

ENTHALPIE DE FORMATION ET DE MELANGE DE PHOSPHOAPATITES CALCO-CADMIEES CHLOREES

*A. Ben Cherifa et M. Jemal**

Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 15, Mai 2001; corrigé le 6, Février 2002)

Abstract

Calcium–cadmium chlorapatites solid solutions with the general formula $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $1 \leq x \leq 10$, were prepared by solid state reaction and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and chemical analysis. Using an isoperibol calorimeter, their enthalpies of solution in 9 mass% nitric acid were measured. In order to determine the enthalpies of formation and enthalpies of mixing, thermochemical cycles were proposed and complementary experiences were performed. The results obtained show a decrease of the enthalpy of formation with the amount of cadmium introduced in the lattice. The variation of mixing enthalpy vs. $x = \text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Ca})$ shows a maximum at about $x = 0,4$. This could be explained by the existence of two cationic sites in the phosphoapatite structure.

Keywords: calcium–cadmium chlorapatite, enthalpy of formation, enthalpy of mixing

Introduction

Les phosphoapatites calciques de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$, constituent la partie essentielle des phosphates naturels. Ils cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace P63/m. Dans cette structure, les cations occupent deux sites non équivalents. Les sites M(I) au nombre de quatre s'alignent en colonnes le long de la direction 'c' et les sites M(II) sont organisés en triangles équilatéraux centrés sur l'axe sénaire à $z = 0,25$ et $z = 0,75$. La structure apatitique offre plusieurs possibilités de substitution totale ou partielle aussi bien des cations que des anions. Parmi les cations, on peut citer le cadmium, élément particulièrement toxique, qui peut interférer dans le métabolisme de certains éléments présents à l'état de traces dans l'organisme, tels que le cuivre, le cobalt et le zinc [1]. Lorsque les doses en cadmium sont très fortes, il apparaît soit des troubles osseux associés à des lésions rénales, dénommés Ita-Ita [2], soit des déformations osseuses proches de l'ostéoporose [3]. La connaissance de certaines grandeurs thermodynamiques de phosphoapatites substituées au cadmium est indispensable pour

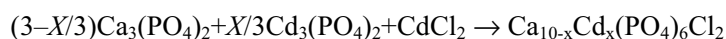
* Présenté aux 32èmes J.C.A.T, 12-14 Mai, 2001, Hammamet, Tunisie.

étudier leur stabilité. Dans ce cadre, une série de solutions solides d'apatites calco-cadmiées chlorées de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $1 \leq x \leq 10$, a été synthétisée, puis soumise à une étude thermochimique en vue de déterminer les enthalpies de formation et de mélange à l'état solide.

Synthèse et caractérisation

Synthèse

Les produits phosphatés soumis à l'étude ont été préparés par réaction à l'état solide entre le phosphate tricalcique (TriCa), le phosphate tricalcique (TriCd) et le chlorure de cadmium. En faisant varier le rapport TriCd/TriCa dans le mélange réactionnel, on peut synthétiser des apatites contenant de 1 à 10 atomes de cadmium par maille. Cette synthèse peut être schématisée par la réaction suivante :



avec $X=(x-1)$.

Le mélange des réactifs est préalablement broyé dans un excès d'acétone puis séché à l'étuve à 70°C. Il est ensuite introduit dans un tube scellé sous vide pour éliminer les traces d'eau et éviter la formation de chlorapatites partiellement hydroxylées. Après calcination à 550°C pendant 72 h entrecoupée de broyages dans l'acétone, il conduit à la chlorapatite calco-cadmiée.

Caractérisation

Le contrôle de la pureté des produits étudiés a été réalisé par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyse chimique des éléments.

