

PHOSPHATES – II – SUR LA SYNTHÈSE THERMIQUE DE L'ORTHOPHOSPHATE DE CALCIUM ET DE SODIUM*

D. MACAROVICI et L. BELDEANU

Institut de Chimie, Cluj, Roumanie

(Reçu le 8 Mars 1972)

The thermal synthesis of pure CaNaPO_4 was investigated starting from six mixtures. The reactions during the heating of the mixtures were monitored by means of thermal analysis (TG and DTA). The sequence of reactions was established. Based on a number of physical and chemical determinations it was found that CaNaPO_4 may be obtained from all six mixtures.

L'orthophosphate de calcium et de sodium (CaNaPO_4) a été synthétisé pour la première fois par Rose [1] en calcinant le pyrophosphate de calcium avec le carbonate de sodium.



La synthèse de l'orthophosphate de calcium et de sodium a également préoccupé Klement et Dihn [2], Franck et coll. [3], Blanc [4].

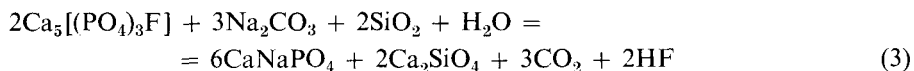
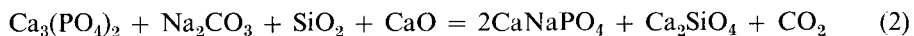
Blanc [5] a étudié aussi la cinétique de la réaction de synthèse thermique de ce sel à partir du phosphate tricalcique et du carbonate de sodium.

En calcinant le phosphate tricalcique avec le chlorure de sodium à 1000° , Ditte [6] obtient, à côté de la chloropatite, l'orthophosphate de calcium et de sodium.

On peut obtenir ce phosphate mixte, à côté d'autres produits de réaction, en calcinant l'oxyde, le carbonate ou le phosphate de calcium avec le métaphosphate, le pyrophosphate ou le triphosphate de sodium [7].

Lors de la décomposition thermique des phosphates minéraux avec le carbonate de sodium [8, 9] on obtient aussi, comme principal produit, le phosphate de calcium et de sodium.

La méthode pour l'obtention de thermophosphates du type "Rhenania", engrais chimiques, mise au point par Messerschmitt [10] repose sur les réactions suivantes:



* Phosphates – I – Rev. Roum. de Chimie 11 (1966) 725.

La forme sous laquelle on retrouve le phosphate est le phosphate de calcium et de sodium et il a été démontré que ce dernier est le composant actif de ces engrais chimiques. A la suite des recherches de Messerschmitt le phosphate de calcium et de sodium a été nommé "rhénanite".

En poursuivant la décomposition thermique de l'apatite avec le carbonate de sodium seul ou avec de la silice, Liteanu et Macarovici [11, 12] sont arrivés à la conclusion que, du point de vue agricole, le produit actif de cette réaction est le même phosphate mixte.

Le phosphate de calcium et de sodium pur est une substance cristalline, blanche. Il présente le phénomène d'énantiotropie avec deux formes: l'une stable à basse température (forme β) et l'autre stable à haute température (forme α) [6, 13, 14]. La température de la transformation (680°) a été établie par Bredig [15–17]. Schroeder et Kubica [18] ont indiqué que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, au chauffage, a lieu à 690° et que la transition $\alpha \rightarrow \beta$, au refroidissement, se produit à 660° . La forme β -CaNaPO₄, stable à basse température, isotype de β -K₂SO₄, cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 5.215 \text{ \AA}$, $b = 9.320 \text{ \AA}$ et $c = 6.830 \text{ \AA}$, groupe d'espace D_{2h}¹⁶ [16]. La forme α -CaNaPO₄, stable à haute température, isotype de α -K₂SO₄, cristallise dans le système hexagonal avec $a = 5.23 \text{ \AA}$, $c = 7.04 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.350$, groupe d'espace D_{3d}³ avec $Z = 2$ [15]. Klement et Kresse [19] ont déterminé, pour la forme α -CaNaPO₄, les valeurs $a = 5.36 \text{ \AA}$, $c = 7.33 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.37$, $d = 3.00$ et $Z = 2$.

