

## ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ À 25 °C: HYDROLYSE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE $\beta$ EN MILIEU SALIN

R. ROKBANI et N.K. ARIGUIB

*Centre de Chimie Appliquée, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,  
B.P. 95, Hamman-Lif 2050 (Tunisia)*

M.A. TRABELSI

*Ecole Normale Supérieure, Zarzouna, Bizerte (Tunisia)*

(Reçu le 6 novembre 1989)

### ABSTRACT

The equilibrium diagram of the  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  system has been established at 25 °C and under atmospheric pressure. If  $\text{PO}_4^{3-}$  ions and amorphous  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  are not present in the reaction mixture, only the solid phases  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  precipitate. From this study it appears that hydrolysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate occurs in acid solution (pH 2.7–5.84) in the presence of  $\text{PO}_4^{3-}$  ions.

### RÉSUMÉ

Le diagramme d'équilibre du système  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  a été établi à 25 °C et sous pression atmosphérique. En l'absence dans le milieu réactionnel d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  en solution ou de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  amorphe les seules phases solides qui apparaissent sont les sels  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  par contre dans des solutions acides de pH variant de 2,7 à 5,84 et en présence d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , le phosphate tricalcique  $\beta$  s'hydrolyse pour donner des composés apatitiques.

### INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude sur la corrélation entre les phosphates et les saumures du sud tunisien, nous nous sommes proposés d'étudier le système quaternaire  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en milieu aqueux à 25 °C et sous la pression atmosphérique.

Ce diagramme de solubilité comprend:

(i) les trois systèmes binaires  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  [1],  $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  [2–4] et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  [5–9];

(ii) deux systèmes ternaires  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  [10] et  $\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ .

(iii) un système quaternaire  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Les deux systèmes  $\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs, ont été établis.

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

### *Produits utilisés*

Les chlorures de potassium et de calcium, ainsi que l'orthophosphate potassique sont des produits Merck de qualité R.P.

Le phosphate tricalcique  $\beta$  utilisé, a été préparé par une réaction de double décomposition suivie d'une calcination à  $900^\circ\text{C}$  [11].

### *Méthodes analytiques*

L'orthophosphate a été dosé par spectrophotométrie après complexation par le réactif vanadomolybdique [12].

Les ions chlorures ont été titrés par potentiométrie au nitrate d'argent [13].

La teneur en calcium a été déterminée par complexométrie à l'EDTA [14].

### *Méthodologie d'étude*

Le système est présenté dans un triangle rectangle isocèle (Fig. 1) où les compositions ont été exprimées en coordonnées de Jänecke [15]

$$X = \frac{200n_{\text{Ca}^{2+}}}{P}; \quad Y = \frac{100n_{\text{Cl}^-}}{P}; \quad Z = \frac{100n_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \quad (1)$$

avec

$$P = 2n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{K}^+} = 3n_{\text{PO}_4^{3-}} + n_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

où  $n_i$  est le nombre de moles du constituant  $i$  (anion, cation ou molécules d'eau).

Pour l'établissement du diagramme la méthode des ensembles de Chrétien [16] et la méthode des restes de Shreinemakers [17] ont été exclusivement employées, étant donné la faible solubilité du phosphate de calcium et la durée relativement longue, de mise en équilibre des mélanges.

De façon générale: les mélanges sont préparés à partir de solutions, titrées des sels solubles et de solides; les mélanges, situés à l'intérieur du prisme  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , sont préparés à partir de solutions tirées de  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . La solution de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  n'introduit pas de nouveaux ions au système.