L'analyse aux rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre à compteur courbe couplé à un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Les diagrammes des rayons X présentent des raies très fines, indiquant que ces produits sont bien cristallisés. L'indexation des raies dans le système hexagonal nous a permis de confirmer que ces solutions solides sont monophasées et ceci quel que soit le rapport Cd/(Ca+Cd) dans le mélange réactionnel. La détermination des paramètres cristallographiques a montré que le paramètre c diminue au fur et à mesure que l'apatite s'enrichit en cadmium, ceci peut être expliqué par la diminution du rayon ionique en passant de Ca^{2+} ($r=0,99 \text{ \AA}$) à Cd^{2+} ($r=0,97 \text{ \AA}$). Par contre le paramètre a reste pratiquement constant, la diminution de ce paramètre provoquée par l'introduction du cadmium est compensée par une augmentation due à un déplacement de la position des ions chlorure dans l'apatite cadmiée. En effet ce dernier est décalé par rapport aux plans formés par les triangles du M(II) pour l'apatite calcique, alors qu'il se place au centre de ces triangles dans le cas de l'apatite au cadmium [4].

Les spectres infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin Elmer 7700 FTIR entre 4000 et 400 cm^{-1} . Ces spectres sont caractéristiques des apatites en général. On note l'absence des bandes attribuables aux groupements

caractéristiques des constituants du mélange réactionnel, en particulier le dédoublement aux alentours de $960\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ attribuables aux ions PO_4^{3-} dans les phosphates trimétalliques. L'absence d'un dédoublement entre $3560\text{--}3498\text{ cm}^{-1}$ [5] prouve que ces apatites sont exemptes d'ions hydroxydes.

La teneur en calcium et cadmium a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer 5000 dont la précision absolue est de l'ordre de 0,02. Le phosphore a été dosé par colorimétrie selon la méthode de Gee-Deitz [6]. Le taux de chlorure a été déterminé par chromatographie ionique. Dans le tableau 1 nous avons regroupé les résultats de l'analyse chimique.

Tableau 1 Résultats des analyses chimiques des éléments et formules proposées pour les chlorapatites calco-cadmées

(Ca+Cd)/P expérimental	Pourcentage massique de $\text{Cl}^-/\%$		Formule
	théorique	expérimental	
1,662	6,37	6,25	$\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,664	5,99	5,95	$\text{Ca}_8\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,652	5,64	5,57	$\text{Ca}_7\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,668	5,34	5,32	$\text{Ca}_6\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,654	5,07	5,03	$\text{Ca}_5\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,657	4,82	4,77	$\text{Ca}_4\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,662	4,59	4,54	$\text{Ca}_3\text{Cd}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,654	4,39	4,29	$\text{Ca}_2\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,652	4,20	4,15	$\text{CaCd}_9(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
1,664	4,03	3,98	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

Etude calorimétrique

Dispositif calorimétrique

Le dispositif utilisé est un calorimètre isopéribolique qui a été décrit dans des travaux antérieurs [7]. L'élément sensible est une thermistance de $2002\ \Omega$ à 25°C , qui constitue l'une des quatre branches d'un pont de Wheatstone. La cellule calorimétrique est un vase de Dewar de capacité de 500 cm^3 . Le solide à dissoudre ou le liquide à diluer est introduit dans une boule à parois très fines, qui plonge dans la solution acide. Le déclenchement de la réaction de dissolution ou de dilution est réalisé par cassage de la boule par une baguette en verre. Le signal calorimétrique entraîne le déséquilibre du pont, et le courant délivré est amplifié par un multimètre Keithley, muni d'une sortie analogique reliée à un enregistreur potentiométrique. La courbe thermoanalytique ainsi obtenue permet de visualiser le déroulement de l'expérience. L'étalonnage est effectué par effet Joule. Nous

avons procédé systématiquement à 2 étalonnages au moins, effectués avant et après chaque dissolution. La constante d'étalonnage est voisine de 0,3 J par mm de papier enregistreur. Le dispositif a été testé par la réaction du trihydroxyméthylaminométhane ou 'THAM' dans HCl 0,1 mol kg⁻¹. Pour cela, on dissout progressivement des quantités variables de 'THAM' dans 350 cm³ de solution acide. Le traitement statistique des résultats par la méthode des moindres carrés pondérée [8], a permis de choisir la forme proportionnelle simple pour l'enthalpie de dissolution mesurée, soit $\Delta_{\text{sol}}H^0 = Am$; où m est la masse de l'échantillon et A la constante de proportionnalité donnée par la relation:

$$A = \frac{\sum \omega_i \Delta H_i m_i}{\sum \omega_i m_i^2}$$

Dans cette relation ω_i représente le poids statistique correspondant à l'observation 'i'. Il est donné par la relation $\omega_i = 1/\sigma_i^2$, où σ_i est l'écart type correspondant. σ_i est proportionnel à l'erreur, et le facteur de proportionnalité n'est autre que l'inverse du facteur de Student. Pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions et un même intervalle de confiance, ce facteur de proportionnalité est le même pour tous les points. Il est donc possible de remplacer dans l'expression de A , σ_i par l'erreur correspondante. Cette dernière est calculée en considérant l'écart le plus élevée entre les coefficients d'étalonnage. L'enthalpie calculée par cette méthode pour la dissolution du 'THAM' dans HCl est de $(-29,68 \pm 0,08)$ kJ mol⁻¹; valeur en très bon accord avec celles trouvées par Hill *et al.* [9] $(-29,765 \pm 0,004)$ kJ mol⁻¹ et Vanderzee *et al.* [10] $(-29,773 \pm 0,008)$ kJ mol⁻¹.

Mesure des enthalpies de dissolution

Les mesures des enthalpies de dissolution des apatites étudiées dans l'acide nitrique à 9% en masse (HNO₃; 35,35H₂O), ont été réalisées de la même manière que pour le 'THAM'. Dans le même volume d'acide 350 cm³, on dissout des quantités variables du produit étudié. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

Détermination des enthalpies de formation

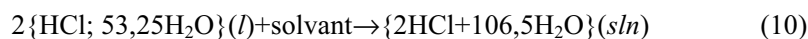
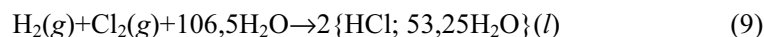
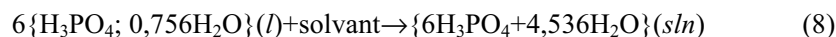
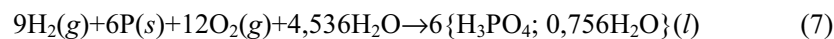
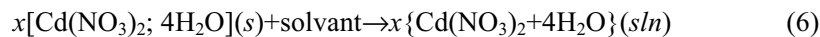
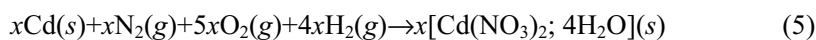
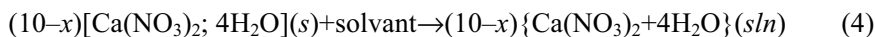
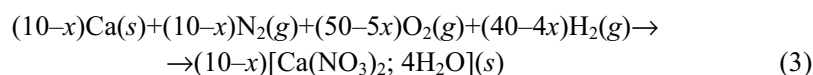
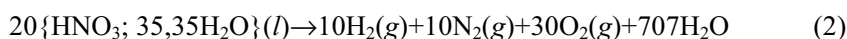
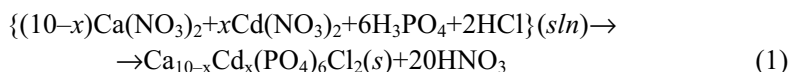
La mesure directe des enthalpies de formation de ces solutions solides n'est pas réalisable. Par contre il est possible d'accéder à cette grandeur par l'intermédiaire d'un cycle thermochimique. Pour ce faire, nous proposons une succession d'étapes dont la 'somme' correspond à la réaction de formation du produit étudié.

