1900	A + B + E

A = CaSO₄·2H₂O ; B = CaHPO₄·2H₂O ; C = K₂HPO₄·3H₂O ; D = K₂SO₄ ;
E = CaK₂(SO₄)₂·H₂O

prouve que certains ions SO₄²⁻ ont été substitués par des ions HPO₄²⁻. Les spectres RX correspondent exclusivement à celui de CaSO₄·2H₂O. En fait, il s'agit bien d'une solution solide ayant fait l'objet de nombreux travaux, le taux de substitution ne dépasse pas 2%. Elle correspond au phosphogypse sous produit important de l'industrie phosphatière : Ca(SO₄)_{1-x}(HPO₄)_x·2H₂O (x < 0.02).

Par ailleurs, pour les ensembles à côte d'eau élevée, leurs spectres correspondent aux phases CaHPO₄·2H₂O et K₂HPO₄·3H₂O.

Par contre, l'examen des spectres IR fait apparaître en plus la présence de la bande à 845 cm⁻¹ relative aux ions SO₄²⁻ substituant les ions HPO₄²⁻.

Les spectres RX de certains ensembles révèlent la présence exclusive de CaHPO₄·2H₂O. Il s'agit en fait de la solution solide :Ca(HPO₄)_{1-x}(SO₄)_x·2H₂O (x < 0.02)

Les résultats sont consignés dans le tableau 5

L'ensemble de ces coupes, a, b, c, d permet la description du quinaire : "côté acide".

Tableau 5 Coupe d : CaSO₄·2H₂O–KH₂PO₄–H₂O

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
27	20	80	3200	20	70	3300	F
28	40	60	3000	69	40	3050	F
29	60	40	950	79	6.5	1000	G
30	80	20	950	81	6	1000	G

F : Ca(SO₄)_{1-x}(HPO₄)_x·2H₂O ; G : Ca(HPO₄)_{1-x}(SO₄)_x·2H₂O

Coupe e : CaSO₄–K₃PO₄–H₂O

Il s'agit de la diagonale Y + X = 100 du quasi-quaternaire S₃ (figure 6) :



Les ensembles sont préparés à partir de CaSO₄·2H₂O et de solutions de K₃PO₄·7H₂O (forme 1).

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6 Coupe e : $\text{CaSO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
31	20	80	600	0	80.4	625	H
32	40	60	800	0	61	820	H
33	60	40	700	38	0	730	H + D
34	80	20	700	65	0	700	H + D + AP

D : K_2SO_4 ; H : $\text{KCaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; AP : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

On remarque la présence de l'hydroxyapatite (ensemble 34). Les phases $\text{KCaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apparaissent dans les mélanges riches en $\text{K}_3\text{PO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Pour des côtes en eau relativement élevées, ces mêmes mélanges font apparaître la phase apatitique. En effet, l'hydrolyse basique des phases $\text{KCaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, conduit à l'hydroxyapatite [8]. Il s'en suit alors que les lignes de conjugaison ne sont pas situées dans le diagramme. Par conséquent, les droites d'ensemble relatives aux mélanges, ont pour restes les composés $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

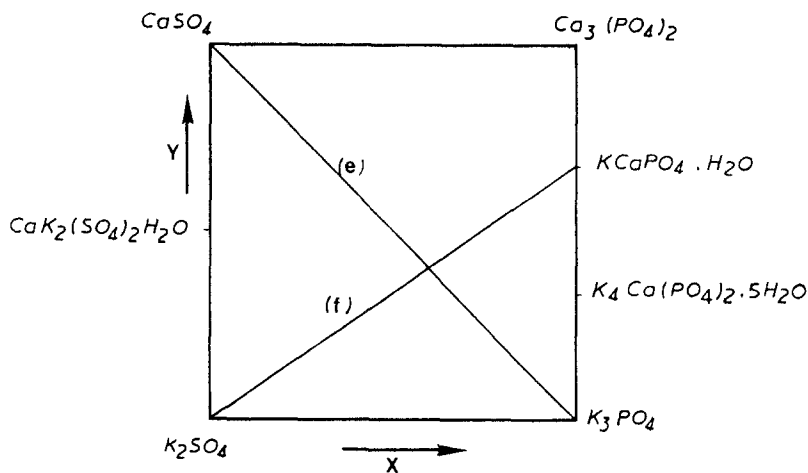


Fig. 6 Section isopléthique étudiée dans le quasi-quaternaire (S_2)
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$

Coupe f : $\text{KCaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Il s'agit de la coupe $Y = X/2$ du quasi-quaternaire. Les mélanges sont préparés à partir de $\text{KCaPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et de solutions de K_2SO_4 (forme 1).

Les phases apparaissant dans cette coupe sont :

$\text{CaKPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ et K_2SO_4 .

