

Etude a 25°C du diagramme de solubilité H_3PO_4 -KOH- $Ca(OH)_2$ - H_2O : section $Ca(H_2PO_4)_2$ - K_3PO_4 - H_2O

R. Rokbani

*Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Borj Cedria 2050,
Hamman-Lif (Tunisia)*

(Reçu le 12 juillet 1991)

Abstract

To establish the solubility diagram for H_3PO_4 -KOH- $Ca(OH)_2$ - H_2O some mixtures have been prepared from $Ca(H_2PO_4)_2$ and K_3PO_4 salts and water, and carried to equilibrium at 25°C.

The chemical analysis of solutions and X-ray patterns of solids have allowed the determination of brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) apatitic compounds and both potassium and calcium orthophosphate $K_3CaH(PO_4)_2$ precipitation fields.

Résumé

Dans le but d'établir le diagramme de solubilité H_3PO_4 -KOH- $Ca(OH)_2$ - H_2O des ensembles préparés à partir de $Ca(H_2PO_4)_2$ et K_3PO_4 en milieu aqueux ont été mis à l'équilibre à 25°C. Les analyses chimiques et cristallographiques des solutions et des produits de fond ont permis de mettre en évidence les domaines de précipitations de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, de produits apatitiques et de $K_3CaH(PO_4)_2$.

INTRODUCTION

Les composés chimiques renfermant le potassium, le calcium et le phosphore, éléments nutritifs pour les plantes, peuvent jouer en agriculture le rôle d'engrais.

Les études à 25°C et sous la pression atmosphérique, relatives aux systèmes K_3PO_4 - $Ca_3(PO_4)_2$ - H_2O [1] et KCl - $CaCl_2$ - $Ca_3(PO_4)_2$ - K_3PO_4 - H_2O [2] faisant partie du système sénair HCl - H_3PO_4 -KOH- $Ca(OH)_2$ - H_2O [3] ont montré la formation de phosphates doubles $KCaPO_4 \cdot H_2O$, $K_4Ca(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ et $K_3CaH(PO_4)_2$ ainsi que la précipitation de la brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ en milieu très acide.

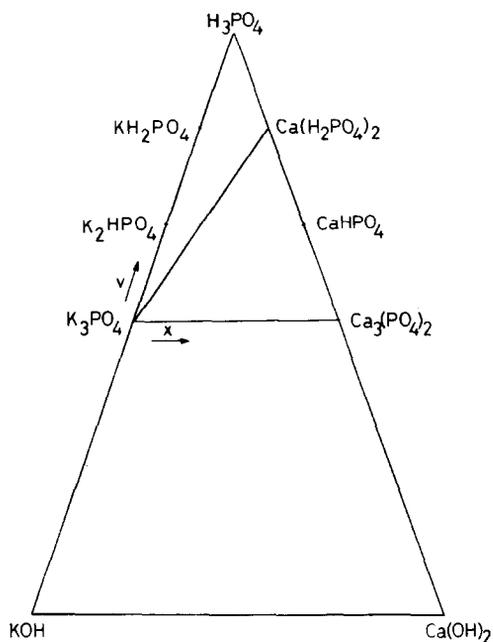


Fig. 1. Coupe $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dans le système $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-KOH-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$.

L'étude du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ dans les mêmes conditions de température et de pression permet d'envisager en milieu aqueux les différentes manières d'obtenir de tels composés par action simultanée de H_3PO_4 , KOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Dans ce mémoire nous nous proposons d'étudier la coupe $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ comprise dans le système précité (Fig. 1).

ETUDE EXPERIMENTALE

La préparation des échantillons, couvrant l'ensemble de la coupe est réalisée à partir de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_3PO_4 et d'eau distillée décarbonatée. Le phosphate tripotassique très hygroscopique, a été introduit dans les mélanges, sous forme d'une solution aqueuse dont la teneur en sel a été préalablement déterminée. Le phosphate monocalcique hydraté, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, préparé au laboratoire [4] est utilisé à l'état solide.