Le phosphate de calcium et de sodium est la forme assimilable sous laquelle se trouve l'ion phosphate dans les engrais thermophosphatés.

Ce phosphate mixte est aussi à la base de la préparation des substances lumino-phores au cérium [20].

Nous nous sommes proposé d'analyser plusieurs variantes de la synthèse thermique du phosphate de calcium et de sodium.

Partie expérimentale

Les substances suivantes ont été utilisées:

- orthophosphate dicalcique anhydre CaHPO₄, (monétite) synthétisé d'après "Inorganic Synthesis" [21].
- Pyrophosphate de calcium obtenu à partir de l'orthophosphate dicalcique anhydre par calcination pendant 1 heure à 1000° .
- Carbonate de calcium p. a.
- Oxyde de calcium obtenu par calcination du carbonate de calcium pendant 2 heures à 1200° et conservé dans une fiole soudée.
- Carbonate de sodium anhydre p. a. séché 3 heures à 120° .
- Orthophosphate monosodique (NaH₂PO₄) p. a.
- Pyrophosphate acide de sodium (Na₂H₂P₂O₇) préparé à partir de l'orthophosphate monosodique d'après "Inorganic Synthesis" [22].
- Trimétaphosphate de sodium (NaPO₃) préparé d'après "Inorganic Synthesis" [23].

Pour les synthèses les substances, à l'état de poudre (tamisée à 0.1 mm), ont été mélangées par broyage et agitation mécanique.

Les mélanges de synthèse ont été faits en proportions stœchiométriques correspondant au phosphate de calcium et de sodium, et ont été calcinés en capsule de platine pendant 3 heures à 1000°.

Les réactions qui ont lieu pendant le chauffage ont été suivies à l'aide des techniques d'analyse thermique (TG et ATD). Les analyses thermiques ont été faites sur une installation semi-automatique construite d'après le schéma de Paulik et Erdey et sur un appareil automatique Netzsch. La vitesse de chauffe a été de 7–10°/min avec la sensibilité maximale de l'appareil. Les échantillons (200 à 500 mg) ont été disposés dans des nacelles de platine.

Les produits de synthèse ont été analysés par analyse thermique, radiocristallographie et spectroscopie infrarouge. L'ion phosphate a été dosé par la méthode gravimétrique à l'état de pyrophosphate de magnésium [24] et l'ion calcium par la méthode permanganométrique connue. Les analyses radiocristallographiques ont été faites sur poudres par la méthode Debye–Scherrer sur un appareil TuR–60 Dresden et les analyses dans l'infrarouge sur un appareil UR–10 Zeiss Jena sur des pastilles de KBr.

Résultats et discussion

1 – *La synthèse thermique de l'orthophosphate de calcium et de sodium*

Ce sel peut être synthétisé aisément mais, dans la plupart des cas, le produit n'est pas pur.

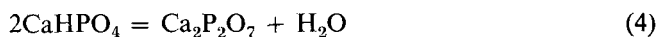
Nous nous sommes proposé d'obtenir un produit de synthèse pur.

En tenant compte de cette condition de pureté du produit final, le nombre de substances de départ est très limité.

Nous avons étudié par analyse thermique les réactions qui ont lieu pendant le chauffage des mélanges suivants:

- 1a – Orthophosphate dicalcique et carbonate de sodium
- 1b – Pyrophosphate de calcium et carbonate de sodium
- 2a – Pyrophosphate acide de sodium et carbonate de calcium
- 2b – Trimétaphosphate de sodium et carbonate de calcium
- 3a – Pyrophosphate acide de sodium et oxyde de calcium
- 3b – Trimétaphosphate de sodium et oxyde de calcium

1a – *Orthophosphate dicalcique et carbonate de sodium*. La courbe thermogravimétrique (courbe TG) de l'orthophosphate dicalcique seul indique une perte de poids, entre 390 et 440°, correspondant à la déshydratation et la formation du pyrophosphate de calcium (calculé 6.62%; trouvé 6.77%), conformément à l'équation:



L'ATD indique que la perte de poids s'accompagne d'un effet endothermique à 435° (fig. 1a et 1b).

