

Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium

Partie I: Cas du phosphate tricadmique et de la chlorapatite cadmiée

A. Ben Cherifa, M. Jemal*

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, 1060 Tunis, Tunisia

Received 26 May 2000; received in revised form 6 September 2000; accepted 6 September 2000

Abstract

Tricadmium phosphate $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (TriCd) and cadmium chlorapatite $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (CdClap) were prepared by dry chemistry method. They were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and chemical analysis. Using an isoperibol calorimeter, the heat of solution of these products in 9% weight nitric acid solution were determined. They are $(-147,3 \pm 2,1)$ kJ mol^{-1} and $(-261,6 \pm 1,1)$ kJ mol^{-1} for TriCd and CdClap, respectively. Combining these results with the enthalpies of formation of $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}]$, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{aq}$, HClaq and H_2O and their enthalpies of solution in the same solvent, leads to the standard enthalpies of formation of these Cd-phosphates. These quantities are: -2626 kJ mol^{-1} for TriCd and -8463 kJ mol^{-1} for CdClap. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Résumé

Le phosphate tricadmique $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (TriCd) et la chlorapatite phosphocadmiée $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (CdClap) ont été préparés par réaction à l'état solide. Les produits ont été analysés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyses chimiques. Les enthalpies de dissolution de ces phosphates, dans l'acide nitrique à 9% en masse, ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique. Les valeurs correspondantes sont $(-147,3 \pm 2,1)$, $(-261,6 \pm 1,1)$ kJ mol^{-1} , respectivement, pour le TriCd et la CdClap. La combinaison de ces résultats avec les enthalpies de dissolution et de dilution dans le même solvant, des produits de la réaction de ces phosphates avec l'acide nitrique, a permis de déterminer l'enthalpie de formation du (TriCd): -2626 kJ mol^{-1} et de la (CdClap): -8463 kJ mol^{-1} . © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Tricadmium phosphate; Cadmium chlorapatite; Heat of solution; Enthalpy of formation

1. Introduction

Les composés phosphatés présentent à la fois un intérêt médical et économique, en particulier les apatites phosphocalciques qui forment le constituant

essentiel des minerais phosphatés et de la phase minérale des tissus calcifiés. De formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$, ces produits cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Dans cette structure, les cations occupent deux sites non équivalents. Les sites M(I) au nombre de quatre s'alignent en colonnes le long de la direction "c" et les sites M(II) sont organisés en triangles équilatéraux centrés sur l'axe sénaire à $z = 0,25$ et $z = 0,75$. La structure

* Corresponding author. Tel.: +2161-882-200;
fax: +2161-885-008.
E-mail address: jemal@planet.tn (M. Jemal).

apatitique offre plusieurs possibilités de substitution totale ou partielle aussi bien des cations que des anions. Les apatites naturelles ne se rencontrent jamais à l'état pur. Elles contiennent toujours d'autres ions parmi lesquels on peut citer le cadmium, élément particulièrement toxique, qui peut s'introduire dans la chaîne alimentaire et se concentrer au niveau des tissus calcifiés [1] provoquant ainsi des troubles osseux [2]. L'étude de la substitution du calcium par le cadmium dans les apatites a fait l'objet de nombreux travaux. Baran et Appella [3], ont étudié par spectroscopie Infrarouge les variations des modes de vibration et les déplacements des bandes dans les apatites mixtes de cadmium et de cations alcalino-terreux. D'autres travaux [4] ont porté sur l'étude de la solubilité à différents pH d'apatites calco-cadmiées hydroxylées. Récemment, au moyen de la méthode de Rietveld, Nounah et al. [5] se sont intéressés aux modifications structurales provoquées par l'introduction du cadmium dans le réseau apatitique. Sur le plan thermodynamique plusieurs travaux [6–8] ont porté sur la détermination de grandeurs thermodynamiques d'apatites à base de cations alcalino-terreux. A notre connaissance les apatites au cadmium n'ont pas été jusqu'ici étudiées sur ce plan. Dans le présent travail nous avons synthétisé et déterminé les enthalpies de dissolution et de formation de deux produits phosphatés à base de cadmium: ce sont le phosphate tricadmique et l'apatite phosphocadmiée chlorée. Le premier est un précurseur du second.

2. Synthèse

2.1. Le phosphate tricadmique $Cd_3(PO_4)_2$ (TriCd)

Le phosphate tricadmique a été préparé par réaction à l'état solide entre le carbonate de cadmium $CdCO_3$ et le pyrophosphate de cadmium $Cd_2P_2O_7$ [9], en procédant à des recuits, entre 500 et 900°C, entrecoupés de broyages dans l'acétone. Le pyrophosphate de cadmium est obtenu par calcination à 900°C du phosphate monoammonique hydraté $CdPO_4 \cdot NH_4 \cdot H_2O$. Ce dernier a été préparé par la méthode de double décomposition [10], qui consiste à ajouter goutte à goutte une solution de chlorure de cadmium (0,5 l; 0,35 M) sur une solution de phosphate diammonique (1 l; 0,35 M) portée à l'ébullition.

