

ETUDE DES SYSTEMES $\text{CaHPO}_4\text{-MHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M=\text{Sr}$, Ba) A 50°C

S. Chabchoub et M. Dogguy

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Centre de Chimie Appliquée,
Bordj-Cedria, BP95, Hammam-Lif, Tunisie

(Reçu le 15 Juin 1994)

Abstract

The systems $\text{CaHPO}_4\text{-MHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) were studied at 50°C . For $M = \text{Sr}$, the series of single phases, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$ for $0.95 < X < 0.75$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$ for $0.4 < X < 1$ have been prepared.

These solid solution were characterized by their infrared spectra and their crystallographic unit cell parameters.

For $M = \text{Ba}$ a new phase $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$ has been determined. It was characterized by DRX, IR, ATD and chemical analyses.

Keywords: $\text{CaHPO}_4\text{-MHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$), solid solution

Introduction

La synthèse du phosphate bicalcique anhydre ou hydraté continue à faire l'objet de nombreux travaux. Il doit son importance à son utilisation dans des domaines aussi vitaux: engrais, aliments pour bétails... La synthèse change naturellement d'un domaine à l'autre et reste évidemment tributaire de l'emploi du bicalcique synthétisé. Alors que le bicalcique "engrais" est obtenu par attaque de la roche phosphatée (apatite) par l'acide phosphorique, le phosphate bicalcique "aliment" est obtenu par attaque de la calcite ou la chaux par H_3PO_4 [1].

Dans tous les cas, le problème des impuretés introduites lors de la synthèse se pose avec acuité et leur élimination dans le cas du bicalcique alimentaire est impérative.

C'est dans ce cadre que nous avons abordé ce travail. Nous avons voulu alors étudier les diagrammes $\text{CaHPO}_4\text{-MHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M=\text{Sr}, \text{Ba}$) afin d'identifier l'interaction entre le bicalcique et deux des impuretés à forte teneur dans le minerai de phosphate ou dans la calcite: le strontium et le baryum.

Méthodes d'études

Compte tenu de la faible solubilité des hydrogénophosphates et de sulfate de calcium, de strontium ou de baryum, le temps d'établissement de l'équilibre ne pouvait être que très long. Aussi nous avons préféré étudier ces diagrammes en partant des mélanges des carbonates de calcium, de strontium ou de baryum et des solutions d'acide phosphorique correspondant à la synthèse des composés CaHPO_4 et MHPO_4 afin d'obtenir des ensembles de rapport:

$$X = \frac{n\text{Ca}^{2+}}{n\text{Ca}^{2+} + n\text{Sr}^{2+}}$$

ou

$$X = \frac{n\text{Ca}^{2+}}{n\text{Ca}^{2+} + n\text{Ba}^{2+}}$$

et une côte en eau Z bien définis. nM^{2+} : nombre de moles d'ions M^{2+} .

Toutefois la préparation de ces ensembles présente de nombreuses difficultés. En effet, les spectres IR des solutions solides obtenues après 24 h d'agitation à 50°C révèlent la présence des carbonates encore non attaqués. Ils sont enrobés par les phosphates insolubles formés. Une agitation énergique pendant 48 h est nécessaire pour assurer une bonne séparation des grains et un meilleur contact avec la solution acide. L'agitation des ensembles préparés a été donc prolongée d'une semaine pour atteindre l'équilibre. Les ensembles sont ensuite filtrés, essorés puis analysés par IR, DRX, DATG et analyse chimique.

Résultats expérimentaux

Etude du système: CaHPO_4 - SrHPO_4 - H_2O

La phosphate de strontium SrHPO_4 cristallise suivant deux formes α et β [2]. La forme α stable à température ambiante est triclinique (groupe d'espace \bar{P}) avec:

$$a = 7.184 \text{ \AA}; b = 6.790 \text{ \AA}; c = 7.256 \text{ \AA}; \\ \alpha = 94.68^\circ; \beta = 104.97^\circ; \gamma = 88.77^\circ.$$

La forme β cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pbca$) avec:

$$a = 9.30 \text{ \AA}; b = 18.10 \text{ \AA}; c = 8.16 \text{ \AA}.$$

Le phosphate de calcium CaHPO_4 cristallise dans le système triclinique (groupe \bar{P}).