Pour le carbonate de sodium seul la courbe TG indique une faible perte de poids qui commence à $\sim 800^{\circ}$ et atteint à 1000° la valeur de 1.60% (la perte de poids calculée pour la décomposition totale du carbonate de sodium est 41.51%). Ce résultat est en concordance avec les données trouvées dans la littérature [25, 26]. L'ATD montre un effet endothermique à 850° dû à la fusion du carbonate de sodium (p. f. 851°) (fig. 1c et 1d).

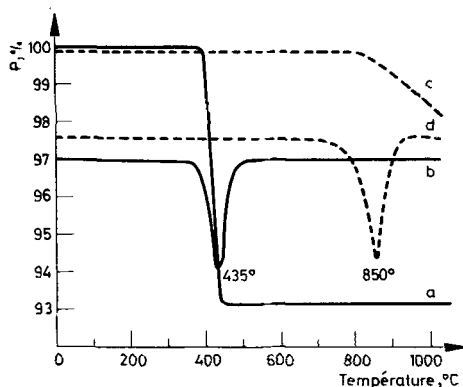


Fig. 1. Courbes TG (a) et ATD (b) de CaHPO_4 ; courbes TG (c) et ATD (d) de Na_2CO_3

Pour le mélange de synthèse la perte de poids décelée par TG a lieu en deux étapes: de 335 à 460° et de 530 à 920° (fig. 2a). La première étape est due à la déshydratation de l'orthophosphate dicalcique et la formation du pyrophosphate de calcium (calculé 4.76%; trouvé 4.71%) et la deuxième à la décomposition du carbonate de sodium (calculé 11.60%; trouvé 11.48%).

Sur la courbe ATD (fig. 2b) quatre effets endothermiques sont mis en évidence. Le premier, à 430 – 435° , correspond à la déshydratation de l'orthophosphate dicalcique de calcium. D'après l'analyse thermogravimétrique la décomposition du carbonate de sodium s'étale sur 400° , de 530 à 920° , et par conséquent on ne peut pas déceler l'effet thermique correspondant. L'oxyde de sodium qui en résulte est très réactif et on peut supposer qu'au fur et à mesure qu'il se forme, il réagit avec le pyrophosphate de calcium en donnant naissance au phosphate de calcium et de sodium. Cette réaction peut également avoir lieu sans être marquée sur la courbe ATD. Nous attribuons l'effet thermique de 650 – 655° à la transformation énantiotrope $\beta \rightarrow \alpha$ du phosphate de calcium et de sodium formé. Le troisième effet, à 827 – 830° , peut être dû à la fusion du carbonate de sodium non décomposé. L'influence réciproque des partenaires en présence peut expliquer le décalage des températures observé. Le dernier effet, à 880 – 895° , est sans doute causé par la réaction de décomposition du carbonate de sodium et la synthèse du phosphate

de calcium et de sodium. Dans ce cas, l'apparition de la phase liquide, le carbonate de sodium fondu, et aussi la vitesse de décomposition accrue, due à la température élevée, modifient fondamentalement les conditions de réaction et favorisent l'apparition d'un effet thermique décelable à l'aide de l'ATD.

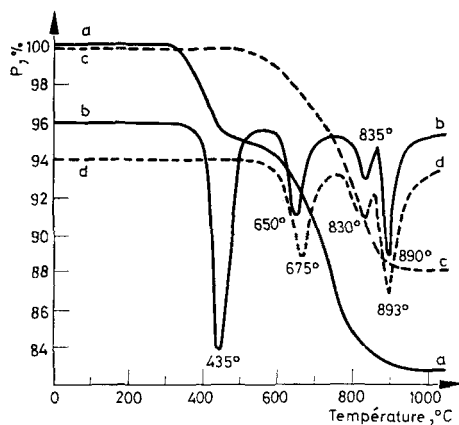


Fig. 2. Courbes TG (a) et ATD (b) du mélange 1a ($2\text{CaHPO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$); courbes TG (c) et ATD (d) du mélange 1b ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$)