Les produits ayant servis aux préparations et aux analyses chimiques sont de marque MERCK et de qualité "pour analyse".

L'évolution des échantillons agités à 25°C dans un bain thermostaté est suivie par diffraction des rayons X des produits de fonds. Après six mois d'agitation, l'équilibre des ensembles est atteint étant donné que les spectres X des solides n'évoluent plus.

Les solides sont séparés des solutions par filtration sur fritté n° 4 et essorés sur plaque poreuse, il sont identifiés par diffraction des rayons X. Les concentrations des différents ions en solution sont déterminées par analyse chimique en utilisant pour le potassium une méthode gravimétrique [5] et pour le phosphate la spectrométrie UV-visible [6]. Le calcium a été dosé par complexométrie [7]; la mesure du pH, des solutions à l'équilibre a permis de déterminer les concentrations en ions hydroxyde et hydronium.

Les méthodes des ensembles [8] et des restes [9] ont été choisies pour la détermination de la composition des phases en équilibres, étant donné la faible solubilité des composés formés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le Tableau I ont été portés, en coordonnées de Jänecke [10], les compositions des ensembles et les résultats des analyses, ainsi que la nature des phases solides en équilibre.

L'ensemble des résultats ont été représenté sur la Fig. 2 où l'on distingue: un domaine liquide, proche de l'acide phosphorique pour les faibles proportions en K_3PO_4 ; un domaine de précipitation de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; un domaine où les phases solides sont constituées par des apatites amorphes; un domaine de cristallisation de l'orthophosphate $K_3CaH(PO_4)_2$.

TABLEAU 1

Résultats expérimentaux relatifs au système $Ca(H_2PO_4)_2-K_3PO_4-H_2O$

N°	Coordonnées de Jänecke						Phases solides en équilibre	
	Ensemble			Solutions saturées				
	X	V	Z	pH	X	V		Z
1	33,3	66,7	462	2	18,8	81,2	2712	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
2	27,9	55,8	709	6-7	5,4	64,2	4207	
3	23,6	47,2	774					
4	21,8	43,7	762	6	0	53,2	1188	
5	19,1	38,3	680	6-7	0	43,6	3861	Ap. ^a
6	17,4	34,7	660	7	0	51,1	1403	
7	14,1	28,2	677	8-9	0	32,3	948	Ap. + $K_3CaH(PO_4)_2$
8	12,3	24,6	635	12,5	0	27,6	974	
9	10,8	21,6	529	12-12,5	0	22,7	608	$K_3CaH(PO_4)_2$
10	2,8	5,6	405	12	0	4,1	473	
11	1,1	2,2	368	12,5-13	0	0	549	

^a Ap., produits apatitiques.

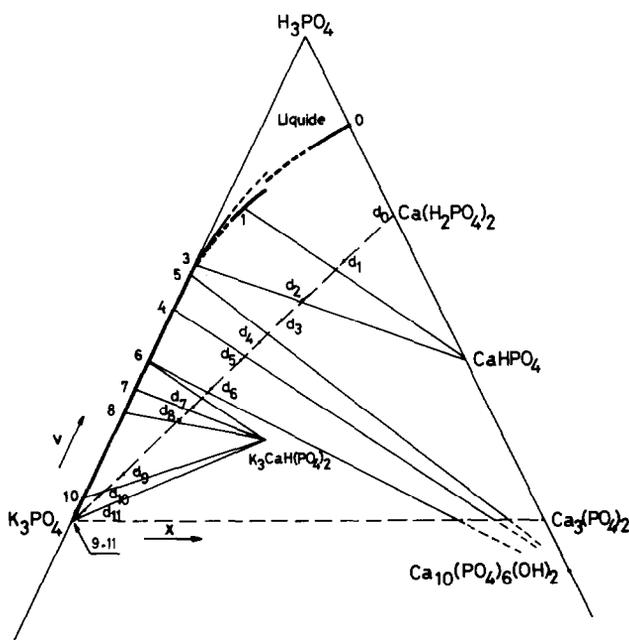


Fig. 2. Isotherme à 25°C de la coupe $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ du système $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-KOH-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$.