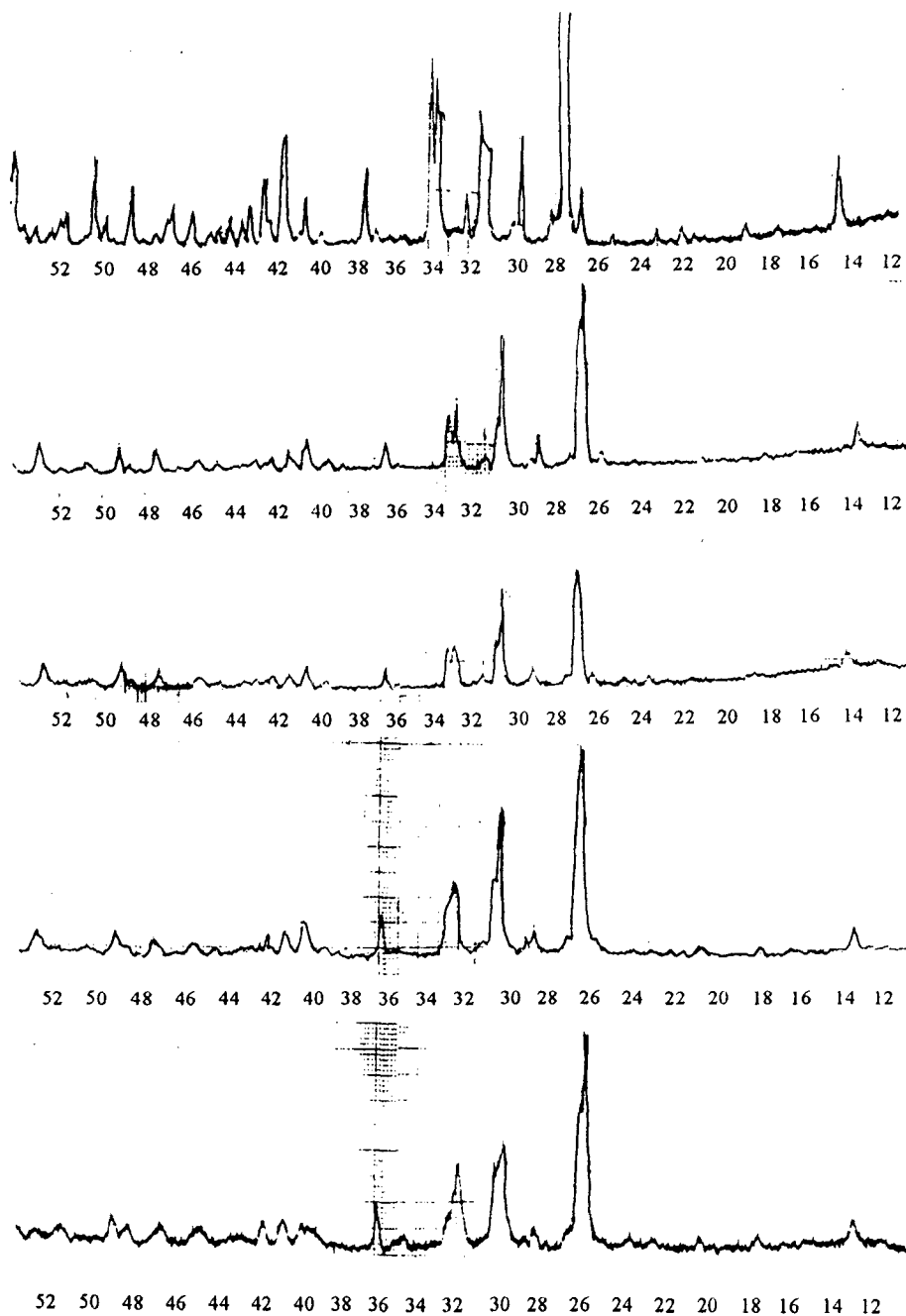


Fig. 1 Spectres RX des éléments de la solution solide: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$

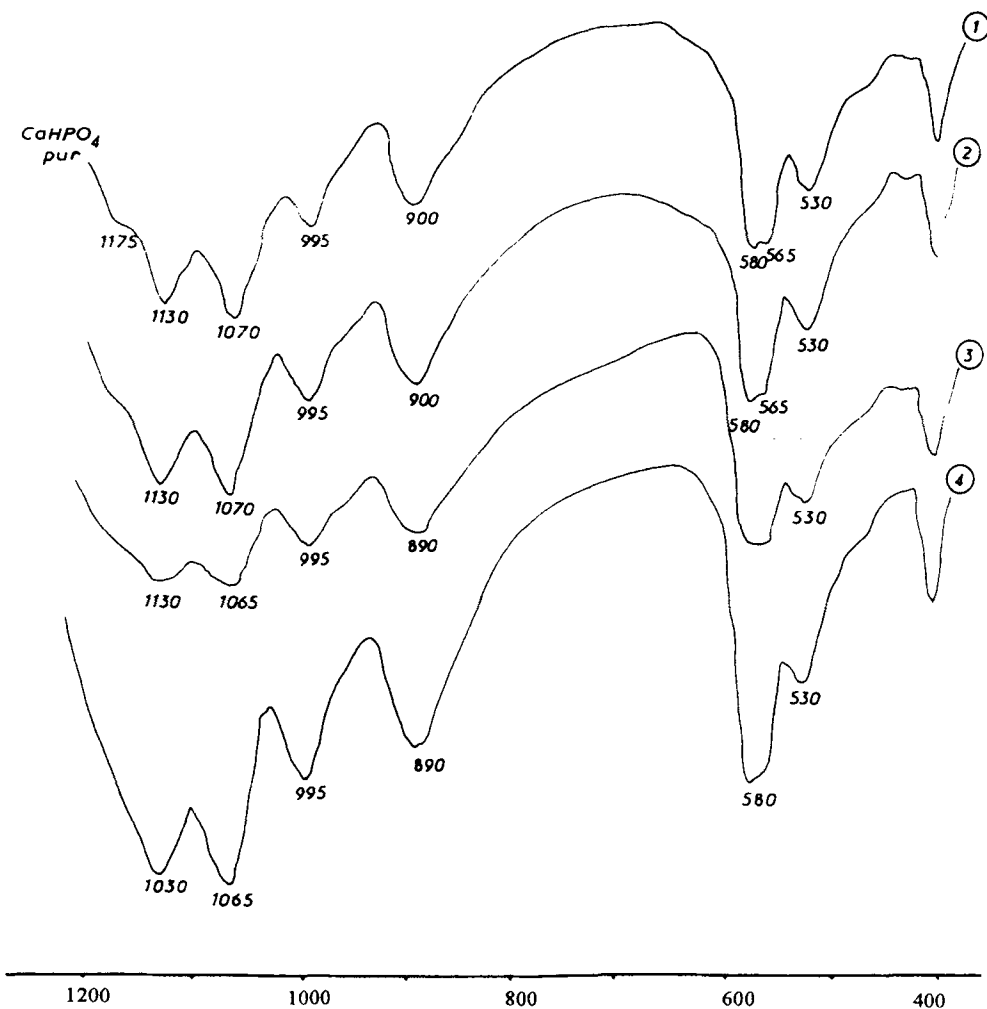


Fig. 2 Spectres IR des éléments de la solution solide: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$

Les paramètres de la maille sont:

$a = 6.906 \text{ \AA}$; $b = 8.577 \text{ \AA}$; $c = 6.634 \text{ \AA}$;

$\alpha = 93.90^\circ$; $\beta = 91.50^\circ$; $\gamma = 127.63^\circ$.