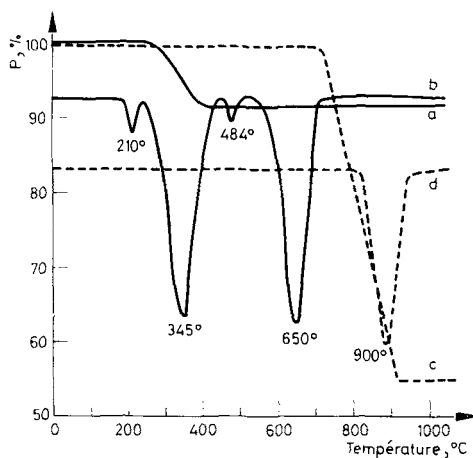


Fig. 3. Courbes TG (a) et ATD (b) de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; courbes TG (c) et ATD (d) de CaCO_3

Les réactions chimiques qui ont lieu pendant la calcination de ce mélange peuvent être représentées par l'équation globale:



Nous pouvons affirmer, qu'au moins au commencement, la réaction de synthèse du phosphate de calcium et de sodium est une réaction à l'état solide.

1b — *Pyrophosphate de calcium et carbonate de sodium*. Ce mélange n'est qu'une variante du précédent, différant de celui-ci par l'élimination de la réaction de déshydratation de l'orthophosphate dicalcique.

Les analyses thermiques du pyrophosphate de calcium n'indiquent aucun effet thermique ou perte de poids jusqu'à 1000°.

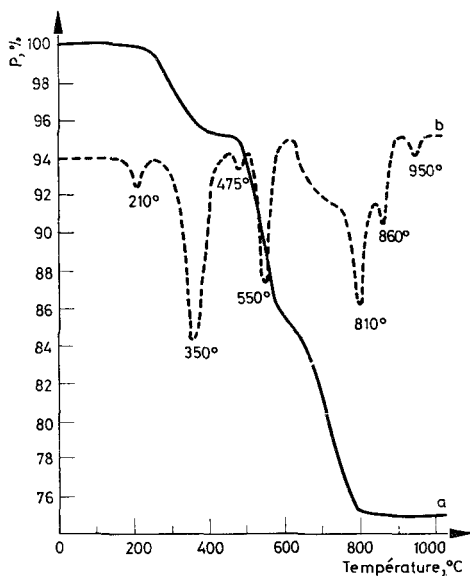
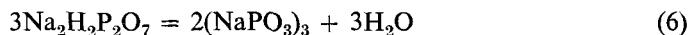


Fig. 4. Courbes TG (a) et ATD (b) du mélange 2a ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$)

La réaction chimique qui a lieu pendant le chauffage du mélange est représentée par l'équation (1).

L'allure des courbes TG et ATD du mélange est identique à celle du cas précédent (fig. 2c et 2d), à l'exclusion de l'effet thermique et de la perte de poids due à la déshydratation de l'orthophosphate dicalcique. Il se produit une perte de poids, entre 525 et 935°, correspondant à la décomposition du carbonate de sodium (calculé 11.76 %; trouvé 11.61 %) et la courbe ATD présente trois effets endothermiques à 675, 835 et 893°. Le phénomène peut être expliqué de la même manière que dans le cas précédent.

2a — *Pyrophosphate acide de sodium et carbonate de calcium*. La courbe ATG du pyrophosphate acide de sodium seul (fig. 3a) indique une perte de poids, entre 280 et 400°, correspondant à la déshydratation et à la formation du trimétophosphate de sodium (calculé 8.11 %; trouvé 8.43 %) éq. (6):



La courbe ATD de la même substance (fig. 3b) présente un effet endothermique de faible intensité, à 200–210°, sans perte de poids, apparemment causé par une transformation structurale; un deuxième effet endothermique intense, à 345–350°, correspond à la déshydratation; un troisième effet assez faible à 484°, sans perte de poids, est probablement dû à la formation d'un produit macromoléculaire du type Maddrell et finalement un dernier effet endothermique à ~650° est dû à la fusion du trimétaphosphate de sodium (p. f._{lit.} 628–630°).

