

ETUDE THERMOLYTIQUE ET POLYMORPHIQUE DES COMPOSES $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

R. ROKBANI et N. KBIR-ARIGUIB

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

(Reçu le 9 août 1989)

ABSTRACT

$\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ have been studied using thermogravimetric and differential thermal analysis. X-ray and IR patterns of the pentahydrate and its anhydrous form are given.

The dehydration of $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ occurs in one step. The anhydrous KCaPO_4 exhibits a polymorphic transformation.

Dehydration of $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ occurs in five steps giving four hydrated salts containing 3, 2, 1.5 or 1 mol H_2O . $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ exhibits three polymorphic transformations at 640 °C, 715 °C and 1010 °C.

RÉSUMÉ

Les composés $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiés par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. Les spectres de diffraction X et d'absorption IR du pentahydrate et de l'anhydre correspondant sont donnés.

La déshydratation de $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'effectue en une seule étape. Le sel anhydre KCaPO_4 présente une transformation polymorphique.

La déshydratation de $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s'effectue en cinq étapes mettant en évidence les sous-hydrates à 3, 2, 1,5 et 1 H_2O . Le sel anhydre $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ présente trois transformations polymorphiques à 640 °C, 715 °C et 1010 °C.

INTRODUCTION

L'établissement du diagramme de solubilité à 25 °C du système $\text{K}_3\text{PO}_4\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--H}_2\text{O}$ [1] a permis de révéler l'existence de deux sels hydratés à solubilité incongruente: $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier a été mis en évidence pour la première fois. Ces deux sels ont fait

l'objet d'une étude par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des phosphates

Les sels anhydres KCaPO_4 et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ sont obtenus par réaction solides-solides en utilisant des produits de marque Merck et de qualité "pour analyse".

Préparation de KCaPO_4

Un mélange de KH_2PO_4 et de CaO , dans les proportions stoechiométriques correspondant à la réaction $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{KCaPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, est maintenu à la température de 900°C durant cinq heures pendant lesquels de fréquents broyages d'homogénéisation sont effectués. Le sel obtenu est identifié par son spectre de diffraction X [2].

Préparation de $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$

Un mélange de K_3PO_4 et KCaPO_4 dans les proportions définies par la réaction $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{KCaPO}_4 \rightarrow \text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ est traité de la même manière que précédemment pour KCaPO_4 .

Préparation de KCaPO_4 et $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ hydratés

Les sels hydratés sont obtenus à partir de $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ et de solutions de K_3PO_4 en tenant compte du diagramme de solubilité [1].

$\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C'est préparé en mélangeant, dans les proportions massiques 10 : 90, $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ solide et une solution de K_3PO_4 à 30% en poids.

$\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C'est obtenu par action d'une solution de K_3PO_4 à 45% en poids sur $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, solide dans les proportions massiques 95 : 5.

Pour les deux préparations les mélanges sont mis à l'agitation à 25°C pendant une période d'au moins deux mois.

Après identification des sels par leur spectre de diffraction X [1,3] et analyse chimique, ces sels sont conservés dans leur solution. Pour chaque essai une partie de l'ensemble est filtrée et éssorée sur plaques poreuses.

Méthodes expérimentales

Les spectres de diffraction de rayon X de poudre ont été réalisés à l'aide d'un ensemble de diffraction X Philips constitué d'un générateur PW 1730/10 muni d'une anticathode de cuivre réglée sur la raie $K\alpha$ et d'un goniomètre PW 1771/00.

L'analyse thermique différentielle a été réalisée en montée de température à l'aide soit: d'un analyseur de marque Setaram, model 2400, avec une vitesse de chauffe de $250^{\circ}\text{C h}^{-1}$ jusqu'à 1000°C , et d'un analyseur micro ATD M5 de marque Setaram, utilisé en mode semi-micro jusqu'à 1100°C . Les masses d'échantillon variant de 15 mg à 20 mg et la vitesse de chauffe étant de $600^{\circ}\text{C h}^{-1}$.

