

Synthèse, caractérisation et thermochimie du phosphate trimagnésien et du phosphate tricalcique

S. Ben Abdulkader, A. Ben Cherifa, I. Khattech, M. Jemal*

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, Tunis 1060, Tunisie

Received 1 March 1999; received in revised form 30 May 1999; accepted 31 May 1999

Abstract

Le phosphate trimagnésien $Mg_3(PO_4)_2$ (triMg) a été synthétisé pur et bien cristallisé par la réaction à l'état solide entre l'oxyde de magnésium et le phosphate diammonique. Le phosphate tricalcique β $Ca_3(PO_4)_2$ (triCa) a été préparé par la méthode de double décomposition. Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyse chimique. Les enthalpies de dissolution de ces phosphates dans l'acide nitrique à 9% en masse ont été mesurées à 25°C, à l'aide d'un calorimètre isopéribolique. Les valeurs obtenues sont: (-232.6 ± 2.7) kJ mol^{-1} , (-130.3 ± 1.2) kJ mol^{-1} respectivement pour le triMg et triCa. La combinaison de ces grandeurs avec les enthalpies de formation, de dissolution et de dilution, dans le même solvant, des produits intervenant dans les cycles thermochimiques, a permis de déterminer les enthalpies standards de formation de ces matériaux. Ces grandeurs sont: -3706 kJ mol^{-1} pour le triMg et -4056 kJ mol^{-1} pour le triCa. Ces valeurs, ainsi que celles obtenues précédemment pour le triSr et le triBa, sont discutées en tenant compte de la coordinance de l'atome métallique et de l'énergie de la liaison métal-oxygène.

Trimagnesium phosphate $Mg_3(PO_4)_2$ (triMg) and β tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ (triCa) have been prepared and characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and chemical analysis. Using an isoperibol calorimeter the heat of solution of these products in a 9% weight nitric acid solution were determined. They are (-232.6 ± 2.7) kJ mol^{-1} , (-130.3 ± 1.2) kJ mol^{-1} , respectively. Combining these results with those found by dissolving other products and entities involved in thermochemical cycles, allows to determine the standard enthalpies of formation of these phosphates. These quantities are -3706 kJ mol^{-1} for triMg and -4056 kJ mol^{-1} for triCa. These values together with those obtained previously for triSr and triBa were discussed taking into account the coordination number and the metal-oxygen bond energy. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Tricalcium phosphate; Trimagnesium phosphate; Heat of solution; Enthalpy of formation

1. Introduction

L'incorporation du magnésium dans les phosphates biologiques à structure apatitique joue un rôle très important dans les calcifications anormales des tissus

des vertébrés. Ces calcifications sont accompagnées d'un dépôt de phosphates au magnésium tels que le phosphate trimagnésien, la whitlockite etc. Dans le but de contribuer à une meilleure connaissance du mécanisme de formation des phosphates mixtes au calcium–magnésium, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse et à l'étude thermo-

*Corresponding author. Fax: +216-1885-008.

Tableau 1

Paramètres cristallographiques des phosphates étudiés et rapport atomique Me/P déterminé par analyse chimique

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Me/P
triMg	7.578 ± 0.004	8.218 ± 0.004	5.063 ± 0.003	1.496
Réf [3]	7.595	8.230	5.077	–
triCa	10.427 ± 0.003	10.427 ± 0.003	37.380 ± 0.004	1.504
Réf [4]	10.429	10.429	37.38	–

chimique des phosphates limites tricalcique et trimagnésien.

2. Synthèse

2.1. Le trimagnésien (triMg)

Le phosphate trimagnésien a été synthétisé pur et bien cristallisé par la réaction à l'état solide entre l'oxyde de magnésium et le phosphate diammonique. Le mélange de solides finement broyé en présence d'acétone, est soumis à plusieurs recuits entrecoupés de broyages et d'homogénéisation dans l'acétone. Le premier recuit est effectué à 500°C pendant 15 h, le second à 750°C durant 24 h et le dernier à 900°C pendant 72 h. La synthèse est achevée par un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

2.2. Le tricalcique (triCa)

Le phosphate tricalcique β a été préparé par la méthode de double décomposition préconisée par Heughebaert [1]. Cette méthode consiste à faire réagir à pH très voisin de 10, le nitrate de calcium en solution ammoniacale sur le monohydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en solution ammoniacale également. Le précipité gélatineux obtenu est séché à 70°C. Après calcination à 900°C pendant 24 h, il conduit au β triCa.