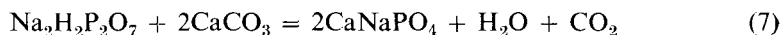
La décomposition thermique du carbonate de calcium (fig. 3c et 3d) a lieu entre 750 et 920° (calculé 43.96%; trouvé 44.23%) avec un effet endothermique à 900°.

La courbe TG (fig. 4a) du mélange indique une perte de poids, entre 280 et 400°, qui correspond à la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium (calculé 4.26%; trouvé 4.65%). Entre 500 et 790° une autre perte de poids correspond à la décomposition du carbonate de calcium (calculé 20.85%; trouvé 20.27%). La décomposition du carbonate de calcium commence 250° plus bas que dans le cas où il est calciné seul. Entre 580 et 650° la pente de la courbe TG présente une inflexion marquant le ralentissement de la vitesse de la réaction dans cette zone. Cette inflexion a lieu approximativement au moment où la moitié de la quantité de carbonate de calcium stœchiométriquement nécessaire a été décomposée (calculé 10.41%; trouvé 10.55% au milieu du palier).

La courbe ATD (fig. 4b) présente les trois effets endothermiques, à 210–215, 350 et 475°, dûs à la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium (voir aussi la fig. 3b). A 545–550° apparaît un effet endothermique que nous attribuons à la décomposition du carbonate de calcium et à la réaction de l'oxyde de calcium formé avec le trimétaphosphate de sodium. De 650 à 750° on peut observer une tendance endothermique de la courbe suivie d'un effet endothermique net à 810°. Nous attribuons cet effet à la décomposition de l'autre moitié du carbonate de calcium et à la réaction de synthèse. Les deux derniers effets endothermiques, à 860 et 950°, sont probablement provoqués par des réorganisations du réseau cristallin de l'orthophosphate de calcium et de sodium.

On n'observe plus l'effet thermique dû à la fusion du trimétaphosphate de sodium. Nous en avons déduit qu'avant cette température le trimétaphosphate de sodium a réagi avec la moitié de la quantité d'oxyde de calcium en donnant naissance à un "polyphosphate" mixte de calcium et de sodium ou à un pyrophosphate mixte. Ceci explique aussi l'inflexion observée sur la courbe TG. Après 650°, pendant la deuxième étape de la réaction, cette combinaison, de structure inconnue, réagit avec l'autre moitié de l'oxyde de calcium en formant le phosphate de calcium et sodium.

La réaction de synthèse dans le cas de ce mélange est représentée par l'équation (7):



2b — *Trimétaphosphate de sodium et carbonate de calcium.* La courbe ATD du trimétaphosphate de sodium seul indique deux effets thermiques, à 530°, une

polymérisation (éventuellement la formation du sel Maddrell) et à 650° la fusion (fig. 5a).

La courbe TG (fig. 5b) du mélange présente une perte de poids correspondant à la décomposition du carbonate de calcium entre 500 et 820° (calculé 21.78%; trouvé 21.75%). Comme dans le cas précédent il y a aussi une inflexion de la courbe au moment où la moitié de la quantité d'oxyde de calcium a été consommée (calculé 10.89%; trouvé 11.30% au milieu du palier).

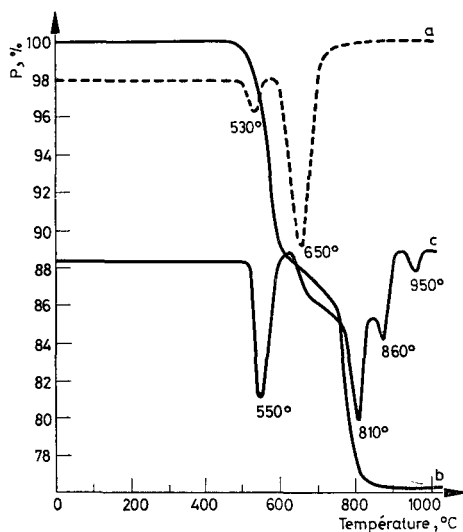


Fig. 5. Courbe ATD (a) de $(\text{NaPO}_3)_3$; courbes TG (b) et ATD (c) du mélange 2b $((\text{NaPO}_3)_3 + 3\text{CaCO}_3)$

La courbe ATD (fig. 5c) montre les mêmes effets thermiques que dans le cas précédent à l'exception de ceux dus à la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium. Les réactions sont les mêmes qu'auparavant.