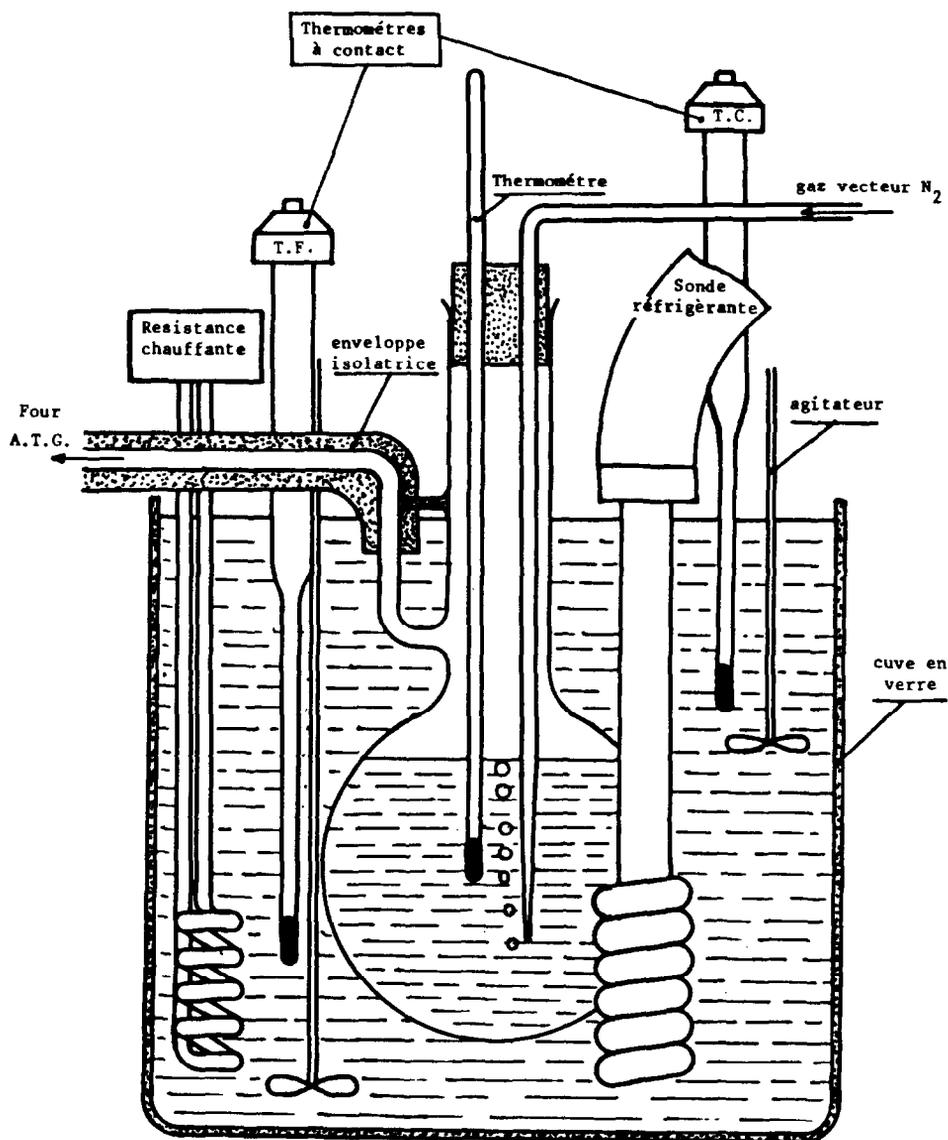


Fig. 1. Montage pour l'obtention d'atmosphère contrôlée en vapeur d'eau dans le four de la thermobalance.

Les températures de transformation ont été déterminées au sommet des pics. Les composés NH_4NO_3 , NaCl , K_2CrO_4 , NaNO_3 ont servi pour l'étalonnage.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en montée de température avec une vitesse de chauffe de 125°C h^{-1} ou 300°C h^{-1} à l'aide d'une thermobalance Adamel TH 59.

Des études à différentes pressions de vapeur d'eau ont été réalisées à l'aide d'un montage que nous avons conçu, mis au point (Fig. 1), et adapté au four de la thermobalance. Il est constitué par un ballon immergé dans une cuve d'eau, dont la température est régulée par une résistance chauffante et une sonde réfrigérante commandées séparément par les thermomètres à contact TC et TF. L'homogénéisation de l'eau de la cuve est assurée par deux agitateurs à hélices. La tension de vapeur d'eau dans le four dépend de la température de l'eau dans le ballon. La vapeur d'eau est entraînée par courant d'azote à un débit de 2 l h^{-1} qui permet l'homogénéisation de l'atmosphère au dessus de l'échantillon.

Un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer 783 a permis l'enregistrement de spectres entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . Ces derniers ont été réalisés sur des pastilles constituées par 1 mg à 2 mg de produit dispersés dans 300 mg de KBr pour spectroscopie.

RESULTATS

$\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ATG

Les analyses thermogravimétriques, sur différentes prises d'essai, ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de 300°C h^{-1} entre la température ambiante et 700°C . L'établissement des thermogrammes ont été réalisé à l'air libre.

Pour tous les essais la perte de masse a lieu en une seule étape entre 260°C et 360°C (Fig. 2) elle correspond à un pourcentage massique d'une valeur moyenne de 9.54% qui est en bon accord avec le pourcentage massique, théorique, de l'eau dans le composé de formule $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soit 9.42%.

Les diffractogrammes X et les spectres IR de $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du sel anhydre correspondant sont en bon accord avec les données bibliographiques [4-6].