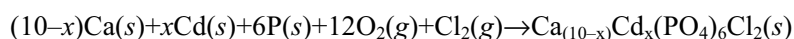
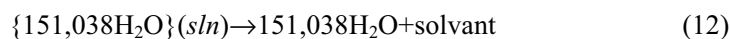
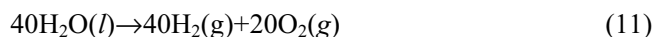
Tableau 2 Enthalpies de dissolution de phosphoapatites calco-cadmiées dans (HNO₃; 35,35H₂O)

<i>m/g</i>	$-\Delta_{\text{sol}}H/\text{J}$	<i>m/g</i>	$-\Delta_{\text{sol}}H/\text{J}$
<u>Cd₁₀(PO₄)₆Cl₂</u>		<u>Cd₉Ca(PO₄)₆Cl₂</u>	
0,17660	25,6±0,2	0,05617	9,1±0,2
0,16547	24,6±0,3	0,14205	23,2±0,3
0,26881	39,5±0,7	0,19269	31,2±0,8
0,13891	20,8±0,3	0,10713	17,1±0,4
0,16212	23,9±0,3	0,16212	26,0±0,6
0,06384	9,5±0,3	0,22359	35,4±0,9
0,15237	22,0±0,3	0,0747	11,8±0,3
0,22724	33,3±0,6		
0,10677	15,5±0,3		
$\Delta_{\text{sol}}H = -148,5 \pm 0,6 \text{ J g}^{-1}$		$\Delta_{\text{sol}}H = -160,8 \pm 1,3 \text{ J g}^{-1}$	
<u>Cd₈Ca₂(PO₄)₆Cl₂</u>		<u>Cd₇Ca₃(PO₄)₆Cl₂</u>	
0,12721	22,5±0,8	0,10389	20,0±0,3
0,13673	23,9±0,4	0,13939	26,5±0,9
0,21873	38,7±0,9	0,15472	29,9±0,9
0,10092	17,9±0,4	0,20092	38,8±0,7
0,14912	26,1±0,7	0,17766	34,1±0,9
0,17219	30,0±0,6	0,09199	17,6±0,2
0,19472	34,7±0,5	0,04652	8,9±0,3
0,06652	11,7±0,4	0,11517	22,0±0,3
		0,19297	37,0±0,6
$\Delta_{\text{sol}}H = -175,7 \pm 1,4 \text{ J g}^{-1}$		$\Delta_{\text{sol}}H = -191,4 \pm 1,9 \text{ J g}^{-1}$	
<u>Cd₆Ca₄(PO₄)₆Cl₂</u>		<u>Cd₅Ca₅(PO₄)₆Cl₂</u>	
0,08559	17,6±0,5	0,08273	18,6±0,5
0,17996	37,5±0,5	0,14922	33,1±0,6
0,10456	21,3±0,2	0,09955	22,0±0,4
0,04390	9,1±0,2	0,07095	15,9±0,3
0,07942	16,5±0,3	0,10814	23,7±0,8
0,20737	43,2±0,8	0,15852	35,5±0,8
0,12045	24,7±0,4	0,13072	29,1±0,6
0,15984	33,2±0,5	0,17187	37,9±1,1
$\Delta_{\text{sol}}H = -205,9 \pm 1,4 \text{ J g}^{-1}$		$\Delta_{\text{sol}}H = -221,6 \pm 3,2 \text{ J g}^{-1}$	