3. Contrôle et caractérisation

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

3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée au moyen d'un diffractomètre du type PW3710 BASED. Les diagrammes obtenus présentent des raies fines montrant que les produits préparés sont constitués d'une phase unique. Le triMg cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. Quant au phosphate triCa il possède une structure différente en cristallisant dans le système hexagonal de groupe d'espace $R-3c$. Les paramètres cristallographiques de ces phosphates sont consignés dans le Tableau 1.

3.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} a été effectuée en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer 7700 FT-IR. Les spectres réalisés pour les solides préparés sont spécifiques de ce type de phosphates et ne présentent pas les bandes caractéristiques des groupements susceptibles d'exister comme impuretés dans ce type de produits, tels que les ions HPO_4^{2-} (1180–1200, 875 cm^{-1}), CO_3^{2-} (1410–1450, 860–885 cm^{-1}) et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (1200–1250 cm^{-1}) (Fig. 1). Toutefois certaines bandes parasites sont apparues à 3450, 1645 et 1384 cm^{-1} . Elles sont dues à l'eau et aux nitrates qui existent dans le KBr à l'état de traces.

3.3. Analyse chimique

Le calcium et le magnésium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. La teneur en phosphore a été déterminée par colorimétrie selon la méthode de Gee et Deitz [2]. Le Tableau 1 donne le rapport atomique Métal-phosphore. Ce rapport est très proche de la valeur théorique (1.50).