ATD

L'analyse thermique différentielle, à l'aide de l'analyseur 2400, de la température ambiante à 1000°C (Fig. 3) confirme les observations concernant la déshydratation effectuées par ATG, la température de déshydratation

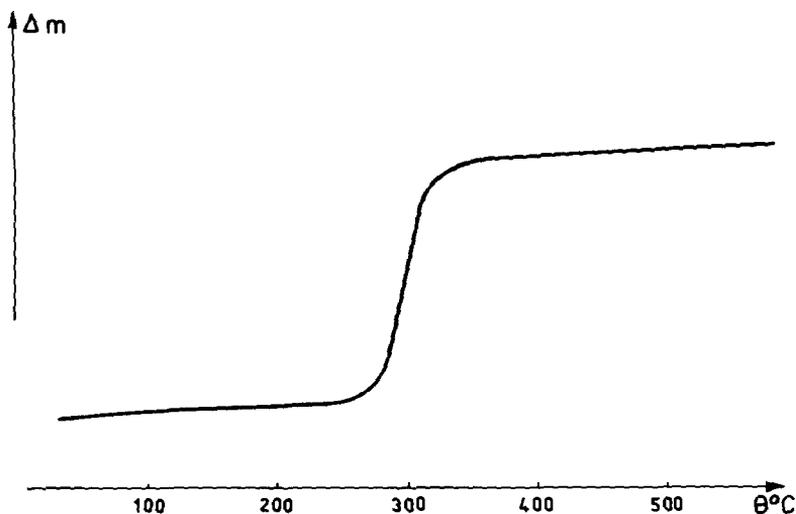


Fig. 2. ATG de $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

est dans ce cas repérée à 326°C . A 526°C un accident exothermique se manifeste, il pourrait correspondre à une cristallisation du composé résultant de la déshydratation. De plus il apparaît un pic endothermique à 655°C inversé au refroidissement, et qui est attribué à une transition réversible entre deux formes polymorphiques en accord avec des travaux précédents [4,7].

Etant donné certains résultats antérieurs [8], indiquant plusieurs transformations polymorphiques pour KCaPO_4 des analyses thermiques diffé-

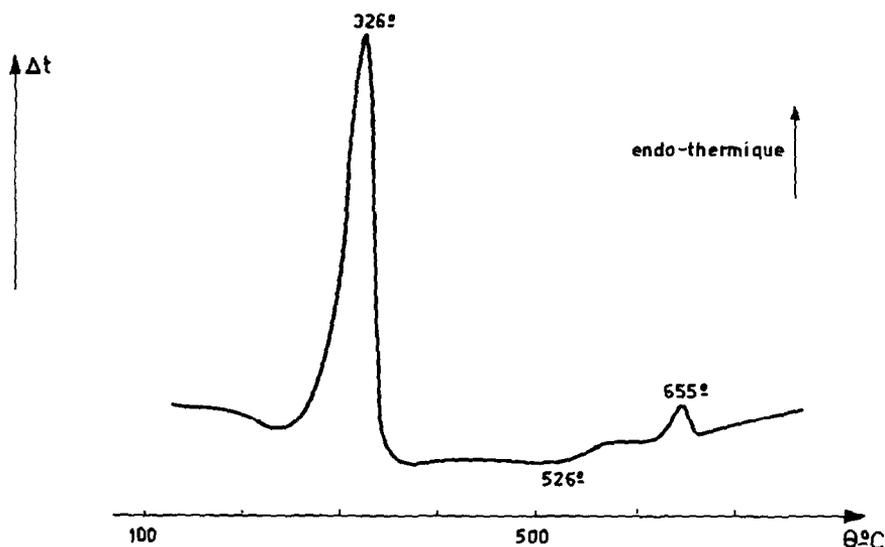


Fig. 3. ATD de $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vitesse de chauffe 250°C h^{-1}).

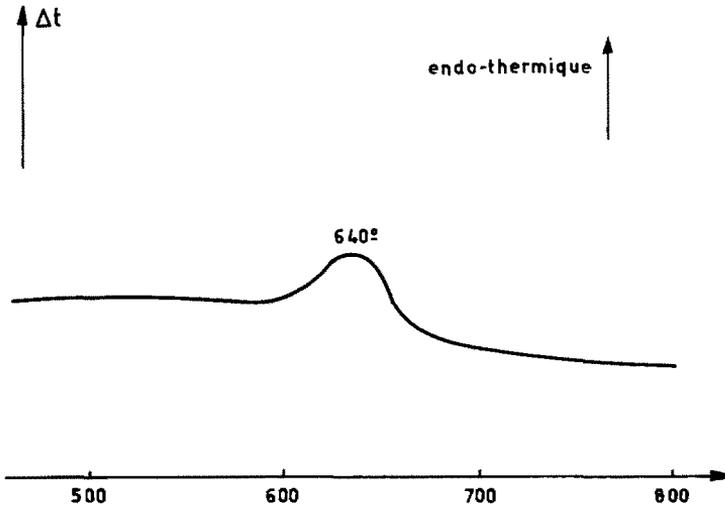


Fig. 4. ATD de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (vitesse de chauffe $600^\circ C h^{-1}$).

entielles ont été menées, à une vitesse de chauffe de $600^\circ C h^{-1}$, à l'aide de l'appareil M5. Le thermogramme obtenu (Fig. 4), ne montre qu'une seule transformation polymorphique à $640^\circ C$.