Tableau 2 Suite

<i>m/g</i>	$-\Delta_{\text{sol}}H/\text{J}$	<i>m/g</i>	$-\Delta_{\text{sol}}H/\text{J}$
$\text{Cd}_4\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$		$\text{Cd}_3\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	
0,21911	52,5±0,5	0,13079	33,6±0,5
0,20806	49,3±0,7	0,18184	47,0±1,2
0,09122	22,2±0,3	0,07144	18,2±0,4
0,12560	30,4±0,5	0,09346	24,3±0,7
0,11269	26,8±0,8	0,11717	29,4±0,6
0,17758	43,0±0,9	0,14844	38,2±0,9
0,10246	24,5±0,5	0,10469	26,4±0,7
$\Delta_{\text{sol}}H = -242,6 \pm 2,3 \text{ J g}^{-1}$		$\Delta_{\text{sol}}H = -256,1 \pm 2,2 \text{ J g}^{-1}$	
$\text{Cd}_2\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$		$\text{CdCa}_9(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	
0,11123	29,9±1,0	0,14386	41,2±1,1
0,13385	36,0±0,5	0,09201	26,8±0,6
0,15802	41,9±0,8	0,06413	18,5±0,5
0,09993	27,5±0,6	0,12352	34,9±1,0
0,12143	32,0±0,9	0,22151	63,0±1,3
0,20646	56,5±1,1	0,10764	30,3±0,7
0,14266	38,5±0,7		
0,5385	14,3±0,2		
$\Delta_{\text{sol}}H = -268,7 \pm 1,9 \text{ J g}^{-1}$		$\Delta_{\text{sol}}H = -284,2 \pm 2,5 \text{ J g}^{-1}$	





On peut noter qu'en plus de la réaction de dissolution de la solution solide dans l'acide nitrique, cette succession fait intervenir des réactions de formation d'entités ou de composés connus, étapes (2, 3, 5, 7, 9 et 11), les enthalpies correspondantes ont été tirées de la littérature. Les autres étapes sont des réactions de dissolution et de dilution, leurs enthalpies ont été mesurées avec le même dispositif et dans les mêmes conditions que précédemment. Les valeurs des enthalpies de toutes ces réactions sont consignées dans le tableau 3.

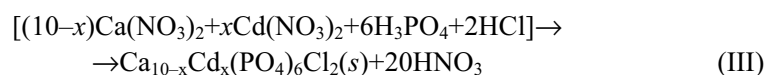
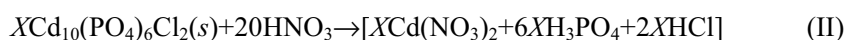
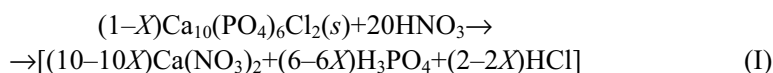
Tableau 3 Enthalpies standards des réactions complémentaires

	$\Delta_{\text{sol}}H^0(298 \text{ K})/$ kJ mol^{-1}	Étape	Ref.	$\Delta_{\text{f}}H^0(298 \text{ K})/$ kJ mol^{-1}	Étape	Ref.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2; 4\text{H}_2\text{O}$	$33,26 \pm 0,16$	(4)	*	-2132,33	(3)	11
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2; 4\text{H}_2\text{O}$	$21,56 \pm 0,26$	(6)	*	-1650	(5)	11
$\text{HCl}; 53,25\text{H}_2\text{O}$	$-0,35 \pm 0,01$	(10)	*	-165,4	(9)	11
$\text{H}_3\text{PO}_4; 0,756\text{H}_2\text{O}$	$-7,87 \pm 0,04$	(8)	*	-1271,85	(7)	11
$\text{HNO}_3; 33,35\text{H}_2\text{O}$	-	-	*	-206,82	(2)	11
H_2O	0	(12)	*	-285,81	(11)	11

* Présent travail

Détermination des enthalpies de mélange

On peut accéder à l'effet thermique provoqué par la substitution du calcium par le cadmium, en déterminant l'enthalpie de mélange à l'état solide des produits limites. Cette grandeur peut être déduite à partir des enthalpies de dissolution dans le même solvant (HNO_3 9% en masse) des produits limites et de celle de la solution solide correspondante. Les schémas réactionnels de dissolution sont les suivants:





avec $X=x/10$.

L'enthalpie molaire de mélange est donnée par la relation:

$$\Delta_m H = \Delta H(\text{I}) + \Delta H(\text{II}) + \Delta H(\text{III})$$

Résultats et discussion

Dans le tableau 4, sont regroupées les valeurs des enthalpies molaires de dissolution, de formation et de mélange des produits étudiés. Les grandeurs relatives à la chlorapatite calcique ont été tirées d'un travail antérieur [12].