La réaction de synthèse est représentée par l'équation (8):



3a — *Pyrophosphate acide de sodium et oxyde de calcium.* La courbe ATD de l'oxyde de calcium seul présente deux effets endothermiques à 480 et 710° dus à des transformations polymorphes réversibles [27] (fig. 6a).

La courbe TG du mélange indique une perte de poids, entre 280 et 400°, due à la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium (calculé 5.38%; trouvé 5.05%) (fig. 6b).

Les deux premiers effets endothermiques, marqués sur la courbe ATD du mélange, à 210 et 350°, sont dus à la déshydratation du pyrophosphate (fig. 6c). A 375° un effet exothermique relativement intense peut être attribué à une réaction

partielle entre le trimétaphosphate de sodium formé, à l'état actif et l'oxyde de calcium. A 495° un faible effet endothermique traduit la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'oxyde de calcium. Cet effet est masqué en partie par un effet exothermique, très intense, qui a lieu entre 500 et 640° , le maximum étant à $\sim 600^{\circ}$. Sur la pente ascendante de cet effet on peut observer, à 550° , un petit effet endothermique. L'effet exothermique est dû à la réaction du trimétaphosphate de sodium avec la moitié de l'oxyde de calcium nécessaire à la synthèse du phosphate de calcium et de sodium. C'est le même phénomène que celui que nous avons observé et discuté dans le cas des mélanges 2a et 2b. Cette fois il apparaît clairement que la réaction est exothermique. Dans les cas précédents, étant donné que l'oxyde de calcium se forme peu à peu, pendant le chauffage du mélange, l'effet exothermique de la réaction est annulé par l'effet endothermique de la décomposition du carbonate de calcium.

De 740 à 900° il y a trois effets thermiques: à 740 et 865° exothermiques et à 820° endothermique.

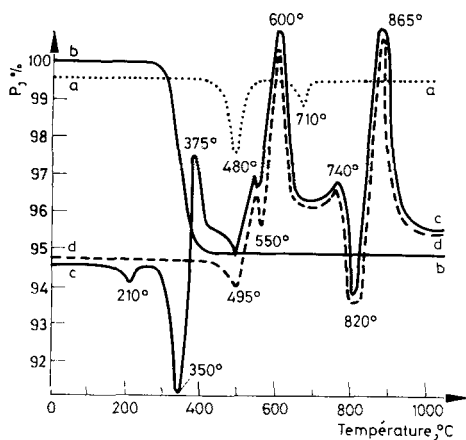


Fig. 6. Courbe ATD (a) de CaO; courbes TG (b) ATD (c) du mélange 3a ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{CaO}$); courbe ATD (d) du mélange 3b ($(\text{NaPO}_3)_3 + 3\text{CaO}$)

Dans le cas du mélange pyrophosphate acide de sodium – carbonate de calcium (2a) nous avons remarqué sur la courbe ATD un effet endothermique à $545-550^{\circ}$ et un autre à 810° également endothermique que nous avons attribué aux deux étapes de décomposition du carbonate de calcium. Nous avons aussi observé ces deux effets sur la courbe ATD du mélange étudié (3a). Dans ce cas, la décomposition du carbonate de calcium ne peut pas en être l'origine et par conséquent l'attribution que nous avons donnée précédemment n'est pas correcte. Ces deux effets ont pour cause les deux étapes de la réaction, assez compliquée, de synthèse du phosphate de calcium et de sodium proprement dite. De même, nous supposons que les effets exothermiques, observés dans le cas de ce mélange, sont dus plutôt aux réactions de dépolymérisation par étapes du trimétaphosphate de sodium.

L'ensemble des effets thermiques qui apparaissent sur la courbe ATD du mélange ne sont que la résultante d'une série d'effets qui se recouvrent et une analyse plus exacte des phénomènes qui ont lieu n'est pas possible pour le moment.