Etudes thermolytiques

ATG: Des essais préliminaires sur des masses d'échantillon comprise entre 100 mg et 300 mg ont permis de déterminer les meilleurs conditions opératoires:

- (i) La masse d'échantillon est de l'ordre de 140 mg.
- (ii) Le débit du gaz vecteur qui est l'azote est de $2 l h^{-1}$.
- (iii) La sensibilité de la balance a été réglée tel qu'une variation de masse de l'ordre de 18 mg se traduise par un déplacement du stylet de 80 mm à 90 mm.
- (iv) La vitesse de chauffe a été fixée, pour tous les essais à $125^\circ C h^{-1}$.
- (v) Les tensions de vapeur d'eau en mm de Hg soit: 6,53, 9,17, 12,63, 17,31 et 31,55 correspondent respectivement aux températures de l'eau du ballon soit: $5^\circ C$, $10^\circ C$, $14,9^\circ C$, $19,9^\circ C$ et $30^\circ C$.
- (vi) Les enregistrements sont réalisés de la température ambiante à $700^\circ C$.

Les essais d'analyse thermogravimétrique effectués sur des échantillons essorés entre plaques poreuses, avec ou sans gaz vecteur anhydre donnent des résultats dont l'interprétation n'est pas aisée (Fig. 5). Mais en maintenant au dessus de l'échantillon une atmosphère de même nature que celle du composé dégagé [9] soit, de la vapeur d'eau, on obtient des thermogrammes présentant des paliers bien délimités (Fig. 6).

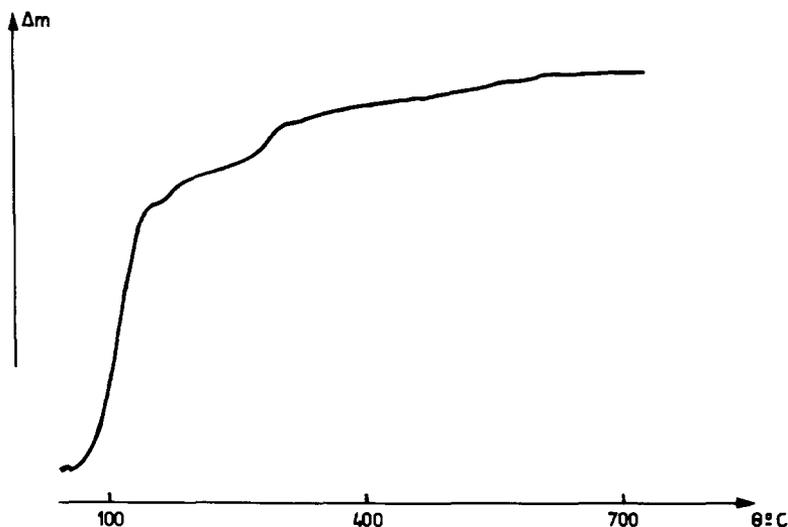


Fig. 5. ATG de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ sans vapeur d'eau.

La perte de masse commence toujours à une température inférieure à $40^\circ C$. Les thermogrammes obtenus présentent tous un premier accident se traduisant par une brisure dans la courbe, suivi de quatre paliers séparés par des portions de courbe de forte pente correspondant à différentes pertes de masse.

Etant donné que les échantillons de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ utilisés sont simplement essorés et séchés entre plaques poreuses, l'interprétation des thermogrammes a été possible en vérifiant que le dernier palier correspond bien au composé anhydre $K_4Ca(PO_4)_2$. Cette hypothèse est confirmée par le spectre de diffraction X enregistré à la fin de chaque analyse thermogravimétrique. La quantité totale d'eau perdue par l'échantillon provient essentiellement de l'eau de cristallisation.

Afin de repérer avec précision sur les thermogrammes le début du départ de l'eau de cristallisation, nous avons été contraint de déterminer par interpolation la perte de masse correspondant à l'eau de cristallisation.

Soit x le poids de sel anhydre $K_4Ca(PO_4)_2$ obtenu par traitement de m grammes d'échantillon, p la perte totale de poids d'eau déduite du thermogramme

$$x = m - p \quad (1)$$

Soit y la masse d'hydrate $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ correspondant au poids x de sel anhydre

$$y = x M_{K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O} / M_{K_4Ca(PO_4)_2} = (m - p) 476,51 / 386,43 \quad (2)$$

avec M = masse molaire.

Soit a le déplacement du stilet de la thermobalance pour une masse b .

