

Influence de l'état cristallin sur la solubilité du magnésium dans les orthophosphates de calcium*

A. JULIA ET A. LEBUGLE

Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, U.R.A. CNRS 445, 38 rue des 36 Ponts, 31 400 Toulouse, France

Received May 30, 1989; in revised form October 18, 1989

Des coprécipités de phosphates de calcium, magnésium ont été préparés par coprécipitation rapide en milieu eau-éthanol. Ils ont été examinés par analyse chimique, diffraction des rayons X, microdiffraction électronique, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique en transmission (STEM), analyse par énergie dispersive des rayons X (EDAX), spectroscopie photoélectronique (ESCA). On constate que lorsque le rapport atomique $Mg/(Ca + Mg)$, désigné par R_c , dans les coprécipités est compris entre 6 et 44%, ces derniers présentent un rapport atomique $(Ca + Mg)/P$ constant et égal à 1,23. Les différentes techniques d'analyse montrent que le magnésium n'est pas à la surface des coprécipités de rapport R_c compris entre 6 et 44%, mais inclus dans le phosphate, et qu'il s'agit de solides monophasés. Ces composés se caractérisent par leur rapport $(Ca + Mg)/P$, leur teneur en proton élevée et la limite de solubilité en magnésium importante. Obtenus à l'état amorphe, ces composés subissent une cristallisation au cours du temps, et présentent un diagramme de diffraction des RX et un spectre IR comparables à ceux de la whitlockite. Lorsque le rapport R_c est supérieur à 20%, il apparaît à côté de la phase de structure PTC- β , une phase amorphe, phosphate de calcium magnésium, riche en magnésium. La solubilité du magnésium dans le phosphate de calcium diminue lorsque le système évolue vers des états thermodynamiquement plus stables. © 1990 Academic Press, Inc.

Samples of calcium, magnesium phosphate were rapidly precipitated in ethanol-water solution. They were examined by chemical analysis, X-ray diffraction, electronic microdiffraction, infrared spectroscopy, transmission electronic microscopy (STEM), X-ray dispersive energy analysis (EDAX), and photoelectron spectroscopy (ESCA). When the atomic ratio $Mg/(Ca + Mg)$, R_c , in the precipitates is increased from 6 to 44%, the atomic ratio $(Ca + Mg)/P$ remains constant and equal to 1.23. Various analytical techniques show that magnesium is included in the precipitates and not at their surfaces. The precipitates for R_c in the range between 6 and 44% are amorphous. Those near the upper limit are characterized by their atomic ratio $(Ca + Mg)/P$, their high amount of proton, and their high solubility limit of magnesium. These amorphous compounds ultimately crystallize; their X-ray diffraction diagram and IR spectrum are similar to those of whitlockite. When the atomic ratio R_c is greater than 20%, and close to the phase with the β -TCP structure, an amorphous phase is encountered containing considerable magnesium. The magnesium solubility in the calcium phosphate decreases when the system evolves to more stable thermodynamical states. © 1990 Academic Press, Inc.

* Cette publication fait partie du mémoire de thèse de M^{lle} Anne Julia.

Introduction

Dans le domaine biologique, il est fréquent de rencontrer des calcifications qui renferment des quantités élevées de magnésium. Elles sont en général pathologiques. Il s'agit par exemple, de calculs salivaires ou rénaux, qui sont constitués de phosphate de calcium, magnésium, cristallisés sous la forme de whitlockite (1, 2). La phase minérale du tissu osseux peut également présenter un accroissement important de la teneur en magnésium lors de certaines affections telle que l'ostéoporose (3). De nombreux auteurs se sont donc intéressés à la substitution du magnésium dans les phosphates de calcium synthétiques, afin de mieux comprendre les phénomènes qui régissent la formation des calcifications anormales.

Lors de précipitations rapides à de faibles teneurs en Mg^{2+} , on obtient un phosphate mal cristallisé, de rapport atomique $(Ca + Mg)/P$ égal à $3/2$ qui après calcination conduit à la formation de $(Ca, Mg)_3(PO_4)_2$, appelé par la suite PTCM, de structure voisine de celle du PTC- β (4, 5). Lorsque la teneur en magnésium est plus grande, la phase qui apparaît est la stanfieldite de formule $Ca_7Mg_9(Ca, Mg)_2(PO_4)_{12}$ (6, 7, 8). Par contre, lors d'une précipitation lente, on obtient la phase whitlockite de formule $Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$ (9, 10, 11). Il est donc intéressant d'étudier dans les divers types de phosphates, les substitutions possibles en magnésium et de caractériser les nouveaux composés ainsi formés. La quantité maximale de magnésium pouvant se substituer au Ca dans un phosphate tricalcique de structure β a été calculée en étudiant la variation des paramètres cristallographiques en fonction du rapport atomique $Mg/(Ca + Mg)$ dans les solides examinés (Clement et coll. (12)). D'après ces auteurs, la limite est atteinte lorsque le rapport atomique $Mg/(Ca + Mg)$ est égal à 14%.

Mais cette étude, comme la plupart des autres citées en référence (5-12) ont porté sur des phases bien cristallisées. Legeros pense que des taux de substitution beaucoup plus importants, peuvent être obtenus lorsque les phosphates sont mal cristallisés, préparés en effectuant la précipitation très rapidement (13).

Nous avons repris l'étude de la substitution du Ca par du Mg dans des échantillons d'orthophosphates mixtes obtenus par coprecipitation rapide, mais en la conduisant dans un milieu dont la constante diélectrique est inférieure à celle de l'eau: l'utilisation d'un mélange eau-éthanol permet la formation de solides assez instables, qui n'apparaîtraient pas en milieu aqueux. On peut penser que ces solides métastables auront des limites de solubilité supérieures à celle des espèces stables.