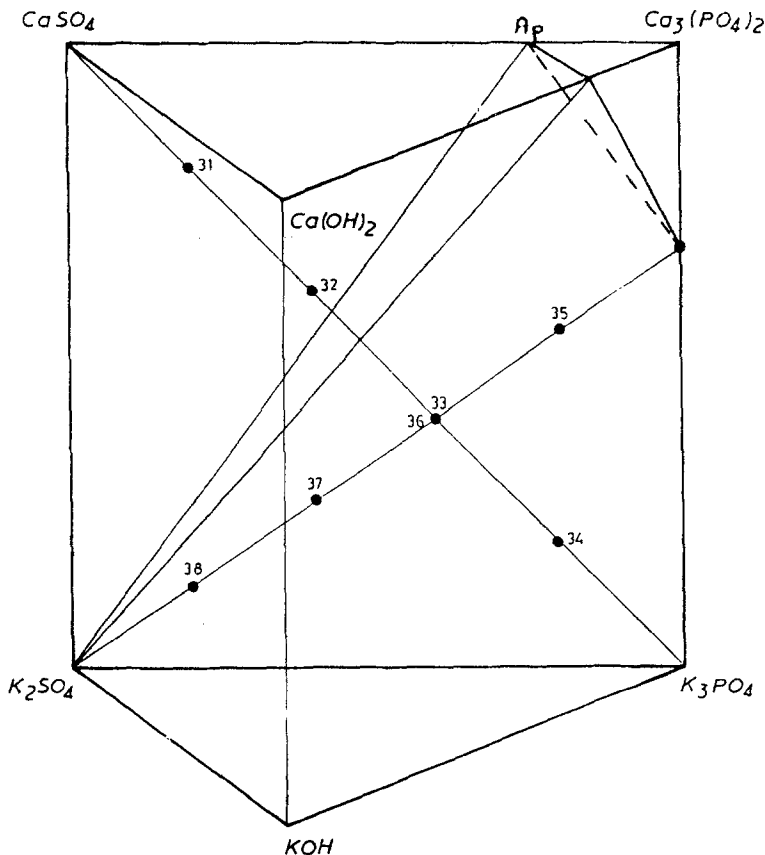


Fig. 7 Tracé du "côté basique" du système étudié – points mélanges

Tableau 7 Coupe f : $\text{KCaPO}_4\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$

No	Ensemble			Solution saturées			Phases Solides
	X	Y	Z	X	Y	Z	
35	80	40	1020	66.85	0	1050	H + AP
36	60	30	1000	42.80	0	950	H + AP
37	20	10	1000	24.85	0	970	H

H : $\text{KCaPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; AP : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Le tableau 7 donne le résultat de l'analyse. Comme précédemment, on remarque la présence de l'hydroxyapatite (ensemble 35), ce qui prouve que les lignes de conjugaison ne sont pas situées dans le plan du quasi-quaternaire. La figure (7) montre les dispositions relatives des points mélanges.

Ces deux coupes décrivent donc suffisamment le côté basique du quinaire étudié.

Tableau 8 Courbes thermoanalytiques de $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{HPO}_4)_x$

	$T_d / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	315	330
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	320	340
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	310
$\text{Ca}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{HPO}_4)_x$	305	315

T_d : Température du début de la perte en masse

T_f : Température de la fin de la perte en masse

Etude thermique

Une étude thermique a été entreprise pour les phases :

$\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui apparaissent du côté acide dans le quinaire d'une part et les phases correspondantes $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui apparaissent du côté basique d'autre part.

Le tableau 8 rassemble les températures moyennes de déshydratation de ces quatre phases. Ces températures peuvent être un moyen d'identification.

La courbe thermoanalytique correspondante à la phase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ n'accuse aucun changement.

La bande observée IR à 1400 cm^{-1} est dûe probablement à la présence inévitable du carbonate de calcium, formé au cours de la préparation des mélanges, enrobant les grains de l'apatite.

Bibliographie

- 1 R. Rokbani, M. Jaber-Jaziri, M. A. Trabelsi, R. Cohen-Adad et N. Kbir-Arigoib, Bull. Soc. Chim. Fr., 127 (1990) 26.
- 2 E. Janecke, Z. Anorg. Chem., 51 (1906) 132.
- 3 A. D. Ince et W. A. Forster, Analyst, 85 (1960) 608.
- 4 C. E. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, 6^{ème} Ed. Masson, Paris 1974, p. 384.
- 5 M. Marraha, J. C. Heghebaert et G. Bonel, CERA, Inter., 9 (1993) 93.
- 6 A. Chretien, Ann. Chem., 12 (1929) 26.
- 7 Schreinemakers, Fah, J. Phys. Chem., 11 (1893) 76.
- 8 R. Rokbani, M. Doggy, N. Kbir-Arigoib, NCR Acad. Sc. (Paris), 299, Série II, 1984, p. 417.
- 9 R. Flatt, G. Brunnisholz et J. Bourgeois, Helv. Chem. Acta, 39 (1956) 841.
- 10 N. Bourguiba et T. Jouini, à paraître
- 11 A. G. Bergaman et P. G. Rustamov, Zhur. Neorg. Khim., 3 (1958) 2192.
- 12 N. Guerfel, Thèse 3^{ème} cycle, Tunis 1980.