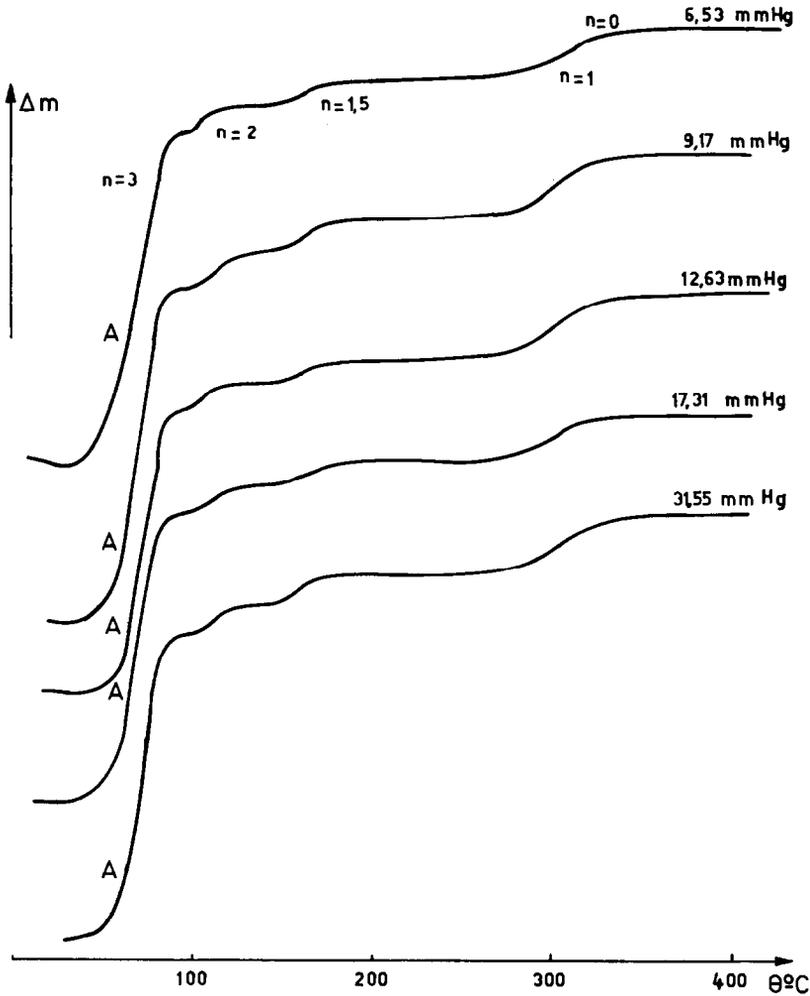


Fig. 6. ATG de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ à différentes tension de vapeur d'eau.

Si l'échantillon n'était constitué que du sel hydraté, le point A, correspondant au début du départ de l'eau de cristallisation (Fig. 7), serait à une distance d du dernier palier donnée par

$$d = ya/b \quad (3)$$

Considérons la fin d'un palier situé à une distance h au dessus du point A, la masse d'eau correspondant à cette perte a un pourcentage z par rapport à la quantité de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ dans l'échantillon, donné par la relation

$$z\% = 100 hb/ay \quad (4)$$

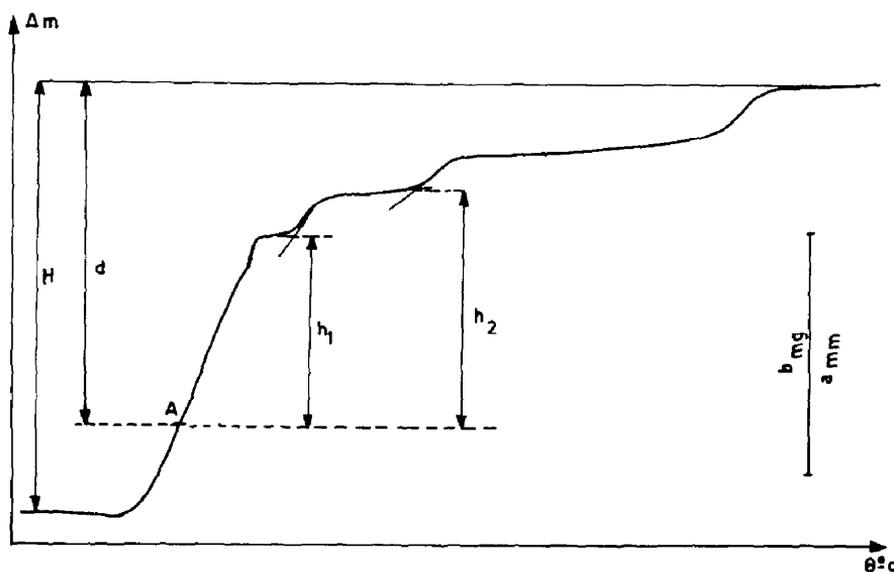


Fig. 7. Model de détermination du nombre n moles d'eau perdues correspondant à chaque palier ($n = 21,449 hb/ma - Hb$).

Ce pourcentage correspond à un nombre de moles d'eau perdues rapporté à une mole de sel hydraté d'où

$$z\% = 100 nM_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

En tenant compte des relations (2) et (4) et des masses molaires,

$$n = 21,449 hb/a(m - p)$$

Si H est la distance qui sépare la position du stylet entre le début et la fin du thermogramme p est alors égal à Hb/a d'où

$$n = 21,449 hb/ma - Hb \quad (6)$$

Les températures des accidents observés sur les thermogrammes pour différentes tension de vapeur d'eau, le nombre de mole d'eau perdues et les hydrates correspondants à chaque palier, sont reportés dans le Tableau 1. *ATD*: L'analyse thermique différentielle de la température ambiante à 1000°C (à 250°C h^{-1}) confirme la déshydratation de $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en cinq étapes trouvées par *ATG* (Fig. 8 et Tableau 2). Les différences entre les températures de déshydratation déterminées par *ATG* et par *ATD* peuvent s'expliquer par les différences des modes opératoires de chaque méthode.