Sa structure est isotype à celle de $\alpha \text{ SrHPO}_4$ décrite par Boudjada [3].

La similitude de cette structure avec celle de CaHPO_4 permet de penser que ces deux composés peuvent donner des solutions solides.

En effet l'examen des spectres RX et IR des restes révèle la présence des quatre domaines suivant:

- domaine I.: X varie de 1 à 0.95
 domaine II.: X varie de 0.95 à 0.75
 domaine III.: X varie de 0.75 à 0.4
 domaine IV.: X varie de 0.4 à 0.0

Domaine I

Il est à faible étendue. Pour les côtes en eau élevées $Z > 7 \cdot 10^3$, les spectres IR ainsi que les diffractogrammes RX correspondent à ceux de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Domaine II

Il s'agit d'un domaine monophasé $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$. La figure 1 donne les spectres RX de certains éléments de la solution solide étudiée. La figure 2 représente les spectres IR correspondants. Ces différents spectres sont pratiquement identiques au spectre de CaHPO_4 . Un léger déplacement de la bande 900 cm^{-1} vers 890 cm^{-1} est toutefois observable.

Tableau 1 Valeurs des paramètres de la maille de la solution solide: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$ en fonction de la composition (Domaine I)

X_{CaHPO_4}	1	0.95	0.85	0.8	0.75
$a / \text{Å}$	6.906	6.905(5)	6.910(5)	6.913(7)	6.908(5)
$b / \text{Å}$	8.577	8.580(4)	8.578(6)	8.583(5)	8.592(3)
$c / \text{Å}$	6.634	6.632(4)	6.632(5)	6.627(3)	6.627(8)
$\alpha / ^\circ$	93.90	93.97(1)	93.94(8)	93.94(8)	93.94(3)
$\beta / ^\circ$	91.50	91.53(5)	91.73(7)	91.50(9)	91.38(6)
$\gamma / ^\circ$	127.63	127.57(6)	127.55(6)	127.57(3)	127.58(6)
$V / \text{Å}^3$	309.342	309.524	309.632	309.769	309.897

Le tableau 1 donne les valeurs des paramètres de la maille en fonction du taux de substitution. Il révèle que la substitution des ions Ca^{2+} se fait d'une manière statistique. Il ressort alors qu'il existe une miscibilité partielle de SrHPO_4 dans CaHPO_4 .

Domaine III

C'est un domaine biphasé. Il est constitué des deux termes de la solution solide de $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HPO}_4$ et $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{HPO}_4$.

Domaine IV

Il s'agit d'un domaine monophasé $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$. La figure 3 donne les spectres RX de certains éléments de la solution solide. Les spectres IR relatifs sont

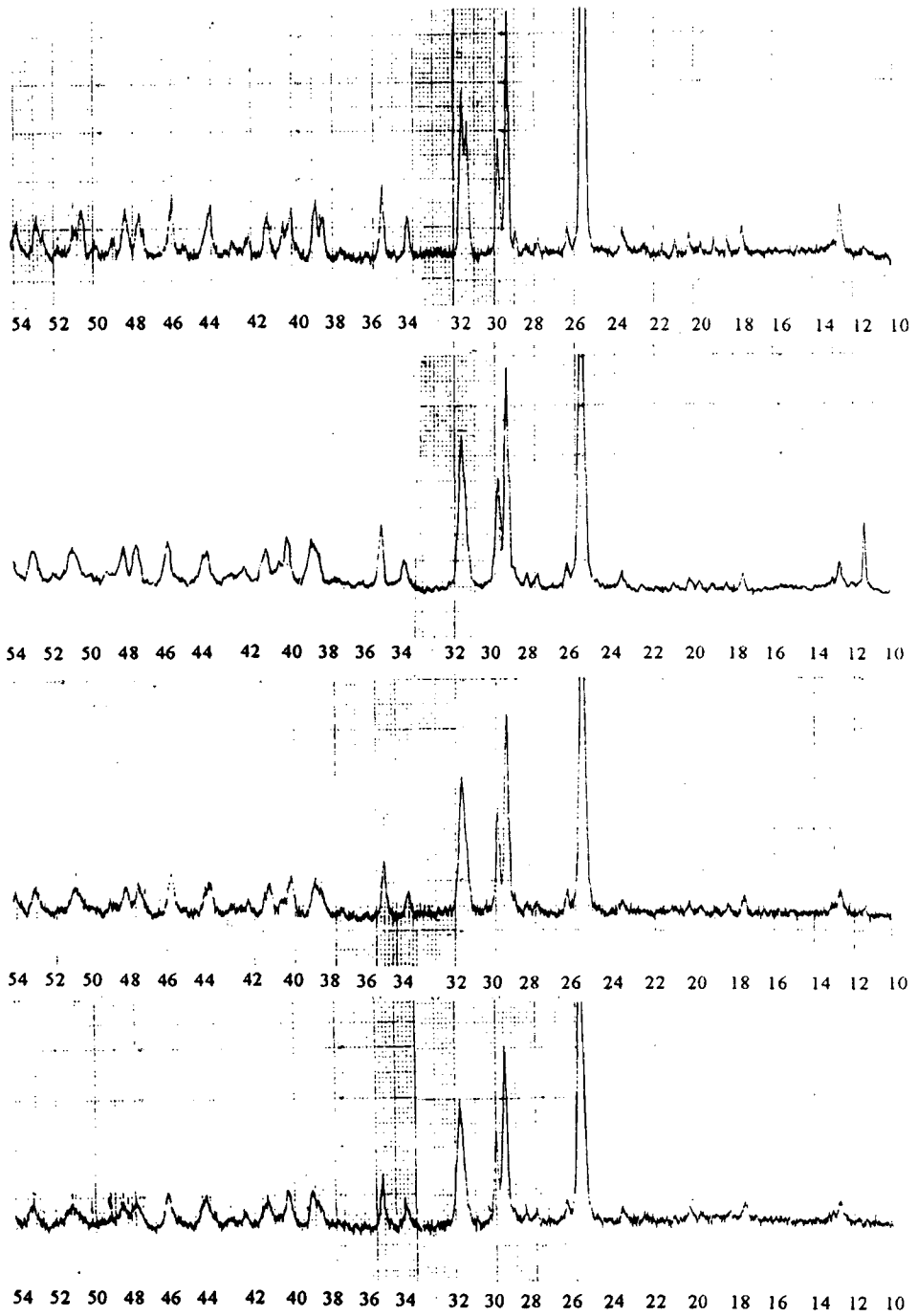


Fig. 3 Spectres RX des éléments de la solution solide: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$