DISCUSSION

La nappe de solubilité séparant le domaine liquide de celui correspondant à la précipitation de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est représentée (Fig. 2) par les courbes d'isoteneur en eau. Les projections de ces dernières ne sont pas confondues étant donnée que la nappe considérée est une surface convexe. Par ailleurs, il est à noter que le tracé de ces courbes n'est rigoureux qu'au voisinage immédiat des points dont les coordonnées ont été déterminées. Le domaine de saturation en apatites amorphes et celui relatif à la cristallisation de l'orthophosphate $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$ présentent des courbes d'isoteneur en eau dont les projections se confondent avec un côté du triangle $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{K}_3\text{PO}_4, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. La nappe de solubilité dans cette partie du système est donc plaquée sur la face $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Pour les mélanges ayant une faible proportion en K_3PO_4 la transformation du phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ confirme les résultats antérieurs [11]. En effet, pour ces ensembles l'importance des côtes en eau des solutions saturées à l'équilibre et les solubilités incongruentes du phosphate monocalcique, ainsi que celle de son hydrate, expliquent l'inexistence de domaines de cristallisation pour ces deux orthophosphates.

Les côtes en eau des solutions saturées, en équilibre avec les produits apatitiques sont nettement supérieures à celles des solutions en équilibre avec le phosphate double $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$ (Tableau I).

En milieu aqueux ce sel, qui a une solubilité incongruente, se transforme en apatite [12] avant de se dissoudre, et a déjà été identifié dans des mélanges préparés à partir de $K_4Ca(PO_4)_2$, $CaCl_2$ et H_2O [2].

Les pH des solutions en équilibre avec ce sel sont nettement basiques (pH 12,5–13), permettant d'envisager dans la phase liquide la présence des ions PO_4^{3-} suivant l'équilibre



La réaction de formation de $K_3CaH(PO_4)_2$ peut être schématisée par $Ca(H_2PO_4)_2 + 3K_3PO_4 \rightarrow K_3CaH(PO_4)_2 + 3K_2HPO_4$

CONCLUSION

L'étude de la coupe $Ca(H_2PO_4)_2$ - K_3PO_4 - H_2O , a permis de délimiter les domaines de précipitation des sels $K_3CaH(PO_4)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et un domaine correspondant à des produits mal cristallisés, ayant une structure apatitique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Rokbani, M. Dogguy et N. Kbir-Ariguib, C.R. Acad. Sci., Ser. B, 299 (1984) 8.
- 2 R. Rokbani, M. Jaber-Jaziri, M. Ayadi-Trabelsi, R. Cohen-Adad et N. Kbir-Ariguib, Bull. Soc. Chim. Fr., 127 (1990) 26–31.
- 3 R. Rokbani, Thèse, Tunis, 1990.
- 4 K.L. Elmore et T.D. Farr, Ind. Eng. Chem., 32 (1940) 580–586.
- 5 A.I. Vogel, Textbook of Qualitative Inorganic Analysis, 3^{em} édition, Longman, Norfolk, UK, 1961, p. 564.
- 6 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, 6^{em} édition, Masson, Paris, 1974, p. 384.
- 7 A.D. Ince et W.A. Forester, Analyst, 85 (1960) 608.
- 8 A. Chretien, Justus Liebigs Ann. Chem., 12 (1929) 26.
- 9 F.A.H. Schreinemakers et A.A. Haz, J. Phys. Chem., 11 (1893) 76.
- 10 E. Janecke, Z. Anorg. Chem., 51 (1906) 132.
- 11 J.R. Van Wazer, Phosphorus and Its Compounds, Interscience, New York, Vol. I, 1961, p. 515.
- 12 A.W. Frazier, J.P. Smith, J.R. Lehr et W.E. Brown, J. Inorg. Chem., 1 (1962) 949–950.
- 13 N. Bjerum, A. Unmack et K. Dan, Videsk. Selsk. Mgt. Fys. Medd, 9 (1) (1929) 126.