2.2. La chlorapatite cadmiée $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (CdClap)

Elle est synthétisée par réaction à l'état solide entre le phosphate tricadmique précédemment préparé et le chlorure de cadmium. Le mélange préalablement broyé dans l'acétone, est introduit dans un tube scellé sous vide puis chauffé à 500°C pendant 72 h. Après refroidissement il ne contient que la chlorapatite.

3. Contrôle et caractérisation

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

L'analyse aux rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre à compteur courbe couplé à un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Les diffractogrammes obtenus présentent des raies très fines et montrent, à la limite de détection près, que le produit obtenu ne contient aucune phase étrangère. Les paramètres cristallographiques ont été affinés en utilisant la méthode des moindres carrés préconisée par Williams [11]. Les spectres infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 7700 FTIR entre 4000 et 400 cm^{-1} . Ces spectres ne présentent que les bandes caractéristiques du TriCd et de la CdClap et ne révèlent pas la présence de bandes attribuables aux impuretés susceptibles d'exister dans ce genre de produits à savoir CO_3^{2-} (1410–1450 cm^{-1}), $P_2O_7^{4-}$ (1200–1215 cm^{-1}) et OH^- (3560 cm^{-1}). La teneur en cadmium a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer 5000 dont la précision absolue est de l'ordre de 0,02. Le phosphore a été dosé par colorimétrie selon la méthode de Gee-Deitz [12]. Le taux de chlorure a été déterminé par chromatographie ionique. Les paramètres cristallographiques ainsi que le rapport Cd/P dans les solides soumis à l'étude sont consignés dans le Tableau 1.

4. Technique calorimétrique

Le calorimètre utilisé est de type isopéribolique. Il a été décrit dans des travaux antérieurs [15,16]. La

Tableau 1
Paramètres cristallographiques des phosphates au cadmium étudiés et rapport atomique Cd/P dans le solide

	Cd ₃ (PO ₄) ₂	Cd ₁₀ (PO) ₆ Cl ₂	Réf.
<i>a</i> (Å)	8,654 ± 0,004	9,641 ± 0,005	Présent travail
	8,662	9,633 ± 0,004	[13,14]
<i>b</i> (Å)	8,306 ± 0,004	–	Présent travail
	8,307		[13,14]
<i>c</i> (Å)	10,339 ± 0,004	6,492 ± 0,005	Présent travail
	10,333	6,484 ± 0,004	[13,14]
Cd/P	1,506	1,672	

cellule calorimétrique est un vase de Dewar de capacité de 500 cm³ plongeant dans un bain thermostaté à 25 ± 0,1 °C. Elle est fermée par un bouchon tronconique percé de trous destinés à recevoir les différents éléments nécessaires dans ce genre de dispositif, à savoir: une thermistance, un agitateur rotatif, une résistance d'étalonnage, et un tube en pyrex à l'extrémité duquel a été soufflée une boule à parois très mince destinée à contenir le solide à dissoudre ou le liquide à diluer. La thermistance est l'élément sensible du dispositif. Elle constitue l'une des quatre branches d'un pont de Weathstone.

Lorsqu'un régime de fuites thermiques régulier est atteint, on obtient une ligne de base très proche de l'horizontale. On provoque alors une perturbation au niveau de la cellule calorimétrique (dissolution, dilution ou étalonnage) et l'on suit la variation "D" de la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps jusqu'à rétablissement d'un régime stationnaire se traduisant par une nouvelle ligne de base parallèle à la première. L'étalonnage s'effectue par effet joule en faisant débiter pendant une période précise un courant constant dans la résistance. Nous avons procédé systématiquement à 2 étalonnages au moins effectués avant et après chaque dissolution. Dans nos conditions d'enregistrement, la constante d'étalonnage "ε" est voisine de 0,3 J par mm de papier enregistreur. La fiabilité du calorimètre a été testée par la réaction de dissolution du trihydroxyméthylaminométhane ou "THAM" dans une solution de HCl 0,1 M par kg. Pour cela, on dissout progressivement des quantités variables (50 à 200 mg) de "THAM" dans 350 ml de solution de HCl. Le traitement statistique des résultats par la méthode des moindres carrés pondérée, préconisée par Sands [17] a conduit à une enthalpie de dissolution de (–29,68 ± 0,08) kJ mol^{–1}; valeur en très bon accord avec celles trouvées par Hill et al. [18]