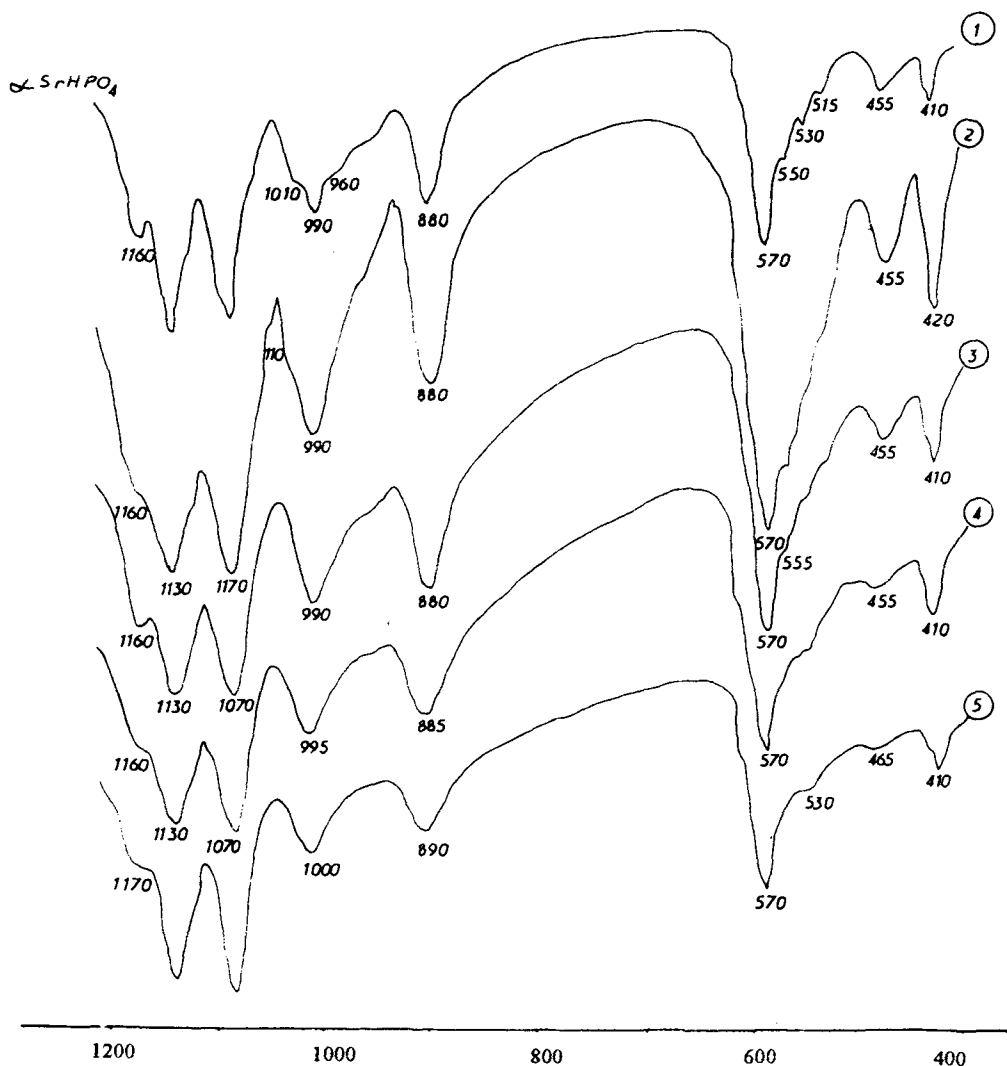


Fig. 4 Spectres IR des éléments de la solution solide: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$

représentés sur la figure 4. On y remarque une atténuation progressive de l'intensité des bandes à 980 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} au fur et à mesure qu'on s'éloigne de $\alpha\text{-SrHPO}_4$. Par contre les bandes de 1160 cm^{-1} et 990 cm^{-1} se déplacent respectivement vers 1170 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} quand le taux de substitution en Ca^{2+} augmente.

Le tableau 2 donne les paramètres de la maille pour différents taux de substitution.