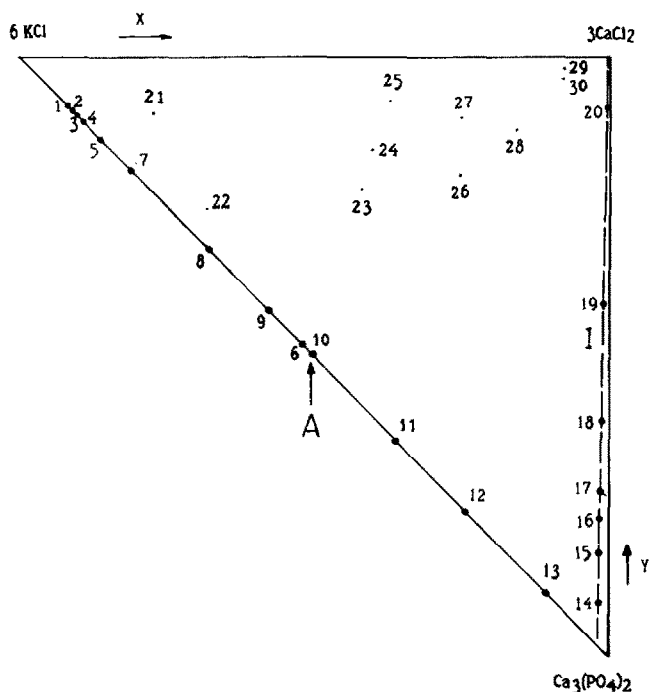


Fig. 1. Représentation du système  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Les ensembles, disposés dans des flacons en polyéthylène, ont été maintenus dans un bain thermostaté à  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  et agités pendant une durée de 24 mois. L'évolution du spectre de diffraction des rayons X a été suivie sur des prélèvements périodiques du solide et l'équilibre est considéré comme atteint lorsque plusieurs spectres successifs sont identiques.

## RESULTATS

### Système $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$

Les résultats présentés dans le Tableau 1 correspondent aux mélanges préparés à partir d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   $\beta$  solide.

A  $25^\circ\text{C}$  le chlorure de calcium hexahydraté est stable [2,3,4], sa solubilité est de 45,3 g pour 100 g de solution [1]. Le phosphate tricalcique est peu soluble dans l'eau, son produit de solubilité à  $25^\circ\text{C}$  est de  $1,2 \times 10^{-29}$  [18]. Par ailleurs le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  a fait l'objet de nombreuses études relative au phénomène d'hydrolyse [5-9].

A l'équilibre les seules phases solides qui apparaissent sont  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Tableau 1). Sur la Fig. 2 est représenté l'isotherme à  $25^\circ\text{C}$  de ce système.

TABLEAU 1

Isotherme à 25 °C du système  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\ \beta\text{-H}_2\text{O}$

Solution saturée composition pondérale			Solution saturée coordonnées de Jänecke		Phases solides en équilibre
%CaCl <sub>2</sub>	%Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> O	Y	Z	
1,64	0,00	98,96	100	18588	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
2,96	0,00	97,04	100	10099	
5,09	0,00	94,91	100	5744	
9,96	0,00	90,04	100	2785	
12,21	0,00	87,79	100	2215	
24,24	0,00	75,76	100	963	
26,41	0,00	73,59	100	858	
34,04	0,00	65,96	100	597	
39,42	0,00	60,58	100	473	
43,11	0,00	56,89	100	407	
43,57	0,00	54,43	100	385	Ca <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

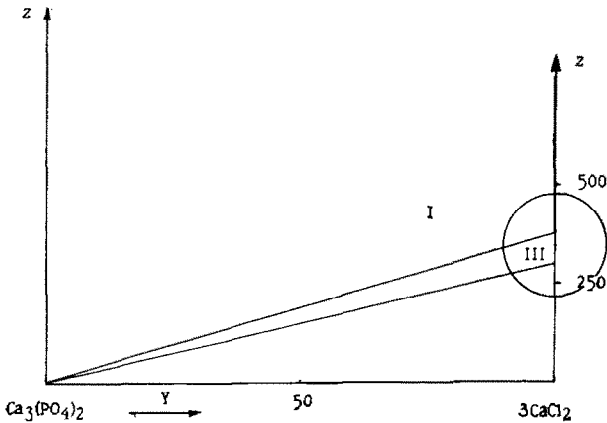
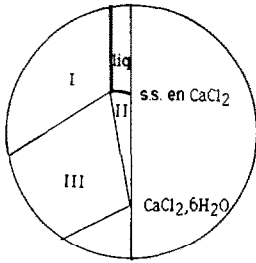


Fig. 2. Isotherme à 25 °C du système  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\ \beta\text{-H}_2\text{O}$ : liq, liquide; I,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\ \beta$  + liquide; II,  $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + liquide; III,  $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\ \beta$  + liquide.

TABLEAU 2

Isotherme à 25 °C du système  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta-\text{H}_2\text{O}$ . Echantillons préparés à partir  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  et  $\text{H}_2\text{O}$

N°	Coordonnées de Jänecke						pH solutions saturées	Phases solides en équilibre
	Ensembles			Solution saturée				
	X	Y	Z	X	Y	Z		
1	8,01	91,99	997	0,00	97,14	1485	6,90	
2	8,49	91,51	1056	0,00	99,62	1148	6,82	
3	9,34	90,66	1180	0,00	99,57	1528	6,77	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
4	10,39	89,61	1332	0,00	99,72	1477	6,69	
5	13,42	86,58	1767	0,00	99,59	1070	6,55	
6	48,13	51,87	6804	0,00	97,14	15232	6,32	

### Système $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$

Pour les mélanges préparés à partir de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  solide et de solutions de  $\text{KCl}$ , les résultats sont présentés dans le Tableau 2 et la Fig. 3. Les solutions étudiées sont en équilibre avec le phosphate tricalcique  $\beta$ .