Peu de travaux ont été effectués en ce qui concerne la précipitation ou l'évolution de phosphates en milieu eau-alcool. Termine et Posner (14) signalent que la présence de solvants non aqueux dans la solution de précipitation favorise la formation d'un phosphate amorphe. Termine et coll. et Boskey et Posner (15, 16) ont étudié l'influence de la constante diélectrique sur la vitesse d'évolution du phosphate amorphe préparé en milieu aqueux. Ce rôle apparaît assez confus. Joost Larsen et coll. (17) se sont intéressés à l'action d'un mélange eau-éthanol, utilisé comme déshydratant pour la préparation de coupes histologiques destinées à être analysées par microscopie électronique, sur la précipitation dans des milieux biologiques de phosphates pouvant créer des artefacts. La présence d'éthanol induit fortement la précipitation des phosphates et donc déplace l'équilibre solide-solution.

Nous rapporterons dans le présent article, le résultat de l'étude des coprecipités élaborés en milieu eau-éthanol. Nous présenterons tout d'abord la synthèse des coprecipités. Nous examinerons ensuite le

résultat de leur étude par différentes techniques d'analyses.

Matériels et méthodes

Les échantillons de phosphate de calcium et de magnésium contenant diverses proportions de magnésium ont été synthétisés par précipitation à froid dans un milieu eau-éthanol dans des proportions égales en volume.

Les solutions, préparées à partir de produits Prolabo Normapur, sont les suivantes:

Solution A: 60 mmole de di-ammonium hydrogénophosphate ont été dissoutes dans 990 ml d'une solution d'eau permutée, décarbonatée et d'éthanol dans des proportions égales en volume, additionnée de 67,5 ml d'ammoniaque ($d = 0,92$).

Solution B: 60 mmole au total de nitrate de calcium et de nitrate de magnésium ont été dissoutes dans 400 ml d'eau permutée, décarbonatée et d'éthanol dans des proportions égales en volume.

La coprécipitation a été effectuée à 37°C, sous agitation en versant rapidement la solution B dans la solution A. Les précipités ont été immédiatement séparés des solutions mères par filtration sur papier de 0,026 m² de surface, puis lavés avec une solution contenant 390 ml d'eau permutée, décarbonatée et d'éthanol dans des proportions égales en volume, et 60 ml d'une solution d'ammoniaque ($d = 0,92$).

Les précipités ainsi obtenus ont été séchés à l'étuve à 80°C pendant 24 hr.

Une partie des échantillons a été chauffée à l'air dans un four pendant 1 heure à 900°C, puis trempée à l'air.

Les solides ont été étudiés par analyse chimique, par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, par microscopie électronique à balayage (STEM), par énergie dispersive des rayons X (EDAX), et par spectroscopie photoélectronique (ESCA).

Les dosages du calcium et du magnésium ont été effectués par deux méthodes; le pourcentage atomique du magnésium par rapport au calcium a été déterminé par spectroscopie d'absorption atomique en présence de lanthane, puis la somme (Ca + Mg) a été atteinte par complexométrie en retour. Le phosphore présent dans les solides sous forme de groupements orthophosphorique ou polyphosphate, a été dosé sous forme d'ion orthophosphate. Les polyphosphates ont été préalablement hydrolysés en milieu acide perchlorique (2 N) à 100°C pendant 1 hr. Ce dosage a été effectué par colorimétrie du complexe jaune phosphovanadomolybdique, dont la densité optique est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman type 24.

On désignera dans la suite du texte, le rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les coprécipités, par R_c .

Les teneurs en carbone, azote, hydrogène ont été déterminées par microanalyse élémentaire (appareil Carlo-Erba).

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'une chambre de diffraction type Seeman-Bohlin disposée sur un générateur CGR Sigma 2060 équipé d'un tube à anticathode de cobalt, et d'un monochromateur à lame de quartz. Les positions des raies ont été déterminées en utilisant NaCl comme étalon interne. Les films ont été préalablement agrandis 10 fois à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl type MK 111-C.

Lorsque l'état cristallin des échantillons a été suffisant, une détermination des paramètres cristallographiques de la phase de structure PTC- β (18) a été effectuée par affinage dans le système hexagonal à l'aide d'une méthode des moindres carrés linéaires, à partir des quatorze raies les plus intenses, situées entre 11 et 29° θ , du diagramme de poudre. Les indices des raies utilisées sont: (2.0.2)-(0.2.4)-(1.0.10)-(2.1.4)-(3.0.0)-(0.2.10)-(2.1.8)-(2.2.0)-

(2.1.10)–(4.0.4)–(3.0.12)–(4.0.10)–(2.3.8)–(4.1.6).

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés après dispersion des échantillons dans du KBr, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin–Elmer 457 dans le domaine 4000–250 cm^{-1} .

La morphologie des poudres des phosphates a été observée par microscopie électronique en transmission (STEM). De plus, la microdiffraction électronique a permis de déterminer leur structure et l'analyse par énergie dispersive des rayons X (EDAX), d'atteindre la composition chimique locale.

L'analyse par spectroscopie photoélectronique (ESCA) a été effectuée sur un ap-

pareillage V.G Instruments ESCALAB MK II. Les poudres ont été pressées sur une feuille d'indium. La nature isolante de ces phosphates a nécessité l'utilisation d'un canon de neutralisation de charge.