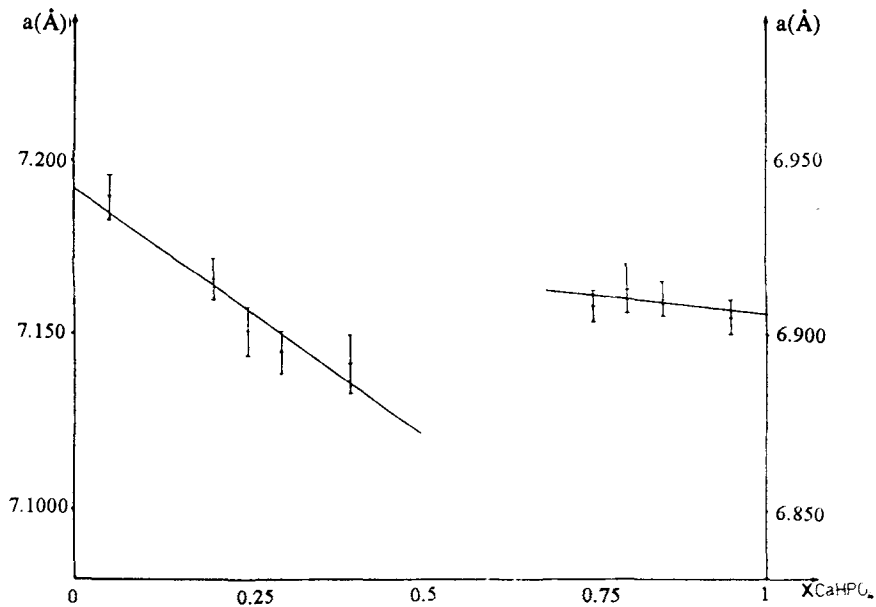


Fig. 5

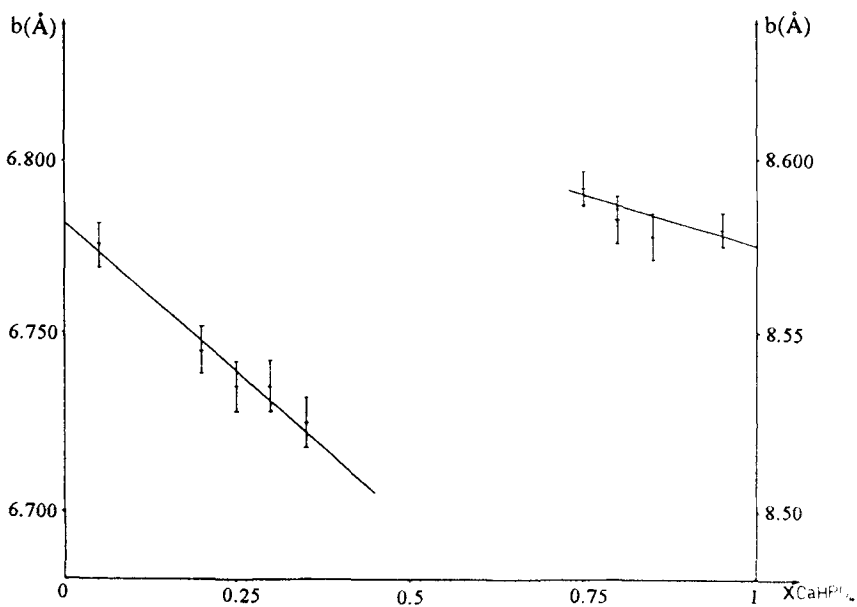


Fig. 6

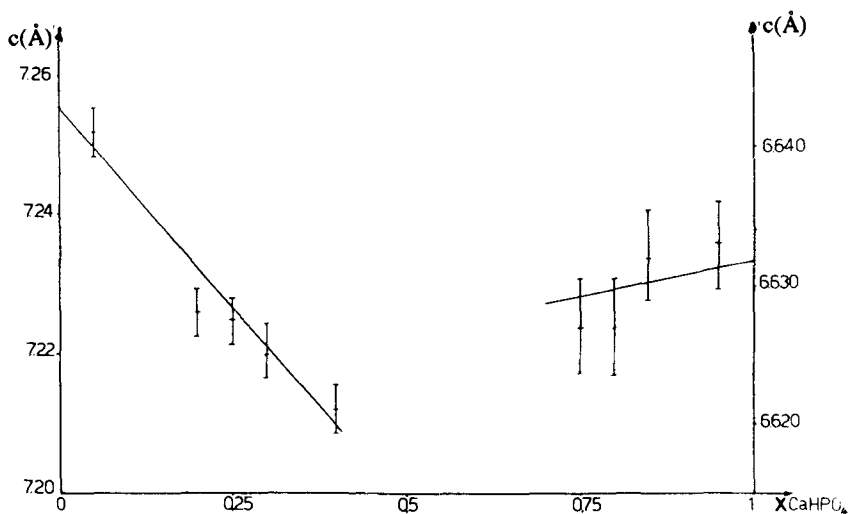


Fig. 7 Variation du paramètre "c" de la maille des solution solides: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$ et $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$

Tableau 2 Valeurs des paramètres de la maille de la solution solide: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$ en fonction de la composition (Domaine II)

X_{CaHPO_4}	0	0.05	0.20	0.25	0.30	0.40
$a / \text{Å}$	7.184	7.190(4)	7.166(5)	7.152(4)	7.145(6)	7.142(5)
$b / \text{Å}$	6.790	6.776(5)	6.745(4)	6.735(6)	6.735(7)	6.725(4)
$c / \text{Å}$	7.256	7.252(5)	7.226(4)	7.225(6)	7.220(5)	7.212(7)
$\alpha / ^\circ$	94.72	94.76	94.68	94.75	94.34	94.68
$\beta / ^\circ$	105.03	104.98	105.05	105.21	105.11	104.97
$\gamma / ^\circ$	88.63	88.65	88.89	88.89	88.80	88.77
$a / \text{Å}^3$	340.298	339.757	335.863	334.673	334.165	333.204

Les figures 5, 6 et 7 représentent la variation des paramètres. Nous constatons que la substitution des ions Sr^{2+} ou celle de Ca^{2+} se fait d'une manière statistique. Il existe alors une miscibilité partielle de CaHPO_4 dans α SrHPO_4 plus importante que dans le cas précédent du fait que le rayon ionique de Ca^{2+} (0.99 Å) est naturellement plus petit que celui de Sr^{2+} (1.13 Å) [4].

La figure 8 donne un tracé approximatif du diagramme de solubilité étudié.