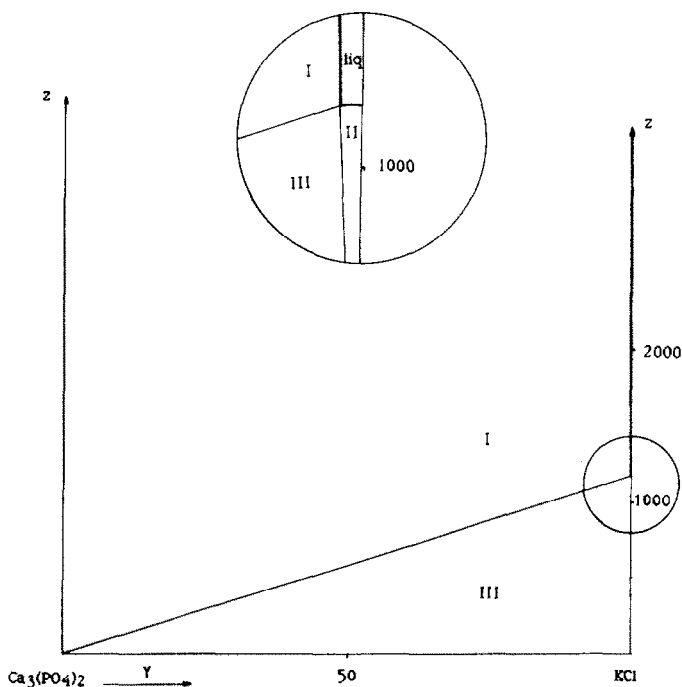


Fig. 3. Isotherme à 25 °C du système  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta-\text{H}_2\text{O}$ , échantillons préparés à partir des sels  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  et d'eau: liq, liquide; I,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  + liquide; II,  $\text{KCl}$  + liquide; III,  $\text{KCl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  + liquide.

TABLEAU 3

Isotherme à 25° C du système  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\beta-\text{H}_2\text{O}$ . Echantillons préparés à partir de solution de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  et  $\text{CaCl}_2$  avec ajouts de  $\text{KCl}$  (a) ou de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  (b)

N°	Coordonnées de Jänecke						pH solutions saturées	Phases solides en équilibre <sup>a</sup>
	Ensembles			Solution saturée				
	X	Y	Z	X	Y	Z		
7(a)	19,09	80,69	962	0,00	99,07	2292	5,24	Ap + KCl
8(a)	32,47	67,28	929	0,00	98,93	1525	5,37	
9(a)	42,24	57,35	877	0,00	97,97	2006	5,74	
10	49,76	49,76	830	0,00	95,62	4117	5,71	Ap
11(b)	64,35	35,46	970	0,00	94,00	4569	5,24	
12(b)	75,83	24,03	953	0,00	81,55	12341	5,84	
13(b)	89,49	10,47	900	0,00	42,93	74351	5,67	

<sup>a</sup> Ap, Produits apatitiques.

En raison des côtes en eau élevées le domaine triphasé  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  n'a pas été exploré. Le domaine de cristallisation du chlorure de potassium dans l'eau est réduit et se trouve plaqué sur l'axe  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Seule la solution saturée est représentée sur le diagramme.

*Ensembles préparés à partir de solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  avec ajouts de  $\text{KCl}$  ou de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  solide*

Les volumes des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  sont tels que le point représentatif de ce mélange a pour coordonnées  $X = 50$ ,  $Y = 50$ . Les différents ensembles sont alors obtenus par ajout de différentes proportions de chlorure de potassium ou de phosphate tricalcique tel que par leur composition couvrent le système  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Les spectres de diffraction des rayons X des solides de fonds obtenus à l'équilibre indiquent la formation de composés apatitiques de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$  seuls ou en présence de  $\text{KCl}$ . Les résultats des analyses sont consignés dans le Tableau 3.

### *Étude de la coupe I (Fig. 1)*

Les résultats précédents ainsi que des travaux antérieurs [19] nous incitent à considérer que le comportement du phosphate tricalcique  $\beta$  dépend de la nature du milieu.

Pour cette coupe les ensembles sont préparés à partir de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  solide (environ 2 g), d'une solution titrée et très diluée de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (environ 0,03% en poids de sel) et d'une solution titrée de  $\text{CaCl}_2$ . Les différents ensembles correspondent à des quantités variables de chlorure de calcium, leurs compositions sont telles qu'ils se situent dans le système global.