Tableau 4 Enthalpies de dissolution, de formation et de mélange des chlorapatites calco-cadmiées

Formule	Masse molaire/ g mol ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H^0(298 \text{ K})/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^0(298 \text{ K})/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_m H^0(298 \text{ K})/$ kJ mol ⁻¹
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1041	-313,4±1,3	-13119	0
Ca ₉ Cd(PO ₄) ₆ Cl ₂	1113	-316,3±2,8	-12645	8,1±4,1
Ca ₈ Cd ₂ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1185	-318,4±2,1	-12172	15,5±3,4
Ca ₇ Cd ₃ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1257	-321,9±2,9	-11698	24,1±4,2
Ca ₆ Cd ₄ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1329	-322,4±3,1	-11227	29,7±4,3
Ca ₅ Cd ₅ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1401	-310,4±3,2	-10768	22,9±4,7
Ca ₄ Cd ₆ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1473	-303,4±2,4	-10304	21,1±3,6
Ca ₃ Cd ₇ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1545	-295,7±2,1	-9841	18,6±3,3
Ca ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1617	-284,1±3,2	-9382	12,4±4,4
CaCd ₉ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1689	-271,9±3,2	-8923	5,1±4,3
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	1761	-261,6±1,1	-8463	0

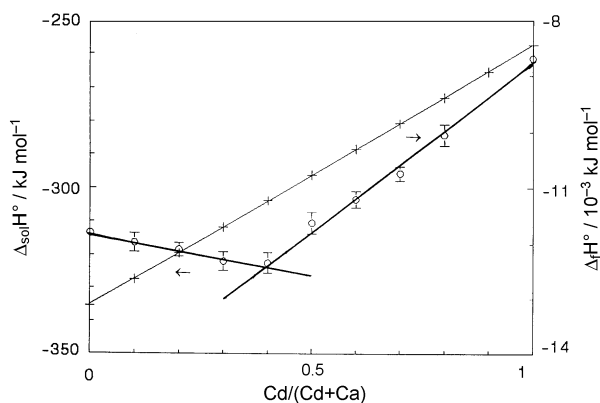


Fig. 1 Variation de l'enthalpie de dissolution (o) et de l'enthalpie de formation (+) des chlorapatites calco-cadmiées en fonction du rapport atomique Cd/(Cd+Ca)

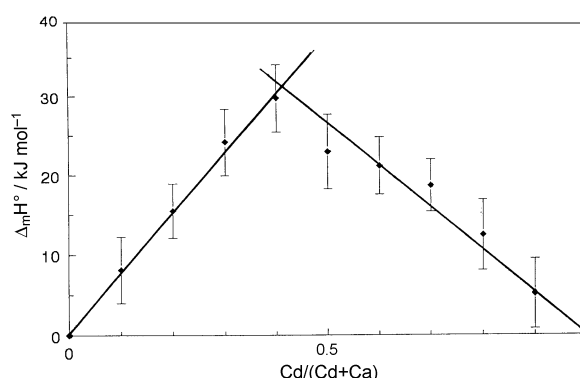


Fig 2 Variation de l'enthalpie de mélange des chlorapatites calco-cadmiées en fonction du rapport atomique Cd/(Cd+Ca)

Les Figures 1 et 2 représentent la variation des enthalpies de formation, de dissolution et de mélange en fonction du rapport atomique Cd/(Cd+Ca). Ces résultats montrent que l'enthalpie de formation augmente au fur et à mesure que l'apatite s'enrichit en cadmium. On peut déduire que l'introduction du cadmium entraîne une déstabilisation de la structure, le même comportement a été observé dans le cas des hydroxy et des fluorapatites calco-cadmiées [13, 14], pour lesquelles l'étude de la décomposition thermique a permis de confirmer ces résultats. En effet pour ces solutions solides, lorsque le taux de cadmium augmente, la température de décomposition diminue [15].