Etude du système CaHPO_4 - BaHPO_4 - H_2O

Diffraction RX et IR

Les spectres IR et les diffractogrammes RX mettent en évidence trois domaines correspondants à la présence de phases suivantes:

Domaine I: $1 < X < 0.95$: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + liquide

Domaine II: $0.95 < X < 0.66$: CaHPO_4 + CB (nouvelle phase)

Domaine III: $0.66 < X < 1$: BaHPO_4 + CB

Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique des différents ensembles sont réunis dans le tableau 3. Il rassemble les coordonnées des points représentatifs du liquidus de ce système ternaire exprimé en composition pondérale et en coordonnées de Janecke [5], ainsi que la nature des phases solide en équilibre. Nous remarquons que les nombres des ions Ca^{2+} , Ba^{2+} et HPO_4^{2-} sont liés par l'équation (1) qui traduit en fait la relation d'électroneutralité.

$$n\text{HPO}_4^{2-} = \frac{n\text{Ca}^{2+}}{2} + \frac{n\text{Ba}^{2+}}{2} \quad (1)$$

Nous pouvons alors conclure que les ensembles analysés se situent bien sur le ternaire: Ca^{2+} , Ba^{2+} / HPO_4^{2-} , H_2O .

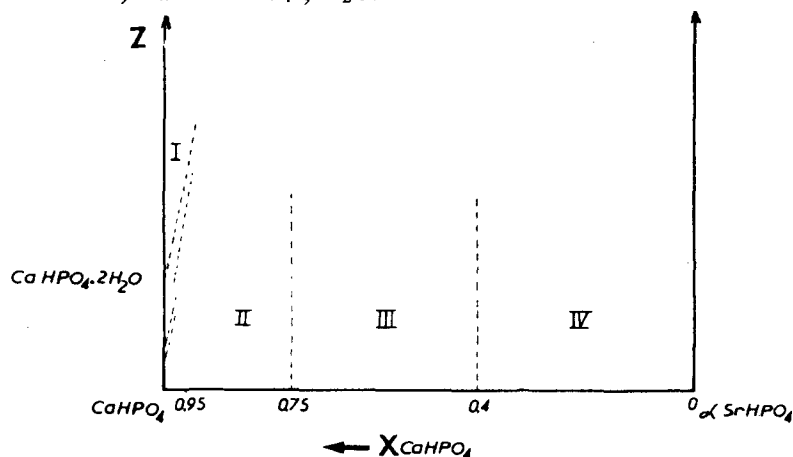


Fig. 8 Tracé approximatif du diagramme de solubilité: $\text{CaHPO}_4 - \text{SrHPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Le diagramme représentatif du système est schématisé sur la figure 9 dans le quel la côte en eau est définie par:

$$Z = \frac{n\text{H}_2\text{O}}{2(n\text{Ca}^{2+} + n\text{Ba}^{2+})}$$

où $n\text{Ca}^{2+}$: nombre de mole d'ions Ca^{2+} dans le filtrat, $n\text{Ba}^{2+}$: nombre de mole d'ions Ba^{2+} dans le filtrat, $n\text{H}_2\text{O}$: nombre de mole de H_2O .

Tableau 3 Résultat de l'analyse chimique des ensembles du système $\text{CaHPO}_4\text{-BaHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

	Phase liquide						Phase solide		Les phases	
	$m_{\text{Ca}} / \text{mg l}^{-1}$	$m_{\text{Ba}} / \text{mg l}^{-1}$	$m_{\text{HPO}_4} / \text{mg l}^{-1}$	X_{Ca}	X_{Ba}	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	$Z \cdot 10^3$	X_{Ca}		X_{Ba}
0	156.14	0	373.54	1	0	-	7.13	1	0	
1	181.8	12.71	443.60	0.98	0.02	55.53	6	0.99	0.01	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	239.98	25.43	591.7	0.97	0.03	55.22	4.5	0.98	0.02	
3	445.3	63.58	1110.77	0.96	0.04	55.493	2.4	0.95	0.05	$\text{CaHPO}_4\text{-CB}$
4	440.6	79.48	1110.29	0.95	0.05	55.49	2.4	0.75	0.25	
5	163.5	42.18	420.39	0.93	0.07	55.53	6.33	0.66	0.34	
6	117.6	141.7	380.00	0.74	0.26	55.53	7	0.65	0.35	CB
7	83.92	299.33	410.12	0.49	0.51	55.53	6.5	0.43	0.57	
8	219.9	816.37	1096.47	0.48	0.52	55.49	2.43	0.32	0.68	$\text{CB} + \text{BaHPO}_4$
9	151.19	1022.4	1075.90	0.33	0.67	55.49	2.5	0.048	0.952	
10	111.33	1079.7	1020.26	0.25	0.75	55.49	2.65	0.02	0.98	BaHPO_4
11	94.20	1144.5	1025.06	0.22	0.78	55.48	2.6	0.01	0.99	
12	57.72	1215.14	9866.00	0.14	0.86	55.00	2.7	0.01	0.99	
13	-	1362.5	9521.12	0	1	55.50	2.8	0	1	

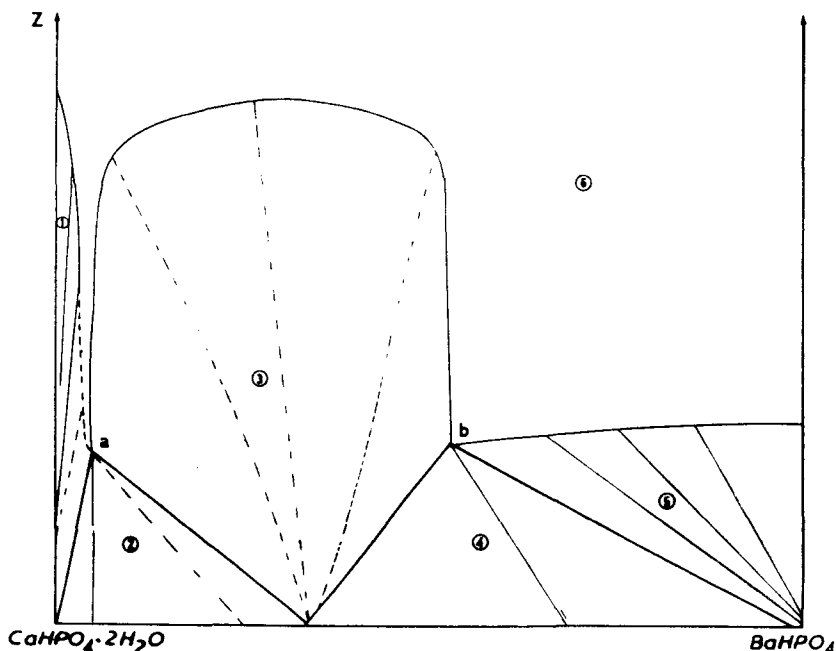


Fig. 9 Diagramme de solubilité du système $\text{CaHPO}_4 - \text{BaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ à 50°C . 1) $\text{CaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O} + \text{liq}$; 2) $\text{CaHPO}_4 + \text{CB} + \text{liq}$; 3) $\text{CB} + \text{liq}$; 4) $\text{CB} + \text{CaHPO}_4 + \text{liq}$; 5) $\text{CaHPO}_4 + \text{liq}$; 6) liq