TABLEAU 4

Isotherme à 25° C de la coupe I

N°	Coordonnées de Jänecke						pH solutions saturées	Phases solides en équilibre
	Ensembles			Solution saturée				
	X	Y	Z	X	Y	Z		
14	99,01	8,06	2438	76,89	92,41	33477	4,89	
15	98,94	16,66	2442	86,74	95,23	40780	4,75	
16	98,96	22,53	2413	89,48	98,24	16664	4,53	Produits apatitiques
17	99,21	27,05	2391	95,80	97,91	10312	4,29	
18	99,49	38,50	2114	99,13	99,14	6740	4,26	
19	99,66	58,32	2435	99,23	99,55	4597	4,14	
20	99,91	90,20	2424	99,27	99,93	2082	3,87	

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4. Les équilibres ont été atteints rapidement. Les phases solides obtenues à l'équilibre sont des produits apatitiques.

*Ensemble appartenant au triangle KCl-CaCl<sub>2</sub>-A (A: X = 50, Y = 50)*

Les mélanges ont été préparés à partir des solutions titrées de KCl, de CaCl<sub>2</sub> et de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, leurs compositions sont telles qu'ils se situent dans le prisme KCl-CaCl<sub>2</sub>-A-H<sub>2</sub>O. Les résultats des analyses sont notés dans le Tableau 5. A l'équilibre les phases solides qui apparaissent sont des mélanges de KCl et de produits apatitiques ou de CaHPO<sub>4</sub> et CaK<sub>3</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

TABLEAU 5

Isotherme à 25° C du système KCl-CaCl<sub>2</sub>-A (A: X = 50, Y = 50)

N°	Coordonnées de Jänecke						pH solutions saturées	Phases solides en équilibre <sup>a</sup>
	Ensembles			Solution saturée				
	X	Y	Z	X	Y	Z		
21	22,59	89,71	1288	13,03	100,00	1301	3,96	
22	31,28	72,99	1017	5,50	100,00	1485	4,12	
23	58,26	78,55	720	52,42	100,00	869	3,19	
24	59,57	84,11	761	55,08	100,00	926	3,33	
25	61,60	91,95	803	55,01	100,00	1020	3,01	KCl + Ap
26	74,63	79,47	486	79,40	100,00	782	2,70	
27	75,13	88,42	584	76,65	100,00	845	2,77	
28	83,47	86,66	454	90,55	100,00	679	2,80	
29	92,16	98,39	478	90,75	100,00	578	2,99	
30	91,92	95,04	443	91,01	100,00	501	2,35	0.1.0 + 3.1.0

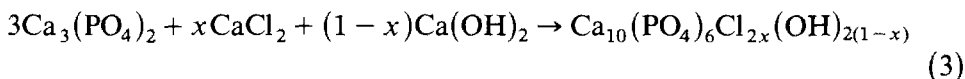
<sup>a</sup> Ap, Produit apatitique; 0.1.0, CaHPO<sub>4</sub>; 3.1.0, CaK<sub>3</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## INTERPRETATION

Dans l'étude, des systèmes  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  et  $\text{KCl-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  où les échantillons sont préparés à partir des sels constitutifs, il n'y a ni hydrolyse ni transformation du  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$ . Dans ces conditions les seules phases solides qui apparaissent dans ces diagrammes sont les composés de départ. Les pH des solutions sont acides et varient de 1 à 3,5.

Sachant que  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ne modifie pas la nature des ions dans le milieu, l'étude de ces mêmes systèmes et d'une coupe très voisine, reproduite en modifiant les conditions opératoires par l'introduction de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  en proportions variables (à l'état de trace ou en quantité plus importante) conduisent à la formation de produits à structure apatitique résultant de l'hydrolyse du phosphate tricalcique. Les pH des solutions restent acides et sont compris entre 3,87 et 5,84.

La réaction de formation du produit apatitique peut s'écrire suivant le schéma réactionnel:



L'hydrolyse peut s'écrire du point de vue phénoménologique de la manière suivante:



Pour le système  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$  en absence de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  dans le milieu réactionnel les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  présents sont libérés par  $\text{CaCl}_2$  très soluble. Les ions calcium s'hydrolysent suivant la réaction:



$\text{Ca}(\text{OH})_2$  peu soluble apporte dans le milieu des ions  $\text{OH}^-$  suivant la réaction:



L'absence de formation dans ce cas, de produits apatitiques suivant la réaction (3) s'explique par le fait que le phosphate tricalcique  $\beta$  peu soluble est solide et que son bon état de cristallisation diminue considérablement sa réactivité.