Resultats

L'analyse chimique

L'évolution du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les solides en fonction du rapport Mg/(Ca + Mg) dans les liquides est représentée sur la figure 1. Il s'agit d'une droite de pente 1 passant par l'origine: on retrouve dans les solides la même propor-

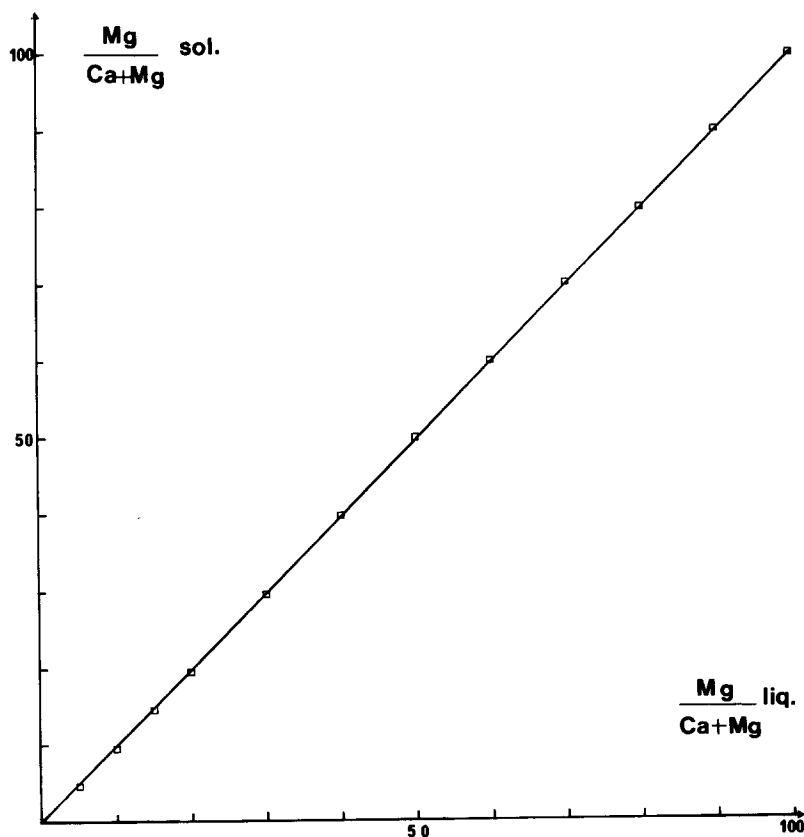


FIG. 1. Variation du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les solides en fonction du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les solutions initiales.

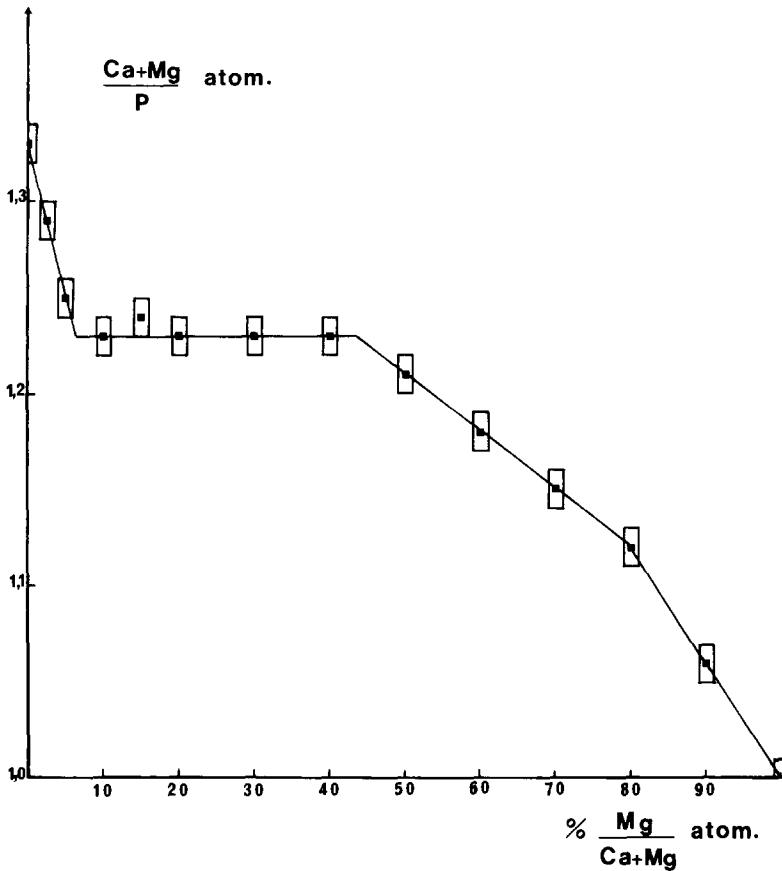


FIG. 2. Variation du rapport atomique Ca + Mg/P en fonction du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) des solides.

tion en magnésium que celle introduite dans les solutions servant à la synthèse.

Par ailleurs, la variation du rapport atomique (Ca + Mg)/P en fonction du rapport atomique $Mg/(Ca + Mg) = R_c$ dans les solides est représenté sur la figure 2. Cette figure permet de distinguer globalement trois domaines de composition:

—Domaine 1: Le rapport Ca + Mg/P décroît linéairement de 1,33 à 1,23 lorsque le rapport R_c varie de 0 à 6%.

—Domaine 2: Le rapport Ca + Mg/P est constant, égal à 1,23 lorsque le rapport R_c varie de 6 à 44%.

—Domaine 3: Le rapport Ca + Mg/P

décroit de 1,23 à 1,00 lorsque le rapport R_c varie de 44 à 100%.

L'étude physico-chimique que nous rapportons, par la suite, concernera plus particulièrement le deuxième domaine dans lequel le rapport Ca + Mg/P est remarquablement constant dans un large domaine de composition, et égal à 1,23. Cette invariance peut s'interpréter de deux façons:

—soit par la présence d'une phase unique dans laquelle le magnésium se substitue au calcium;

—soit par la coexistence de deux phases contenant des proportions différentes de Ca

TABLEAU I
RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHN DES COPRÉCIPITÉS
DU DEUXIÈME DOMAINE

R_c (en %)	C (% en poids)	H (% en poids)	N (% en poids)
10	0.12	1.67	1.50
20	0.20	1.89	0.73
30	0.09	2.02	1.50
40	0.11	2.02	1.50

et de Mg, et présentant le même rapport Ca + Mg/P de 1,23.