En ce qui concerne $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, dans les conditions expérimentales précitées, une seule transformation polymorphique est observée à 708°C (Fig. 8).

D'autres accidents thermiques ayant été mentionnés [8], des thermogrammes ont été réalisés, à l'aide du micro analyseur M5 avec une vitesse de

TABLEAU I
 Résultats d'analyses thermogravimétriques à différentes tensions de vapeur d'eau de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$

Masse échantillon (mg)	143.3	143.6	141.7	142.7	142.6	Hydrates formés										
θ ($^{\circ}C$) ^a	5	10	14,9	19,9	30											
P (mmHg) ^b	6,53	9,17	12,63	17,31	31,55											
Accident thermogravimétrique	$t_1 t_2$ n	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot n' H_2O$														
Brisure	83	2,336	79	2,304	81	2,200	77	2,116	79	2,217	$n' = 3$					
Palier	83	102	2,955	79	108	2,950	81	100	2,827	77	106	2,804	79	100	2,782	$n' = 2$
Palier	102	157	3,499	108	164	3,519	100	154	3,370	106	163	3,429	100	154	3,456	$n' = 1,5$
Palier	157	284	4,212	154	282	4,203	154	282	4,122	163	283	4,225	154	284	4,127	$n' = 1$
Palier	284	375	5,000	282	390	5,000	282	398	5,000	283	387	5,000	284	366	5,000	$n' = 0$

^a θ , Température de l'eau du ballon.

^b P , Tension de vapeur d'eau dans le ballon.

^c t_1 , Température du début de l'accident thermique; t_2 , température de la fin de l'accident thermique; n , nombre de moles d'eau perdues.

^d n' , Nombre de moles d'eau de l'hydrate.

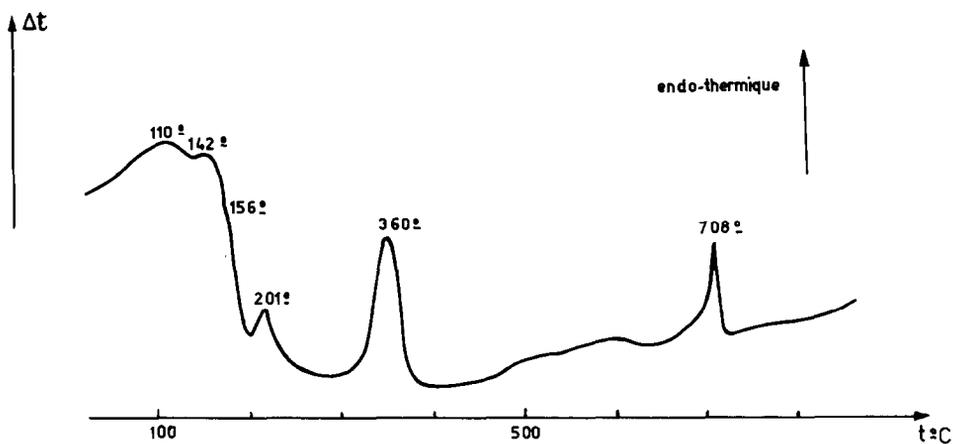


Fig. 8. ATD de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (vitesse de chauffe $250^\circ C h^{-1}$).

TABLEAU 2

Analyse thermique différentielle de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$

Accident thermique	θ ($^\circ C$)	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot nH_2O$
1	110	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
2	142	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
3	156	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$
4	201	$K_4Ca(PO_4)_2 \cdot H_2O$
5	360	$K_4Ca(PO_4)_2$
6	708	$K_4Ca(PO_4)_2$

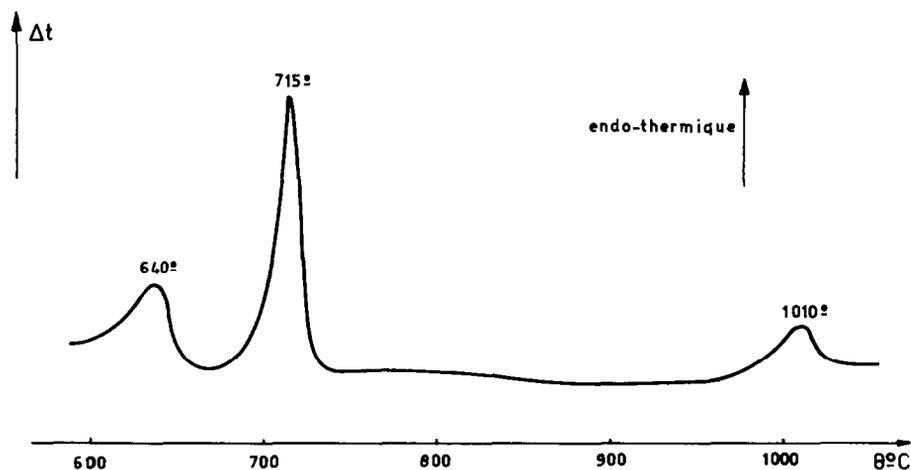


Fig. 9. ATD de $K_4Ca(PO_4)_2$ (vitesse de chauffe $600^\circ C h^{-1}$).