Par ailleurs, les variations de l'enthalpie de dissolution et de l'enthalpie de mélange en fonction de la composition peuvent être représentées par deux segments de droite qui se coupent aux alentours de la valeur 0,4. Ceci est probablement liée à la non équivalence des deux sites cationiques dans la structure apatitique. L'examen de la figure 2 montre que la valeur absolue de la pente de la droite située du côté riche en calcium est plus forte que celle située du côté riche en cadmium. Il semble que l'introduction du cadmium dans l'apatite calcique entraîne des modifications énergétiques plus importantes que celles induites par l'introduction de la même quantité de calcium dans l'apatite cadmiée.

Les apatites calco-cadmiées hydroxylées, ont fait l'objet auparavant d'une étude thermochimique similaire [16], qui a montré que la variation de l'enthalpie de mélange en fonction de la composition est représentée par une parabole dissymétrique, avec un changement d'allure aux alentours de la composition 0,4. Ce résultat a été interprété en se basant sur une étude structurale par la méthode de Rietveld [16], qui a montré que la répartition du cadmium dans les deux sites n'est pas statistique mais se fait avec une légère préférence pour le site II. En procédant par analogie, il est possible de prévoir que la substitution du calcium par le cadmium dans les composés soumis à l'étude se fait préférentiellement dans le site (II) jusqu'à un taux de substitution égal 4. L'étude structurale permettra vraisemblablement de le confirmer.

En conclusion, on peut dire que quelle que soit la nature de l'anion monovalent ($Y=OH$, F ou Cl) la substitution du calcium par le cadmium dans l'apatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6Y_2$ entraîne une diminution de la stabilité. De plus la détermination de certaines grandeurs thermochimiques, en particulier l'enthalpie de mélange permet de penser à une répartition préférentielle du cation substituant le calcium dans l'un des sites cationiques de la structure apatitique.

Références

- 1 J. Brouwers et R. Lauwerys, Archives des Maladies Professionnelles de Médecine de Travail et de Sécurité Sociale (Paris), 34 (1973) 127.
- 2 J. Takeuchi, Jap. J. Med., 8 (4) (1969) 259. (citée par A. Nounah, référence 15).
- 3 I. Murata, T. Hirono, Y. Saeki and S. Nakagawa, Bull. Soc. Int. Chir. Bel., 29 (1) (1970) 34. (citée par A. Nounah, référence 15)
- 4 K. Sudarsanan, R. A. Young and J. D. H. Donnay, Acta. Cryst., B29 (1973) 808.
- 5 E. Dykes and J. C. Elliott, Calc. Tiss. Res., 7 (1971) 241.
- 6 A. Gee and V.R. Deitz, Anal. Chem., 25 (1953) 1320.
- 7 A. Ben Cherifa and M. Jemal, Ann. Chim. Fr., 10 (1985) 543.
- 8 E. Sand, J. Chem. Educ., 51 (7) (1974) 473.
- 9 J. O. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, J. Chem. Thermodyn., 1 (1969) 118.
- 10 G. E. Vanderzee, D. H. Waugh, N. C. Haas and D. A. Wigg, J. Chem. Thermodyn., 1 (1980) 27.
- 11 B. Parker, D. Wagman and H. Evans, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Tech. Note 270-6, N.B.S Circular 500, U.S Dept. Commerce, (1971) Table 4.
- 12 A. Ben Cherifa, S. Somrani and M. Jemal, J. Chim. Phys., 88 (1991) 1893.
- 13 A. Ben Cherifa, M. Jemal, A. Nounah and J. L. Lacout, Thermochem. Acta, 237 (1994) 285.
- 14 A. Ben Cherifa, M. Jemal, A. Nounah and J. L. Lacout, Thermochem. Acta, 366 (2001) 7.
- 15 A. Nounah, Thèse de Doctorat n°577 I.N.P Toulouse 1992.
- 16 A. Nounah, J. L. Lacout and J. M. Savariault, J. Alloys Compd., 188 (1992) 141.