La première hypothèse semble la plus probable.

Le fait de travailler en milieu ammoniacal peut favoriser la formation de phosphates ammoniaco-magnésiens. Le pourcentage en poids d'azote dans ces composés de formule générale $MgNH_4PO_4 \cdot x H_2O$ est au minimum de 9%. Les résultats de l'étude C.H.N. des coprécipités (tableau I) révèlent que même dans les composés riches en magnésium ($R_c = 40\%$), le pourcentage en azote n'excède pas 1,5% en poids.

Par ailleurs, des synthèses de ces composés ont été effectuées en faisant varier le volume d'ammoniaque dans des proportions allant de 1 à 1/7 du volume initial. Dans ces conditions, si le phosphate ammoniaco-magnésien se formait, on devrait défavoriser cette formation, et par là-même, observer une élévation du rapport (Ca + Mg)/P. Or on constate que ce rapport reste constant et égal à 1,23. L'hypothèse de la formation de phosphates ammoniaco-magnésiens peut donc être écartée.

L'analyse par diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des R.X des composés séchés à l'étuve ne révèle la présence d'aucune phase cristallisée. Les composés sont des phosphates de calcium, magnésium amorphes.

Afin de mieux caractériser ces composés, ils ont été calcinés à 900°C pendant 1 hr.

Après calcination, tous les composés de rapport Ca + Mg/P égal à 1,23 ont le même comportement. Ils sont constitués d'une phase de structure PTC- β et d'une phase de structure pyrophosphate- β de calcium.

Il a été possible de déterminer les paramètres cristallographiques de la phase de structure PTC- β (tableau II). On constate que tous les composés du deuxième domaine possèdent des paramètres cristallographiques identiques. Ils correspondent à ceux d'une phase PTMC- β contenant 14% de Mg en substitution ($a = 10.322 \text{ \AA}$, $c = 37.25 \text{ \AA}$), limite déterminée par Clement et coll. (12).

Les paramètres de la phase de structure pyrophosphate- β n'ont pu être déterminés car cette phase est mal cristallisée par rapport à la phase PTC- β . D'après les travaux de Terpstra sur le système CaO-MgO-P₂O₇ (8), il existe une solution solide continue entre Ca₂P₂O₇ et Mg₂P₂O₇. La phase pyrophosphate- β est probablement constituée d'un pyrophosphate- β mixte de Ca et de Mg.

TABLEAU II

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA PHASE PTC- β DANS LES COMPOSÉS CALCINÉS À 900°C

À 900°C phase PTC- β	a (en Å) (a/σ)	c (en Å) (c/σ)	$V = a^2 \times c^2$ $\times 2\sqrt{3}$ (en Å ³)
$R_c = 10\%$	10.323 + 0.003 (3800)	37.20 + 0.02 (1500)	1144 + 1
$R_c = 15\%$	10.319 + 0.003 (3700)	37.22 + 0.01 (2800)	1144 + 1
$R_c = 20\%$	10.320 + 0.002 (4700)	37.24 + 0.01 (3800)	1145 + 1
$R_c = 30\%$	10.325 + 0.003 (3800)	37.20 + 0.01 (2900)	1145 + 1
$R_c = 40\%$	10.322 + 0.004 (3900)	37.22 + 0.02 (3100)	1146 + 2
PTC- β CLEMENT (Mg = 14%)	10.322 + 0.006	37.25 + 0.01	1146 + 2

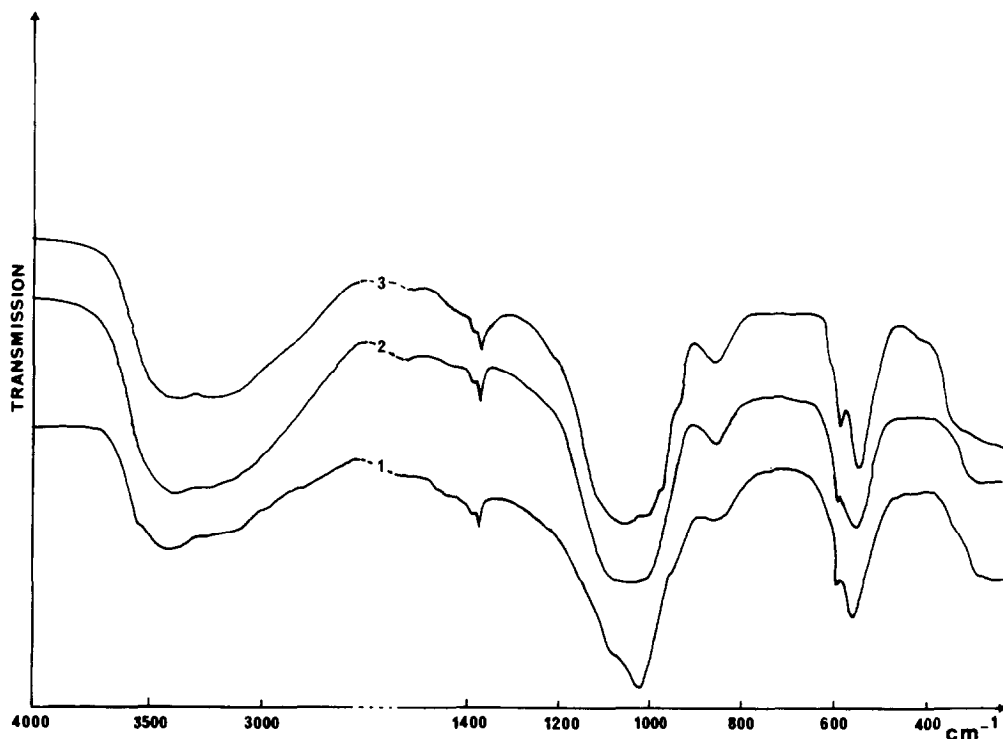


FIG. 3. Spectres infrarouge du: (1) Phosphate octocalcique apatitique (OCPa); (2) Coprécipité $R_c = 0,2$ à Basse Température; (3) Coprécipité $R_c = 0,2$ à Basse Température après évolution.