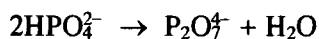
Le diagramme met en évidence une nouvelle phase CB de la composition $X = 0.66$. La formule probable serait donc $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$. Les distances réticulaires relatives à cette phase sont consignées dans le tableau 4. La figure 10 représente le spectre IR ainsi que le diffractogramme RX de ce nouveau composé. On note aussi deux points invariant a , b dont les compositions de leur solution saturée sont respectivement:

$$a (X\text{Ca}^{2+} = 0.96, X\text{Ba}^{2+} = 0.04, Z = 2.4 \cdot 10^3)$$

$$b (X\text{Ca}^{2+} = 0.48, X\text{Ba}^{2+} = 0.52, Z = 2.43 \cdot 10^3)$$

Analyse thermogravimétrique de la nouvelle phase

La courbe ATG de la phase CB est représentée sur la figure 11. On enregistre une seule perte en eau située entre $\theta = 315^\circ\text{C}$ et $\theta = 330^\circ\text{C}$. Elle correspond au départ de l'eau de constitution suite à la réaction:



Le pourcentage en poids d'eau déduit de la courbe ATG est de 5.34%. Il est aisé d'établir la relation entre le pourcentage τ en poids d'eau de constitution et

Tableau 4 Distances réticulaires de $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

$2\theta^\circ$	d	$I / \%$	$2\theta^\circ$	d	$I / \%$
11.3	7.83	—	33.9	2.64	13
14.5	6.10	25	34.4	2.60	75
17.0	5.21	50	36.6	2.45	10
18.8	4.72	100	38.3	2.35	32
19.8	4.48	20	39.2	2.29	17
23.6	3.76	9	39.8	2.26	—
24.0	3.70	25	40.4	2.23	—
24.2	3.67	9	40.8	2.21	15
25.6	3.47	32	41.1	2.19	32
26.0	3.42	—	42.3	2.13	—
26.4	3.37	—	43.6	2.07	15
26.5	3.36	75	44.7	2.02	45
27.2	3.27	—	45.8	1.98	28
28.2	3.16	—	46.4	1.95	30
30.5	2.93	45	47.0	1.93	17
30.7	2.91	70	47.3	1.92	—
31.2	2.86	25	51.0	1.79	—
32.2	2.77	13	51.9	1.76	—
32.7	2.73	45	53.0	1.72	—

la composition de l'échantillon X. En effet quelle que soit la composition X, l'échantillon peut être représenté par: $X\text{CaHPO}_4 \cdot (1-X)\text{BaHPO}_4$ de "masse molaire" correspondante M et qui au cours de son chauffage perd 0.5 mole d'eau.

Or τ est défini par:

$$\tau = \frac{100 \times (n\text{H}_2\text{O de constitution})}{M} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{100 \times \Delta m}{m_{\text{échantillon}}} \quad (3)$$

Δm : perte en eau, m : masse de l'échantillon

Et compte tenu des masses molaires on a alors

$$\tau = \frac{900}{40.08X + 137.34(1 - X) + 95.98} \quad (4)$$

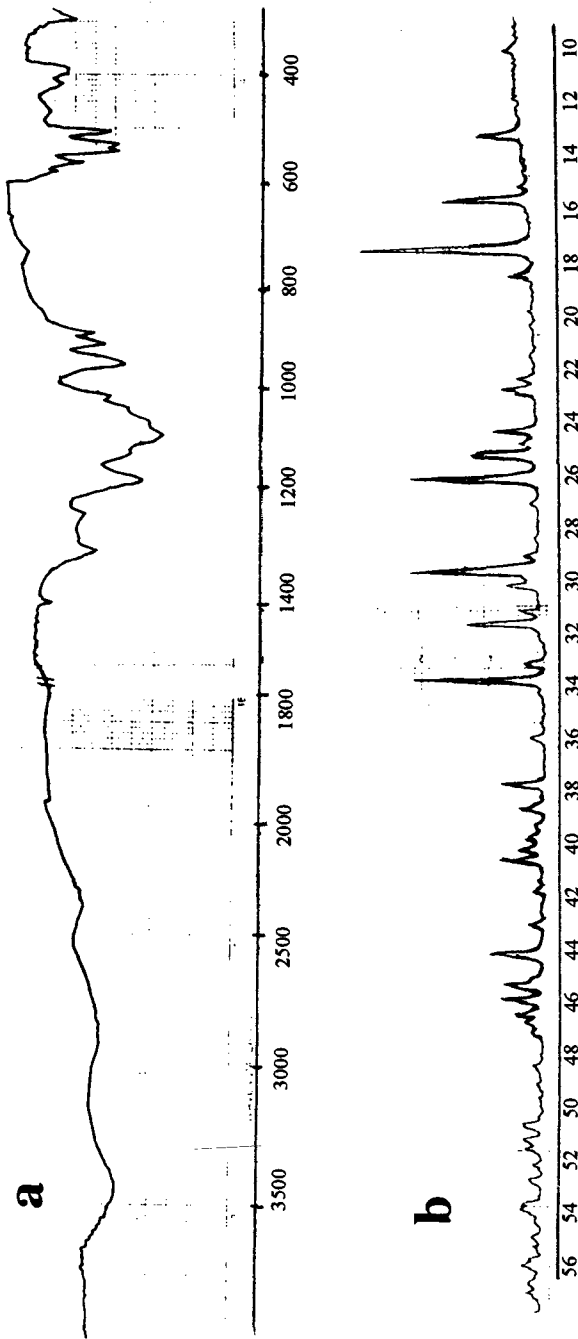


Fig. 10 Spectre IR (a) et RX (b) du composé $\text{Ca}_2\text{Ba}_8(\text{HPO}_4)_3$