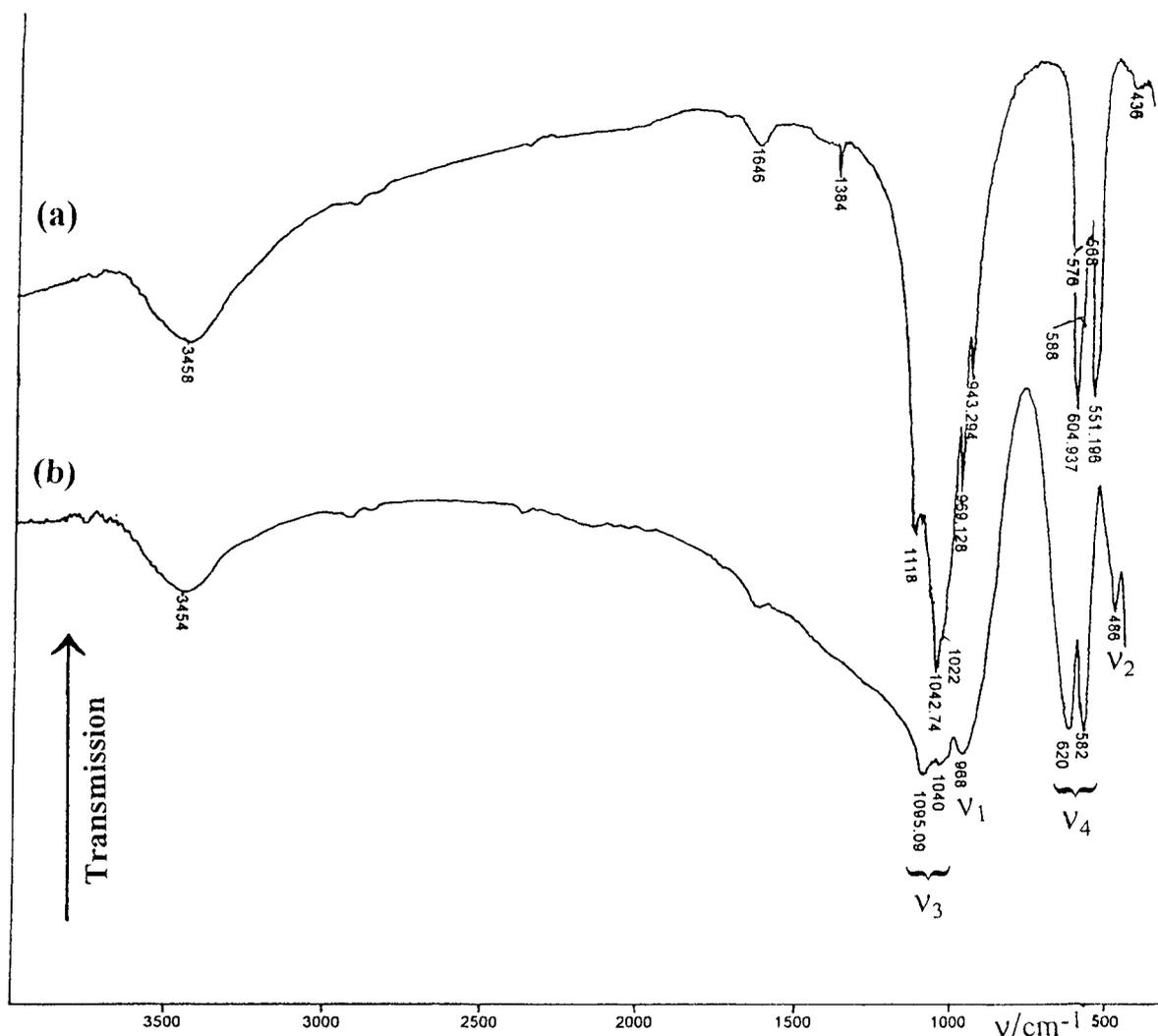


Fig. 1. Spectres d'absorption infrarouge des phosphates: (a) Tricalcique (b) Trimagnésien ν_1 élongation symétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_2 déformation symétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_3 élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_4 déformation antisymétrique des ions PO_4^{3-} .

4. Etude thermochimique

4.1. Dispositif expérimental

Le montage utilisé est un calorimètre isopéribolique déjà décrit dans des travaux antérieurs [5,6]. La cellule calorimétrique comporte principalement une sonde à thermistance (2002Ω à 25°C) constituant l'une des quatre branches d'un pont de Wheatstone, une boule d'introduction du solide ou du liquide et une résistance d'étalonnage par effet Joule.

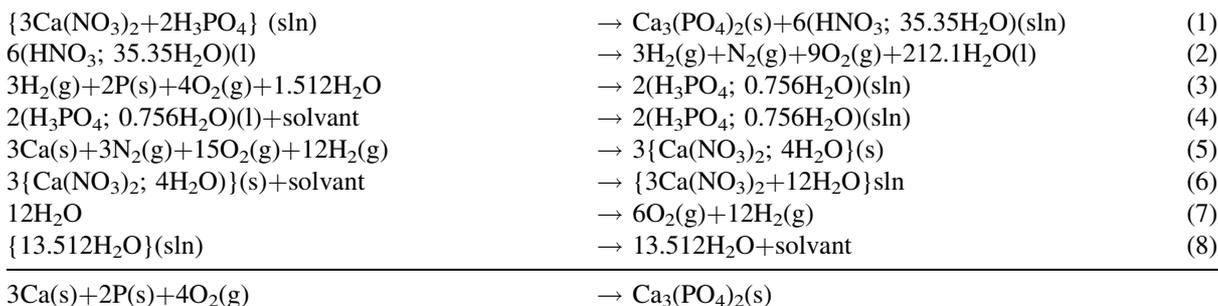
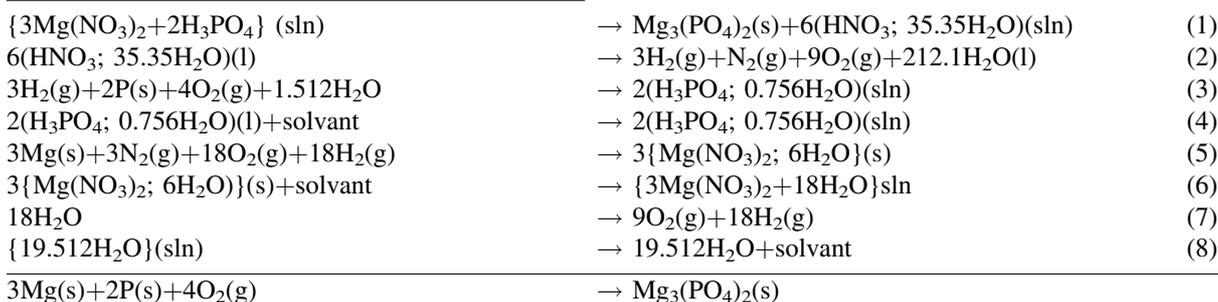
La manipulation consiste d'abord à rechercher un régime quasi-stationnaire en portant le contenu de la cellule calorimétrique pratiquement à la même température que le bain extérieur thermostaté à $(25.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$. L'établissement de ce régime se traduit par une ligne de base s'écartant très peu de l'horizontale. A ce moment on provoque une perturbation dans la cellule calorimétrique par une opération d'étalonnage, de dilution ou de dissolution. La tension de déséquilibre du pont résultante subit alors un saut "D", suivi au bout de 2 à 3 min par un rétablissement