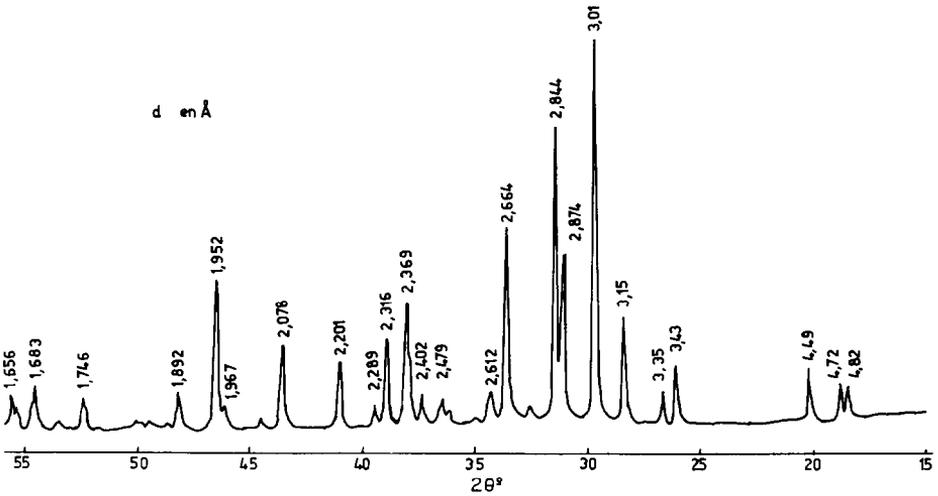


Fig. 10. Spectre de diffraction X de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$.

chauffe de $600^\circ C h^{-1}$ (Fig. 9). On constate qu'en effet entre 600° et $1100^\circ C$, il existe des transformations endothermiques à $640^\circ C$, $715^\circ C$ et $1010^\circ C$ dont les deux dernières sont réversibles. Ces résultats sont en accord à $30^\circ C$ près, avec ceux de la référence précitée.

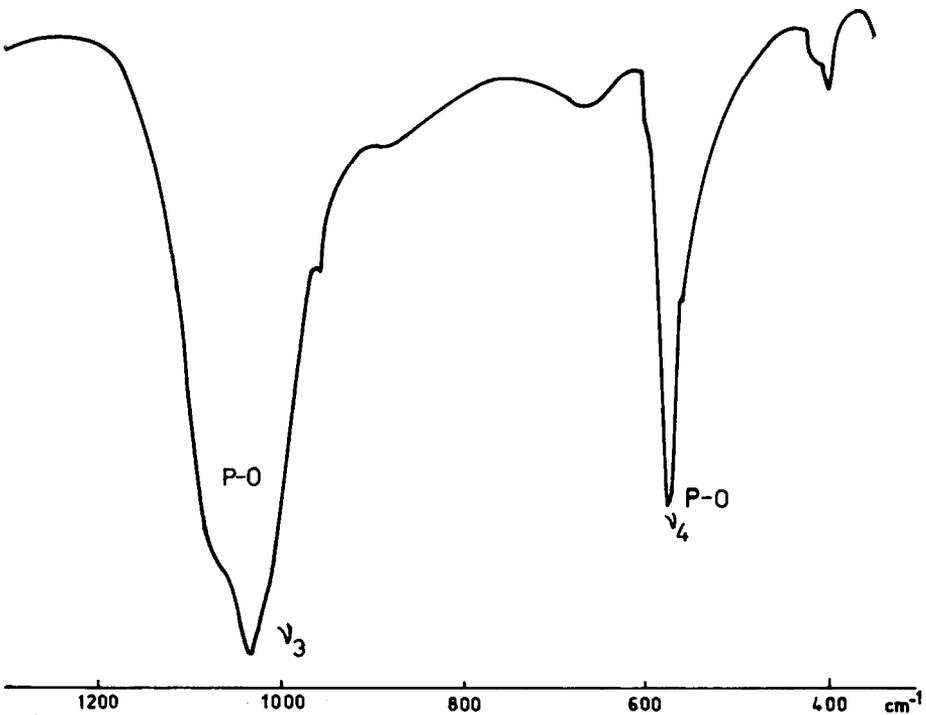


Fig. 11. Spectre d'absorption IR de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$.

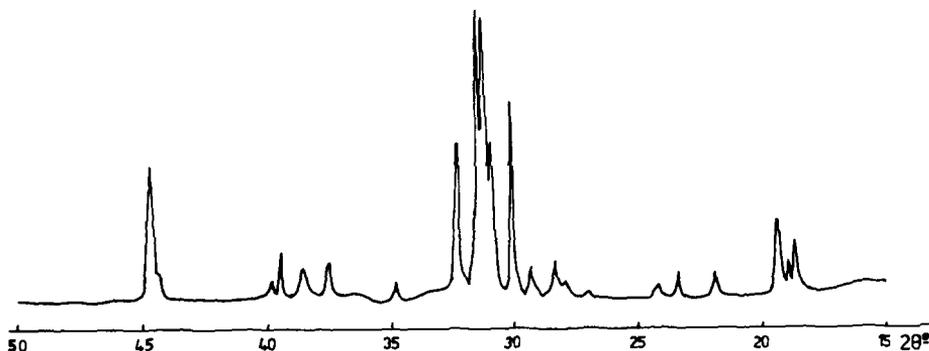


Fig. 12. Spectre de diffraction X de $K_4Ca(PO_4)_2$.