L'analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres des composés du deuxième domaine séchés à l'étuve, sont comparables à celui d'un phosphate mal cristallisé (figure 3). On observe une large bande attribuable aux phosphates entre 930 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , ainsi que les bandes à 560 et 600 cm^{-1} . La bande à 870 cm^{-1} est attribuée à des ions HPO_4^{2-} .

On note un élargissement de ces bandes lorsque le pourcentage en Mg augmente. De plus, l'intensité relative de la bande à 870 cm^{-1} (HPO_4^{2-}), rapportée à la bande à 560 cm^{-1} (PO_4^{3-}) est très nettement supérieure à celle observée dans le phosphate octocalcique apatitique. Ces composés renferment donc une grande quantité d'ions HPO_4^{2-} .

Dans nos conditions de préparation, milieu ammoniacal, le composé $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pourrait précipiter. Afin de le vérifier, des mélanges physiques de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de phosphate octocalcique ont été réalisés dans des proportions variables. Les spectres IR de ces mélanges physiques révèlent la présence de la bande attribuable aux ions OH^- à 3595 cm^{-1} , même à des valeurs du rapport $\text{Mg}/\text{Ca} + \text{Mg}$ aussi faibles que 2%.

Or on ne note pas la présence de cette bande caractéristique du composé $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans nos composés. L'hydroxyde de magnésium ne se forme donc pas dans nos conditions de préparation.

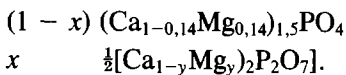
Les composés chauffés à haute température présentent essentiellement des bandes caractéristiques de la phase pyrophosphate- β de calcium. On observe cependant

un déplacement de la bande P-O-P, de 720 à 750 cm^{-1} lorsque le pourcentage en magnésium augmente.

En corrélant les résultats obtenus par spectroscopie IR et par diffraction des RX sur les composés chauffés à haute température, la phase pyrophosphate peut être précisée; il s'agit d'une phase pyrophosphate- β mixte de calcium, magnésium contenant des proportions croissantes de magnésium lorsque le pourcentage en magnésium augmente. La baisse d'intensité des raies de diffraction de la phase pyrophosphate et le déplacement de la bande à 720 vers 750 cm^{-1} , découlent de la proportion croissante de Mg.

En outre, la présence de bandes larges, en particulier celle à 1050 cm^{-1} , sont attribuables à la phase PTCM- β déjà observée par diffraction des RX.

Les composés du deuxième domaine de composition chauffés à haute température sont donc constitués d'une phase PTCM- β contenant 14% de Mg et d'un pyrophosphate- β mixte de calcium, magnésium. La proportion des deux phases présentes est fixée par le rapport Ca + Mg/P. Soit x la proportion de la phase de type β -pyrophosphate, y le pourcentage de magnésium dans cette phase et sachant que la phase de type β -TCP contient 14% de magnésium, on peut écrire:



Puisque le rapport Ca + Mg/P dans les coprécipités est égal à 1,23, x est égal à 54%. Il se forme ainsi à haute température, un mélange constitué de 54% de la phase de type β -pyrophosphate et 46% de la phase de type β -TCP.

Lorsque le rapport Mg/Ca + Mg est inférieur à 8% ($y = 0$), le pourcentage de magnésium dans la phase de type β -TCP est obligatoirement inférieur à 14%. Ceci est en accord avec le travail de Clement qui mon-

tre que le pourcentage de magnésium en substitution dans la phase de type β -TCP est compris entre 0 et 14% (12).

Par ailleurs, la limite de 8% observée à haute température n'est pas en contradiction avec la limite de 6% observée à basse température, car on sait que les limites d'existence des phases sont très dépendantes de la température.

L'analyse par STEM

L'examen en microscopie électronique en transmission du coprécipité de rapport $R_c = 20\%$, révèle qu'il n'est constitué, morphologiquement uniquement que de petites sphères agglomérées (figure 4).

L'analyse EDAX de différentes zones de l'échantillon montre une homogénéité quant à la composition chimique du produit: le pourcentage de Mg/(Ca + Mg) est constant et égal à 15% quelque soit la zone explorée. Compte tenu de la précision de la technique EDAX, qui est une technique semiquantitative, la corrélation avec le dosage chimique (20%) est bonne. La diffraction électronique de ce coprécipité réalisée également en plusieurs zones de l'échantillon, indique qu'il est amorphe.

Le même échantillon a été étudié un an plus tard. Morphologiquement on retrouve les sphères agglomérées. L'analyse EDAX est identique à celle obtenue précédemment (homogénéité de composition, une seule phase). Or, la microdiffraction électronique sur cet échantillon révèle la présence d'une phase cristallisée dont la structure est celle du PTC- β (22). Un spectre infrarouge a été réalisé sur le composé $R_c = 20\%$ après un an. Le nouveau spectre infrarouge est similaire à celui de la whitlockite (bandes à 919, 961, 991 cm^{-1}) (figure 3).

Il apparaît ainsi que le coprécipité a subi une cristallisation au cours du temps.