du régime stationnaire se traduisant par une nouvelle ligne de base pratiquement parallèle à la première.

Ce dispositif a été préalablement testé par la réaction de dissolution du trihydroxyméthyl aminométhane ou "THAM", dans une solution de HCl à 1 mol kg⁻¹. Pour cela, des quantités variables de THAM sont dissoutes progressivement à une température très voisine de 298 K, dans 350 ml de solution d'acide [5,6].

4.2. Mesure de l'enthalpie de dissolution

L'échantillon est dissous dans les mêmes conditions de température, dans un volume de 350 ml de solution d'acide nitrique de concentration permettant une



dissolution rapide et totale. Des expériences préliminaires ont été réalisées avec des solutions acides à différentes concentrations. La concentration en acide nitrique égale à 9% en masse paraît la mieux adaptée à l'étude calorimétrique des phosphates étudiées dans nos conditions de travail (Tableau 2).

Les mesures des enthalpies de dissolution de ces phosphates dans l'acide nitrique ont été réalisées en

dissolvant progressivement des quantités variables de produit. Les quantités cumulées de l'échantillon sont très faibles par rapport à la quantité d'acide utilisée, et la sensibilité de l'appareillage ne permet pas de déceler les variations de l'enthalpie consécutives à la variation de concentration de la solution finale.

Comme mentionné plus loin, les séquences de réactions proposées pour la détermination des enthalpies standards de formation font appel à la réaction de dissolution du nitrate métallique dans le même solvant il est donc nécessaire de déterminer l'enthalpie correspondant à cette dissolution.

4.3. Détermination des enthalpies standards de formation

4.3.1. Le triCa

Pour déterminer l'enthalpie standard de formation des phosphates soumis à l'étude, il est nécessaire d'imaginer une succession de réactions dont le bilan final représente la réaction de formation. Les schémas réactionnels proposés ci-dessous font intervenir des réactions de formation de composés ou d'entités connus et des réactions de dissolution ou de dilution dans l'acide nitrique. Les enthalpies correspondant à ces

Tableau 2

Enthalpies de dissolution des phosphates trimagnésien et tricalcique dans l'acide nitrique 9% en masse (HNO₃; 35.35 H₂O). ε est la moyenne des coefficients d'étalonnage et D le saut enregistré entre les lignes de base par suite de la dissolution de l'échantillon

No. de l'exp	m (g)	ε (J mm ⁻¹)	D (mm)	$\Delta_{\text{sol}}H$ (J)	Erreur (J)
1	0.04540	0.34524	117.0	40.394	1.556
2	0.06604	0.34405	168.0	57.800	0.756
3	0.05042	0.34075	132.0	44.979	2.336
4	0.03519	0.33965	90.5	30.738	1.982
5	0.07543	0.33950	196.0	66.542	1.450
6	0.11967	0.34180	307.0	104.932	2.885
7	0.13337	0.34440	344.0	118.473	0.894
8	0.09098	0.33775	238.5	80.553	0.977
9	0.10859	0.34370	281.0	96.579	1.854

$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = (-885.0 \pm 10.5) \text{ J g}^{-1} = (-232.6 \pm 2.7) \text{ kJ mol}^{-1}$$

1	0.09371	0.43806	91.5	40.083	0.573
2	0.07523	0.43346	72.0	31.209	0.511
3	0.12801	0.43263	127.0	54.944	0.637
4	0.18454	0.43451	178.0	77.343	1.376
5	0.17454	0.42594	169.5	72.197	0.425
6	0.16582	0.43304	165.0	71.453	0.620
7	0.24682	0.43074	235.0	101.226	2.013
8	0.21619	0.44203	209.0	92.385	1.965

$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = (-420.2 \pm 3.8) \text{ J g}^{-1} = (-130.3 \pm 1.2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

différentes réactions, ont été tirées de la littérature ou mesurées par le même dispositif et selon le même protocole expérimental que pour les phosphates étudiés.