Etude spectrophotométrique X et IR

Le spectre de diffraction X de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ mis en évidence dans nos laboratoires [1] est donné sur la Fig. 10 où les distances réticulaires sont notées au sommets des pics.

Le spectre IR de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ est représenté sur la Fig. 11, où l'on remarque en particulier des bandes à: 1028 cm^{-1} , 955 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 573 cm^{-1} et 397 cm^{-1} .

Le diffractogramme X ainsi que le spectre IR du composé anhydre $K_4Ca(PO_4)_2$ qui n'ont pas fait l'objet d'études antérieures sont représentés sur les Figs. 12 et 13. Les distances réticulaires correspondant au spectre de diffraction X de $K_4Ca(PO_4)_2$ sont mentionnées dans le Tableau 3. Quant au spectre IR de $K_4Ca(PO_4)_2$, il présente des bandes de vibration pour 1020 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 570 cm^{-1} et 410 cm^{-1} (Fig. 13).

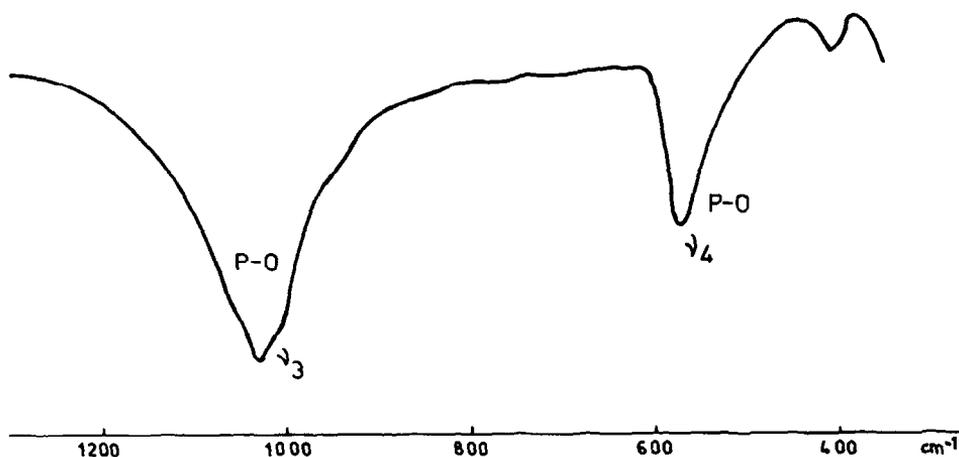


Fig. 13. Spectre d'absorption IR de $K_4Ca(PO_4)_2$.

TABLEAU 3

Distance réticulaires de $K_4Ca(PO_4)_2$

d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0
4,79	19	2,875	96
4,72	16	2,855	100
4,62	27	2,782	53
4,09	14	2,587	6
3,84	9	2,409	13
3,70	4	2,342	11
3,17	12	2,296	15
3,06	11	2,052	10
2,986	68	2,031	46
2,914	53		

CONCLUSION

L'étude de la thermolyse des composés $KCaPO_4 \cdot H_2O$ et $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ montre que:

(i) La déshydratation du premier sel s'effectue en une seule étape à $326^\circ C$. Le composé anhydre résultant, présente une seule transformation polymorphique à $655^\circ C$ (ou $640^\circ C$).

(ii) Le composé $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ se transforme lors de sa déshydratation en hydrates intermédiaires à 3, 2, 1,5 et 1 mol d'eau. Le produit anhydre présente trois transformations polymorphiques à $640^\circ C$, $715^\circ C$ et $1010^\circ C$.

Les spectres de diffraction X et IR de $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ et de $K_4Ca(PO_4)_2$ sont à notre connaissance donnés pour la première fois.

RÉFÉRENCES

- 1 R. Rokbani, M. Dogguy et N. Kbir-Arighuib, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, 299 (8) (1984) 415.
- 2 A. Fiche, S.T.M. no. 3-0618.
- 3 J.R. Lehr, E.H. Brown, A.W. Frazier, J.P. Smith et R.D. Thresher, T.V.A. Chem. Eng. Bull., 1967, no. 6.
- 4 M.A. Bredig, J. Phys. Chem., 46 (1942) 747.
- 5 D. Louer, F. Deneuve et N. Ouillon, Powder Diffraction, 2 (4) (1987) 253.
- 6 M. Louer, J. Plevert et D. Louer, Acta Cryst. B, 44 (1988) 463.
- 7 R. Klement et P. Kresse, Z. Anal. Chem., 310 (1961) 53.
- 8 T. Znamierowska, Pol. J. Chem., 53 (1979) 1415.
- 9 G. Pannetier, J. Guenot et J.M. Manoli, Bull. Soc. Chim., Fr., 456 (1964) 2828.