Dans le cas d'un échantillon de rapport R_c égal à 0,4, on constate qu'homogène initialement, cet échantillon apparaît biphasé après 1 an; il est constitué d'une phase cris-

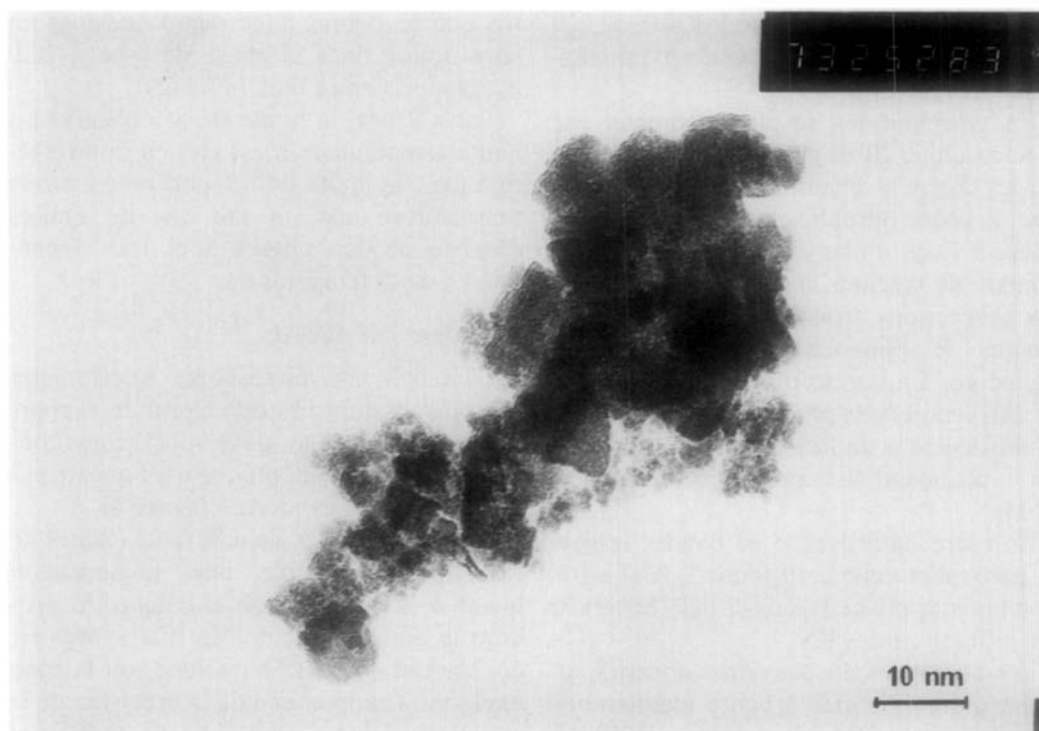


FIG. 4. Coprécipité de rapport R_c égal à 0,2.

tallisée de structure PTC- β (phosphate de Ca, Mg riche en calcium) et d'une seconde phase amorphe (phosphate de Ca, Mg mais riche en magnésium).

Cette observation montre qu'il est possible de distinguer une deuxième phase amorphe à côté de la phase de structure PTC et que l'échantillon de rapport R_c égal à 0,2 où seule est détectée la phase de structure PTC peut être considérée comme monophasée.

L'analyse par spectroscopie photoélectronique (ESCA)

Un des problèmes essentiels soulevé par Legeros (13) et par de nombreux auteurs (11, 19, 20, 21) est de savoir si tout le magnésium est réellement inclus au sein du phosphate ou si la majeure partie se trouve être adsorbé sur les sphères observées par

STEM. Afin de connaître la position du magnésium dans ces nouveaux composés, une analyse ESCA de la surface des échantillons synthétisés a été effectuée. En effet, la spectroscopie ESCA permet d'analyser les informations sur une profondeur assez faible de l'ordre de 50 Å. Dans l'hypothèse d'une adsorption en surface du magnésium, on devrait préférentiellement observer ce cation. Les intensités des pics 2p ($\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$) du calcium ($E_c = 1137.8$ eV) et du pic AUGER du Mg ($E_c = 1177$ eV, transition K.L.L) ont été mesurées, et leur rapport a été calculé (figure 5). Le choix s'est porté sur ces 2 pics, car ils sont intenses, d'une part, et ils présentent une énergie cinétique voisine d'autre part. Dans ces conditions, la profondeur d'analyse de ces deux éléments est comparable puisque le libre parcours moyen λ , directement relié à cette profon-

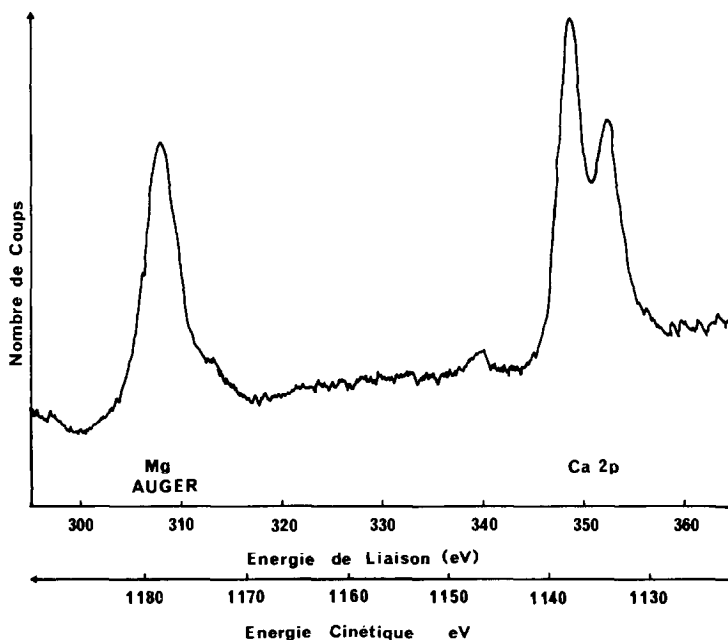


FIG. 5. Spectre ESCA d'un coprécipité après calcination représentant les pics AUGER du magnésium et 2p du calcium.

deur d'analyse, est proportionnel au carré de l'énergie cinétique ($\lambda = k \sqrt{E_c}$). Ces libres parcours moyens peuvent être estimés à partir de la courbe universelle, ils sont de l'ordre de 10 Å dans notre cas.