4.3.2. Le triMg

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les enthalpies standards de dissolution et de formation des différentes entités.

Tableau 3

Enthalpies standards de dissolution et de formation de différentes entités

	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	Réf.	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	Réf.
HNO ₃ ; 35.35H ₂ O	-	-	-206.8	[8]
H ₃ PO ₄ ; 0.756H ₂ O	-7.87 ± 0.04	[7]	-1271.8	[8]
H ₂ O	0	[7]	-285.8	[9]
Mg(NO ₃) ₂ ; 6H ₂ O	22.8 ± 0.3	Présent travail	-2611	[9]
Ca(NO ₃) ₂ ; 4H ₂ O	33.3 ± 0.2	[7]	-2132.3	[9]
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-232.6 ± 2.7	Présent travail	-3706	Présent travail
			-3874.8	[10]
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-130.3 ± 1.2	Présent travail	-4056	Présent travail
			-4116.8	[10]

La comparaison des valeurs trouvées pour l'enthalpie de formation des phosphates étudiés avec celles de la littérature montre que nos valeurs sont inférieures, de quelques pourcents, à ces dernières.

5. Discussion des résultats

Le Tableau 4 regroupe les enthalpies standards de formation des phosphates de magnésium, de calcium,

Tableau 4

Enthalpies standards de formation de phosphates alcalino-terreux et énergies de dissociation des liaisons Me–O

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.	D° (298 K, Me–O) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
Mg (0.72 Å)	-3706	Présent travail	363.2 ± 12.6	[13]
Ca (0.99 Å)	-4056	Présent travail	402.1 ± 16.7	[13]
Sr (1.16 Å)	-4110	[11]	425.5 ± 16.7	[13]
Ba (1.34 Å)	-4120	[12]	561.9 ± 13.4	[13]

de strontium et de baryum, ainsi que les rayons ioniques du cation métallique correspondant. L'examen de ce tableau montre que le phosphate trimagnésien possède l'enthalpie de formation la plus importante. On remarque également que l'enthalpie standard de formation diminue lorsque le rayon ionique du cation métallique augmente. Cette diminution est probablement liée à l'évolution de la force de liaison Me–O représentée dans ce tableau par l'énergie de dissociation $D^\circ(298\text{ K, Me-O})$. Cette dernière est d'autant plus importante que le cation alcalino-terreux est plus gros. Il faut toutefois noter que ce tableau donne les énergies de dissociation des liaisons établies dans les molécules diatomiques à l'état de gaz parfait.

Il apparaît ainsi que les interactions existant dans ces phosphates à l'état solide ne modifient pas les séquences de variation de l'énergie de liaison Me–O.

La Fig. 2 présente la variation de l'enthalpie standard de formation des phosphates trimétalliques, ainsi que celle de l'énergie de la liaison Me–O ($-D^\circ(\text{Me-O})$) en fonction du rayon ionique du cation métallique. Ces deux grandeurs décroissent différemment lorsque le rayon du cation augmente. C'est ainsi que du côté du Mg–Ca une diminution importante est observée entre l'enthalpie de formation du phosphate trimagnésien et celle du tricalcique bien que les énergies de liaison Me–O ne varient pas beaucoup, alors que du côté du Sr–Ba l'énergie de la liaison Sr–O est plus élevée que