La réaction de synthèse est représentée par l'équation (9):



3b — *Trimétaphosphate de sodium et oxyde de calcium*. Dérivé des précédents, dans le cas de ce mélange nous avons éliminé toutes les pertes de poids et les

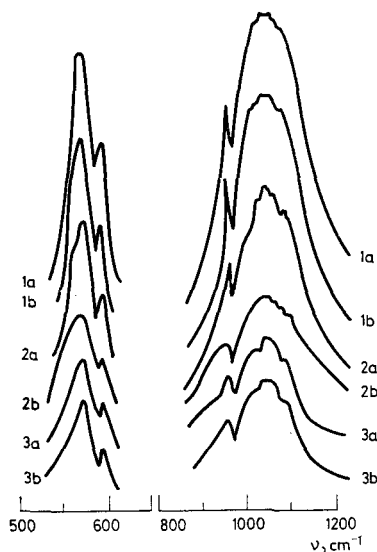


Fig. 7. Spectres d'absorption infrarouge des mélanges de synthèse 1a–3b

effets thermiques dus aux réactions de décomposition préalable des partenaires. La réaction de synthèse est représentée par l'équation (10):



La courbe ATD (fig. 6d), à partir de 490–500° avec l'effet endothermique de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'oxyde de calcium, a la même allure que la courbe ATD du cas précédent (fig. 6c). L'effet exothermique à 375° n'apparaît plus. Sa présence, dans le cas précédent, peut être expliquée par une réaction entre l'oxyde de calcium et le "polyphosphate de sodium" non défini, à l'état activé, qui apparaît lors de la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium. Les explications pour les autres effets sont les mêmes que plus haut.

Sur les courbes ATD au refroidissement des mélanges analysés, nous avons retrouvé un effet exothermique, à 640–645°, dû à la transformation énantiotrope $\alpha \rightarrow \beta$ de l'orthophosphate de calcium et de sodium qui s'est formé dans tous les cas.

II — L'analyse des produits de synthèse

Pour obtenir l'orthophosphate de calcium et de sodium les six mélanges de synthèse (1a–3b) ont été calcinés pendant trois heures à 1000°.

Nous avons vérifié l'identité des spectres de l'analyse radiocristallographique des six produits de synthèse par comparaison avec les valeurs d/n données pour β -CaNaPO₄ dans les cartes ASTM [28].

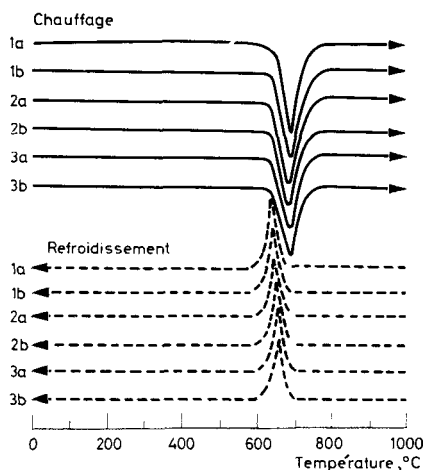


Fig. 8. Courbes ATD au chauffage et au refroidissement des mélanges de synthèse 1a–3b

Les spectres de l'analyse infrarouge ont présenté pour tous les échantillons les mêmes bandes d'absorption caractéristiques du groupement " PO_4^{3-} ", celles de la liaison $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ étant absentes (fig. 7).

Les courbes ATD ont mis en évidence la transformation énantiotrope $\beta \rightarrow \alpha$ de l'orthophosphate de calcium et de sodium, en montée de température, à 680° et la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, à 640°, au refroidissement (fig. 8).

Toutes ces analyses nous ont permis d'affirmer qu'à partir des six mélanges étudiés on peut obtenir l'orthophosphate de calcium et de sodium pur.

Conclusions

Nous avons étudié la synthèse thermique de l'orthophosphate de calcium et de sodium pur en partant de six mélanges adéquats.

Les réactions qui ont lieu pendant le chauffage des mélanges de synthèse ont été suivies par analyse thermique (TG et ATD), ce qui nous a permis d'établir la succession des réactions qui ont lieu.

En nous appuyant sur une série d'analyses physico-chimiques nous pouvons affirmer qu'on peut obtenir l'orthophosphate de calcium et de sodium pur à partir de tous les mélanges étudiés.