Le rapport de l'intensité des deux pics choisis a été déterminé dans le cas des coprécipités séchés à l'étuve puis comparé à celui observé dans les coprécipités calcinés. Comme nous venons de le voir, ces derniers sont constitués de deux phases (PTC- β et pyrophosphate- β) dans lesquelles le magnésium n'est pas en surface, mais inclus dans le phosphate.

La variation du rapport (Aire du pic Mg/Aire du pic Ca) en fonction du rapport R_c est représentée sur la figure 6. Cette variation est linéaire dans les deux cas. Mais on constate que la pente de la droite correspondant aux coprécipités séchés à l'étuve est nettement inférieure à celle correspondant aux mêmes coprécipités calcinés, alors que la quantité de magnésium est identique.

On peut en déduire que dans les coprécipités, le magnésium ne se trouve donc pas en surface des sphères. De plus, il apparaît masqué probablement par son intégration dans une structure particulière.

Discussion

Les différentes techniques d'étude utilisées nous ont montré que les coprécipités de phosphate de calcium magnésium, élaborés en milieu eau-éthanol présentent dans un domaine de composition défini par des rapports atomiques R_c compris entre 6 et 44%, un rapport atomique Ca + Mg/P qui reste constant et égal à 1,23. L'analyse ESCA montre que le magnésium n'est pas fixé à la surface des sphères, mais inclus dans les coprécipités. La diffraction des rayons X, la microdiffraction électronique, indiquent qu'ils sont amorphes. Ils apparaissent monophasés par STEM et par EDAX. Cependant, les deux bandes infra-

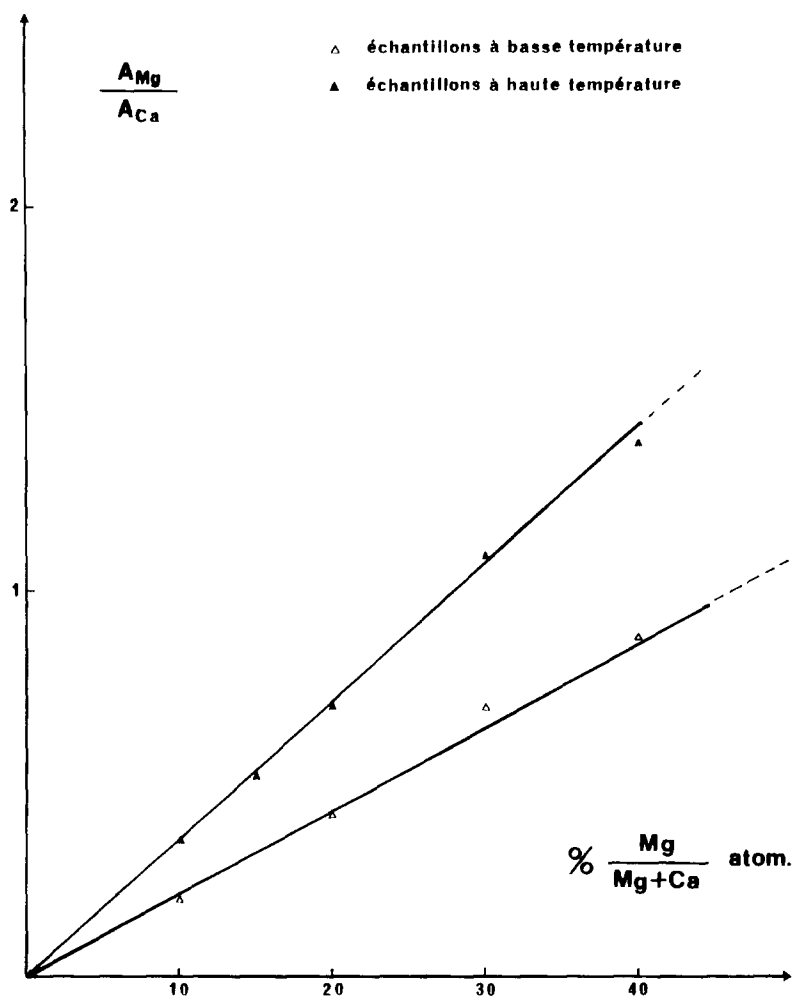
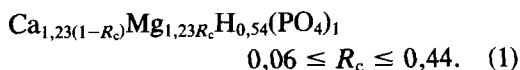


FIG. 6. Variation du rapport (Aire du pic AUGER du Mg/Aire du pic 2p du Ca) en fonction du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les coprécipités non chauffés à haute température.

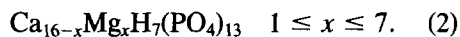
rouge observées à 560 et 600 cm^{-1} sont caractéristiques de phosphates mal cristallisés (23). On peut lever cette contradiction apparente en considérant que la diffraction des RX ou des électrons décèlent un ordre à longue ou moyenne distance, tandis que la spectroscopie IR permet de mettre en évidence une organisation à très courte distance.

Les différents résultats expérimentaux montrent que l'on peut rendre compte de la composition des coprécipités à l'aide de la

formule suivante:



Si on remarque que le nombre 1,23 correspond au 16/13 ème, la formule (1) devient



On constate que les limites d'existence de cette phase correspondent à des nombres entiers d'atome de Mg égaux à 1 et 7, et qu'à la limite supérieure, le nombre

d'atomes de Mg est égal au nombre de protons. Cette observation rejoint celle que l'on peut faire dans le cas de la whitlockite, où là encore, le nombre d'atomes de Mg est égal au nombre de protons, soit 2.

De plus, on voit à partir de la formule (2) que la teneur en atome de phosphore sous forme d'ions HPO_4^{2-} est égale à 7/13, soit 0,54. Ce résultat est en accord avec les observations qui ont été faites par spectroscopie I.R.: on a vu, en considérant l'intensité relative des bandes $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, que les coprécipités amorphes contiennent davantage d'ions HPO_4^{2-} que le phosphate OCP apatitique dans lequel la teneur relative en ions HPO_4^{2-} est égale à 2,36, soit 0,42.