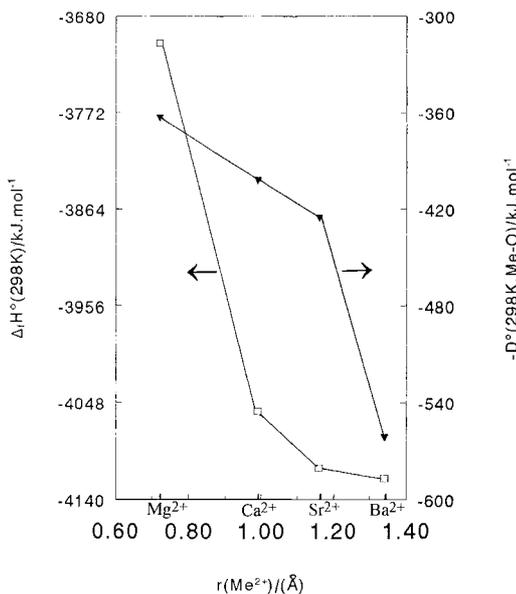


Fig. 2. Enthalpies standards de formation des phosphates alcalino-terreux et énergies de dissociation des liaisons Me–O en fonction du rayon ionique du cation métallique.

Tableau 5

Longueur des liaisons cation-oxygène et coordinance du cation pour les phosphates trimétalliques étudiés (valeurs tirées de la [10])

Composés	Distance cation-oxygène (Å)	Coordinance du polyèdre
Mg ₃ (PO ₄) ₂	2.121	6
	2.029	5
	moy. 2.079	5.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.435	7
	2.487	8
	2.537	8
	2.538	3
	2.263	6
moy. 2.451	6.4	
Sr ₃ (PO ₄) ₂	2.865	12
	2.666 × 2 ^a	10 (×2)
	moy. 2.732	10.67
Ba ₃ (PO ₄) ₂	3.015	12
	2.809 × 2	10 (×2)
	moy. 2.878	10.67

^a2 sites.

celle de Ba–O par contre les enthalpies de formation correspondantes accusent une variation très faible. Il apparaît ainsi que la variation de l'énergie de la liaison Me–O ne permet pas à elle seule d'expliquer celle de l'enthalpie de formation de ces phosphates. Des considérations structurales et géométriques doivent être prises en compte.

Le Tableau 5 regroupe les distances moyennes cation-oxygène ainsi que les coordinances du polyèdre formé par le cation et les atomes d'oxygène qui l'entourent. L'examen de ce tableau montre que la coordinance du cation ainsi que la distance moyenne cation-oxygène augmentent en allant du triMg au triBa. Cependant, on remarque que le baryum et le strontium possèdent la même coordinance et des distances moyennes cation-oxygène très voisines. On peut donc penser que, pour les ions volumineux, le passage d'un ion (Sr^{2+}) à un autre (Ba^{2+}) est accompagné d'une variation de l'énergie de la liaison Me–O beaucoup plus grande dans l'état gazeux qu'elle ne l'est dans l'état solide, et ceci par suite de l'influence des autres groupements du réseau.

En revanche la diminution importante de l'enthalpie de formation observée lors du passage du triMg au triCa semble être la conséquence de trois effets: le changement de structure cristalline, l'accroissement

de la coordinance moyenne et l'augmentation de l'énergie de la liaison métal-oxygène.

References

- [1] J.C. Heughebaert, Thèse de Doctorat, Toulouse, 1977.
- [2] A. Gee, V.R. Deitz, *Ann. Chim. Fr.* 25 (1953) 1320.
- [3] A.G. Nord, P. Kierkegaard, *Acta. Chem. Scand.* 22 (1968) 1466.
- [4] Fiche ASTM No. 9–169.
- [5] A. Ben cherifa, B. Omezzine, M. Jemal, *J. Soc. Chim. Tun.* 11 (1984) 53.
- [6] A. Ben cherifa, M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.* 10 (1985) 543.
- [7] A. Ben cherifa, Thèse de spécialité, Université de Tunis II, 1988.
- [8] V.B. Parker, D.D. Wagman, W.H. Evans, Selected values of chemical thermodynamic properties, Technical note 270–6, NBS circular 500, US Department of Commerce, Table 94, 1971, p. 45.
- [9] Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- [10] P. Vieillard, Thèse de Doctorat, Toulouse, 1978.
- [11] I. Khattech, M. Jemal, *Thermochim. Acta.* 298 (1997) 17–21.
- [12] I. Khattech, J.L. Lacout, M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.* 21 (1996) 251–258.
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1998–99.