Bibliographie

1. H. ROSE, Pogg. Ann., 77 (1849) 288.
2. R. KLEMENT et P. DIHN, Z. Anorg. Allgem. Chem., 240 (1938) 40.
3. H. H. FRANCK, M. A. BREDIG et R. FRANCK, Z. Anorg. Allgem. Chem., 230 (1936) 1.
4. P. BLANC, Bull. Soc. Chim. France, (1952) 205.
5. P. BLANC, Chim. Anal. Paris, 37 (1955) 57.
6. A. DITTE, Compt. rend., 94 (1882) 1592.
7. A. OUVREARD, Ann. Chim. Phys., 16 (1889) 289.
8. J. G. WIBORG, Brit. Pat., (1896) 2678.
9. L. F. NILSON, Kungl. Landbruks-Akad. Handl. Tidskr., (1898) 1; Biedermanns Zbl. Agrikulturchem., 27 (1898) 385; C. B. 1898 II 223.
10. A. MESSERSCHMITT, Z. Anorg. Allgem. Chem., 35 (1922) 537.
11. C. LITEANU et D. MACAROVICI, Studii și cercetări chim. Cluj, 14 (1963) 81.
12. C. LITEANU et D. MACAROVICI, Studii și cercetări chim. Cluj., 14 (1963) 111.
13. A. SCHLEEDE, Angew. Chem., 50 (1937) 909.
14. R. KLEMENT et F. STECKENREITER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 245 (1940) 230.
15. M. A. BREDIG, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 2533.
16. M. A. BREDIG, J. Phys. Chem., 46 (1942) 747.
17. M. A. BREDIG, J. Phys. Chem., 47 (1943) 587.
18. J. SCHROEDER et J. KUBICA, Chem. Stosowana, 3 (1959) 361.
19. R. KLEMENT et P. KRESSE, Z. Anorg. Allgem. Chem., 310 (1961) 53.
20. N. P. PHILIPS, Gloeilampenfabrieken, Germ. Pat. 942344 May 3 (1956).
21. J. C. BAILAR Jr., Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York, 1953, tome 4, p. 19.
22. J. C. BAILAR Jr., Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York, 1953, tome 3, p. 99.
23. J. C. BAILAR Jr., Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York, 1953, tome 3, p. 103.
24. H. DE SAINT-CHAMANT et R. VIGIER, Bull. Soc. Chim. France, (1954) 180.
25. T. DUPUIS et C. DUVAL, Chim. Anal. Paris, 33 (1951) 189.
26. A. LASSIEUR, Chim. Anal. Paris, 36 (1954) 201.
27. D. MACAROVICI, Rev. Roumaine de Chim., 11 (1966) 233.
28. A. S. T. M. Card 3-0762 (American Society for Testing Materials).

RÉSUMÉ — Etude de la synthèse thermique de l'orthophosphate de calcium et de sodium pur en partant de six mélanges adéquats. Les réactions qui ont lieu pendant le chauffage des mélanges de synthèse ont été suivies par analyse thermique (TG et ATD). La succession des réactions qui ont lieu a été établie. On a trouvé à l'aide d'une série d'analyses physico-chimiques que CaNaPO_4 peut être obtenu à partir des six mélanges étudiés.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermischen Synthesen der reinen Calcium- und Natrium-Orthophosphate aus sechs entsprechenden Gemischen wurden untersucht. Die sich bei dem Erhitzen der Synthesegemische abspielenden Reaktionen wurden mittels Thermoanalyse (TG und DTA) verfolgt. Die Reihenfolge der ablaufenden Reaktionen wurde bestimmt. Mittels einer Reihe von physikalisch-chemischen Analysen wurde festgestellt, daß CaNaPO_4 aus den sechs studierten Gemischen erhalten werden kann.

Резюме — Исследован термический синтез чистого CaNaPO_4 из шести смесей. Реакции, протекающие при нагревании смесей, направляли с помощью термического анализа (ТГ и ДТА). Установлена последовательность реакций. На основании ряда физических и химических определений установлено, что CaNaPO_4 может быть получен из всех шести смесей.