L'introduction dans le milieu réactionnel, de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  très soluble, apporte les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  qui libère les ions  $\text{OH}^-$ . Tous les ions intervenant dans la formation de produits apatitiques sont alors présents et permettent leur précipitation. Parallèlement la présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le milieu conduit à la formation du phosphate de calcium amorphe [20] plus réactif que le phosphate tricalcique  $\beta$  qui donne également par hydrolyse à des produits apatitiques.



Pour le système  $\text{KCl}-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ , lorsque les échantillons sont obtenus par mélange de  $\text{KCl}$  et de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  très peu soluble et peu réactif, les conditions de formation de produits apatitiques ne sont pas réunies.

Lorsque les échantillons sont préparés à partir de solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , le phosphate tricalcique amorphe précipite avant de procéder aux ajouts et l'hydrolyse de ce dernier commence.

Ces résultats ainsi que ceux relatifs aux mélanges dont la composition se situe dans le prisme  $\text{KCl}, \text{CaCl}_2, \text{A}$  ( $\text{A}: X = 50, Y = 50$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$  confirment la nécessité de la présence des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le milieu réactionnel pour que l'hydrolyse du phosphate tricalcique  $\beta$  se produise.

La cinétique d'hydrolyse du phosphate tricalcique  $\beta$  est très lente, mais elle se trouve accélérée par les germes d'apatite provenant de la réaction entre les ions  $\text{PO}_4^{3-}, \text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  présents simultanément dans le milieu et probablement par l'hydrolyse du phosphate de calcium amorphe formé in situ [20]. En effet lors de l'étude de la coupe I, où  $\text{K}_3\text{PO}_4$  est introduit pratiquement à l'état de traces, il y a disparition de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  et formation de produits apatitiques.

Les produits apatitiques précipitent et restent stables dans des milieux salins acides dont les pH varient entre 2,70 et 5,84 étant données les valeurs des pH des solutions, à l'équilibre, des différents échantillons.

## CONCLUSION

Le diagramme d'équilibre du système  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  et sous la pression atmosphérique établi de deux manières, d'une part en faisant intervenir  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$  préparé à haute température et d'autre part en modifiant la nature des produits servant à la préparation des échantillons par l'introduction de l'orthophosphate de potassium a conduit à préciser les conditions d'obtention des produits apatitiques.

Pour les deux systèmes limites faisant intervenir le phosphate tricalcique  $\beta$ , la cinétique de son hydrolyse a été modifiée en amorçant la cristallisation des produits apatitiques par des germes, ces derniers provenant de la réaction entre les ions présents en solution et de la précipitation de phosphate de calcium amorphe qui s'hydrolyse en apatite.

## RÉFÉRENCES

- 1 V.A. Polosin et M.I. Chakmparionov, Zh. Fiz. Khim., 13 (1939) 541.
- 2 Roozeboom, Rec. Trav. Chim., 8 (1889) 1.
- 3 H. Basset, Barton, Foster et Pateman, J. Chem. Soc., (1933) 151.
- 4 Shepelev, Lyashenko et Druzhinin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 75 (1950) 375.

- 5 G. Montel, *Bull. Soc. Chim.*, (1953) 506.
- 6 G. Fourietier, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 205 (1937) 413.
- 7 H.T. Britton, *J. Chem. Soc.*, 131 (1927) 644.
- 8 A. Sanfourche, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 192 (1931) 1225.
- 9 R.V. Kachalovz, R.G. Lepelina, T.A. Semenova et Ya.E. Shmulyalovskii, *Zh. Prikl. Khim.* Leningrad, 47 (1974) 737.
- 10 W.B. Lee et A.C. Egerton, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 706.
- 11 J.C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2923.
- 12 G. Charlot, *Chimie Analytique Quantitative II*, Masson, Paris, 6<sup>ème</sup> édn., 1974, p. 384.
- 13 AFNOR Norme Française NF T 20.481, Novembre 1979.
- 14 A.D. Ince et W.A. Forster, *Analyst*, 85 (1960) 608.
- 15 E. Jänecke, *Z. Anorg. Chem.*, 51 (1906) 132.
- 16 A. Chretien, *Ann. Chem.*, 12 (1929) 26.
- 17 F.A.H. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 11 (1893) 76.
- 18 T.M. Gregory, E.C. Moreno, J.M. Patel et W.E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 78A (1974) 667.
- 19 R. Rokbani, M. Dogguy et N. Kbir-Arighuib, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, 299 (1984) 415.
- 20 J.L. Meyer et E.D. Eanes, *Calci. Tiss. Res.*, 25 (1978) 59.