Cependant, ils cristallisent au cours du temps et la structure PTC- β peut être décelée. Leur spectre infrarouge révèle la présence de la whitlockite.

Mais cette phase ne peut être appelée whitlockite, car cette dernière est un composé bien défini, de formule $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ contenant un pourcentage en magnésium d'approximativement 10% et ayant un rapport Ca + Mg/P de 1,43; de plus la quantité d'ions HPO_4^{2-} est nettement plus faible que celle des produits précipités. Il apparait ainsi que dans ces composés amorphes, la limite de substitution du Ca par du Mg (44%) est très nettement supérieure à celle qui est observée dans la whitlockite (10%). Ces composés se caractérisent respectivement par un rapport Ca + Mg/P beaucoup plus faible et une teneur en H^+ plus élevée que dans la whitlockite. On peut penser que la grande solubilité du Mg dans ces phosphates de calcium, provient de leur teneur importante en proton.

Il est possible de rendre compte de cette teneur en considérant le rôle qu'exerce la constante diélectrique sur les équilibres acide-base notamment sur celui de l'acide phosphorique; il est bien connu qu'une diminution de cette constante, favorise la formation d'espèces "acides", protonées (24).

Par ailleurs, l'apparition d'une deuxième

phase amorphe à côté de la phase de structure PTC- β , au cours de la cristallisation du coprécipité de rapport R_c égal à 40%, montre que la solubilité du magnésium dans cette phase cristallisée est comprise entre 20 et 40%. On remarque que cette valeur est inférieure à celle qui a été observée dans les coprécipités amorphes, et supérieure à celle qui caractérise la variété stable, à l'équilibre, la whitlockite (10%). Cette évolution de la solubilité est normale si on considère que la solubilité dans un système donné diminue lorsque ce système évolue vers des états thermodynamiquement plus stables.

Conclusion

L'étude des coprécipités de phosphate de calcium, magnésium élaborés en milieu de constante diélectrique inférieure à celle de l'eau montre qu'il se forme dans un domaine de composition donné une solution solide de phosphate de calcium, magnésium de rapport atomique (Ca + Mg)/P égal à 1,23. Les limites de l'existence de cette solution solide amorphe sont définies par des rapports R_c compris entre 6 et 44%. Cette solution solide cristallise au cours du temps. Il apparait une phase de structure PTC- β et son spectre IR est similaire à celui de la whitlockite. Mais si on considère les quantités élevées de Mg et de proton qu'elle renferme, il ne s'agit pas de whitlockite. Cependant, la présence d'une seconde phase à côté de la phase précédente, dans un coprécipité de rapport R_c égal à 40% ayant évolué montre que la solubilité du magnésium dans cet orthophosphate de calcium diminue lorsqu'on évolue vers des phases thermodynamiquement plus stables.

Bibliographie

1. R. Z. LEGEROS AND J. P. LEGEROS, in "Phosphate Minerals" (J. O. Nriague and P. B. Moore, Eds.), pp. 351-386, Springer-Verlag, Berlin (1984).

2. S. L. ROWLES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1797 (1968).
3. R. MONGIORGI, A. MORONI, R. RAMAGNOLI, AND FIGUSE, *Top. Aging Res. Eur.* **10**, 119 (1986).
4. A. G. NORD AND P. KIERKEGAARD, *Chem. Scr.* **15**, 27 (1980).
5. THEODORET, J. M. LENZI, P. ROUX, G. BONEL, AND M. LENZI, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 299 (1984).
6. J. ANDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 201 (1958).
7. L. H. FUCHS, *Science* **158**, 910 (1967).
8. R. A. TERPSTRA, F. C. M. DRIESSENS, AND H. VEERBEECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 213 (1984).
9. C. FRONDEL, *Amer. Miner.* **26**, 145 (1941).
10. M. HAMAD AND J. C. HEUGHEBAERT, *Cryst. Growth* **79**, 192 (1986).
11. M. HAMAD AND J. C. HEUGHEBAERT, *J. Chim. Phys.* **84**, 985 (1987).
12. D. CLEMENT, J. M. TRISTAN, M. HAMAD, P. ROUX, AND J. C. HEUGHEBAERT, *J. Solid State Chem.* **78**, 271 (1989).
13. R. Z. LEGEROS, *Tooth Enamel IV* (1984).
14. J. D. TERMINE AND A. S. POSNER, *Arch. Biochem. Biophys.* **140**, 318 (1970).
15. J. D. TERMINE, R. A. PECKAUSKAS, AND A. S. POSNER, *Arch. Biochem. Biophys.* **140**, 318 (1970).
16. A. L. BOSKEY AND A. S. POSNER, *J. Phys. Chem.* **77**, 2312 (1973).
17. M. JOOST LARSEN, A. THORSEN, AND S. J. JENSEN, *Calcif. Tissue Int.* **37**, 189 (1985).
18. Fiche JCPDS: 9-169 β -Ca₃(PO₄)₂.
19. Z. AMJAD, P. G. KOUTSOUKOS, AND G. H. NANCOLLAS, *J. Colloid Interface Sci.* **101**, 250 (1984).
20. N. PREMA PATEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1129 (1980).
21. W. F. NEUMAN AND B. J. MULRYAN, *Calcif. Tiss. Res.* **7**, 133 (1971).
22. J. PUECH, M. PUECH-BAUX, G. ALCOUFFE, M. BRIEU, AND L. LAFOURCADE, *J. Appl. Cryst.* **12**, 84 (1979).
23. J. M. TERMINE AND A. S. POSNER, *Nature (London)* **211**, 268 (1966).
24. G. CHARLOT AND B. TREMILLON, "Les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus," pp. 50-92, Gauthier-Villars, Paris (1963).