$$\tau = \frac{900}{233.31 - 97.26X} \quad (5)$$

où

$$X = 2.398 - \frac{9.253}{\tau} \quad (6)$$

La courbe donnant la perte en poids en fonction de la composition (équation (4)) est représenté sur la figure 12. La composition X correspondante à la perte en poids 5.34% est 0.66. L'ATG donne une formule identique à celle trouvée par analyse chimique.

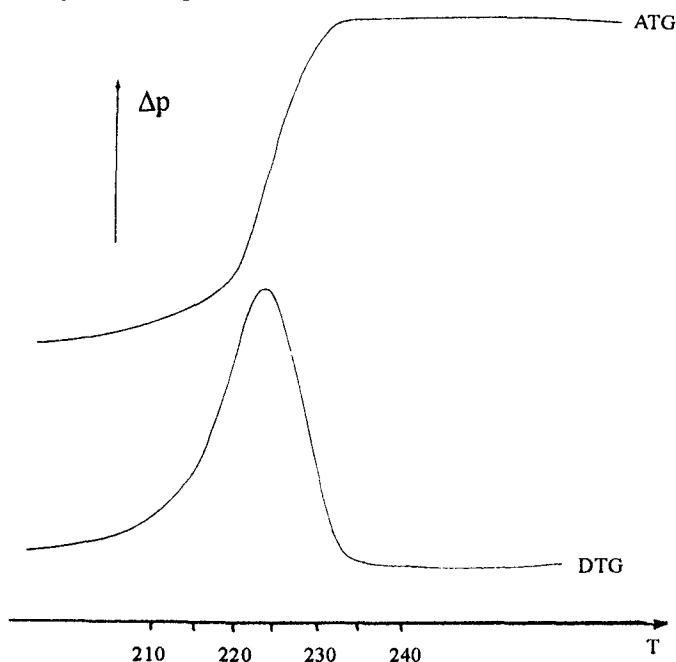


Fig 11 Courbe ATG de $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$ vitesse de montée $v=300^\circ\text{C/h}$ (à l'air libre)

Conclusion

En conclusion nous remarquons que les comportements des différents ions Sr^{2+} et Ba^{2+} vis-à-vis de CaHPO_4 sont différents. En effet l'ion Sr^{2+} se substitue à l'ion Ca^{2+} pour former une solution solide dont le domaine est relativement étendu et stabilise par la même la phase CaHPO_4 , alors que l'ion Ba^{2+} a tendance à former une nouvelle phase de formule stoechiométrique probable

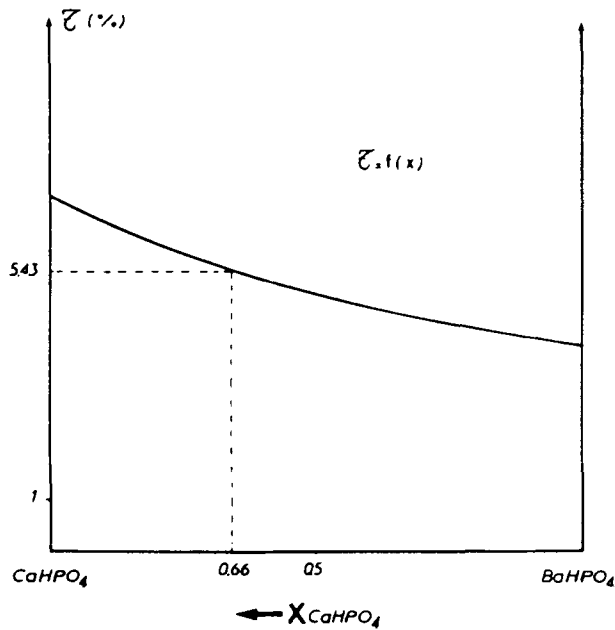


Fig. 12 Pourcentage massique de l'eau de constitution en fonction de la composition

$\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$. Nous sommes en train de réaliser des essais pour l'obtention des monocristaux de cette nouvelle phase afin d'effectuer l'étude structurale.

Bibliographie

- 1 J. R. Van Wazer jr., Phosphorous and its Compounds, Volume 1 and 2, Interscience Publishers, New York 1961.
- 2 J. R. Lehr, E. H. Brown, A. W. Frazier, J. P. Smith et R. D. Tasher, Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds, Tennessee, Valley Authority, Tech. Eng. Bull. N 6. 1967.
- 3 A. Boudjada, R. Masse et J. C. Guittel, Acta cryst. B 34 (1978) 2692.
- 4 R. Helsop et P. L. Robinson, Chimie Inorganique, Flammarion Médecine Sciences, 116 (1973).
- 5 E. Janecke, Z. anorg. Chem., 51 (1906) 132.

Zusammenfassung — Bei 50°C wurde das System $\text{CaHPO}_4\text{-MHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$) untersucht. Für $M = \text{Sr}$ wurden Serien von Einzelphasen erhalten: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HPO}_4$ für $0.95 < X < 0.75$ und $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{HPO}_4$ für $0.4 < X < 1$.

Diese Mischkristalle wurden anhand ihrer Infrarotspektren und ihrer kristallographischen Elementarzellenparameter charakterisiert.

Für $M = \text{Ba}$ wurde die neue Phase $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_3$ ermittelt. Sie wurde mittels DRX, IR, ATD und chemischer Analyse charakterisiert.