(–29,765 ± 0,004) kJ mol^{–1} et Vanderzee et al. [19] (–29,773 ± 0,008) kJ mol^{–1}

4.1. Mesure de l'enthalpie de dissolution

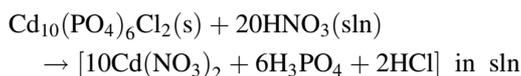
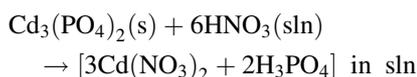
Les mesures des enthalpies de dissolution ont été réalisées de la même façon que pour le "THAM". Dans le même volume (350 ml) d'acide nitrique à 9% en masse (HNO₃; 35,35H₂O), on fait dissoudre progressivement des quantités variables du produit étudié. Les résultats de mesure sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2
Enthalpies de dissolution de phosphates de cadmium dans (HNO₃; 35,35H₂O) (ε est la moyenne des coefficients d'étalonnage et "D" le saut enregistré entre les lignes de base)

No.	<i>m</i> (g)	ε (J mm ^{–1})	<i>D</i> (mm)	Δ _{sol} H (J)
Δ _{sol} H (Cd ₃ (PO ₄) ₂) = –279,9 ± 3,9 J g ^{–1}				
1	0,14542	0,30265	136,0	–41,161
2	0,12499	0,29842	118,5	–35,362
3	0,07177	0,30181	67,5	–20,372
4	0,15129	0,30245	138,5	–41,889
5	0,18620	0,30185	170,5	–51,465
6	0,07908	0,30311	74,0	–22,430
7	0,06328	0,30285	59,5	–18,019
8	0,09612	0,30611	90,0	–27,550
9	0,17529	0,29811	162,5	–48,443
Δ _{sol} H (Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂) = –148,5 ± 0,6 J g ^{–1}				
1	0,11760	0,33491	76,5	–25,619
2	0,16547	0,32945	74,5	–24,551
3	0,26881	0,32525	121,5	–39,517
4	0,13891	0,32971	63,0	–20,771
5	0,16212	0,33285	72,0	–23,965
6	0,06384	0,32581	29,0	–9,448
7	0,15237	0,33562	65,5	–21,981
8	0,22724	0,33102	100,5	–33,266
9	0,10677	0,33241	46,5	–15,457

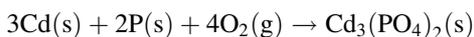
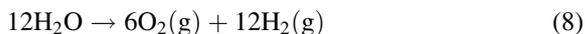
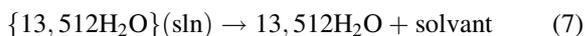
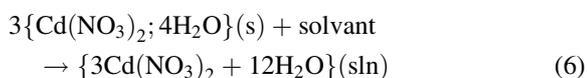
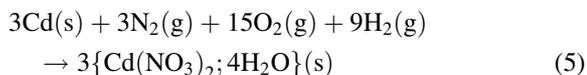
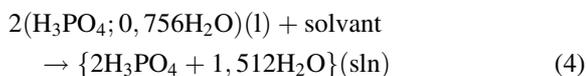
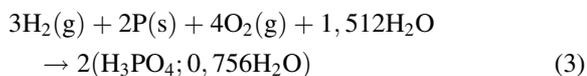
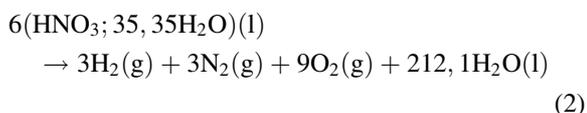
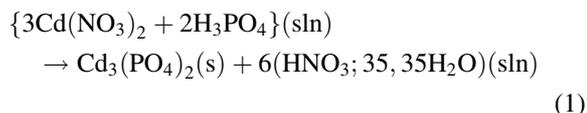
5. Enthalpie de formation

Au cours des expériences de dissolution, nous avons opéré avec un excès d'acide. Les quantités de produits dissoutes sont très faibles par rapport à la quantité nécessaire pour atteindre la stoechiométrie. Le pH de la solution est très faible au départ et ne subit pas de variation mesurable par suite des dissolutions successives. De ce fait, l'entité phosphatée prédominante en solution est le H_3PO_4 [20]. Nous pouvons alors proposer pour les deux produits étudiés les schémas réactionnels suivants:

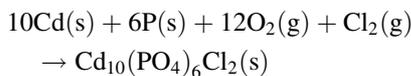
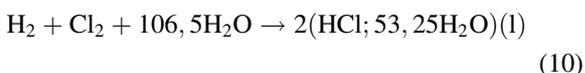
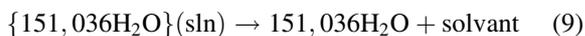
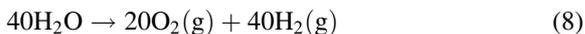
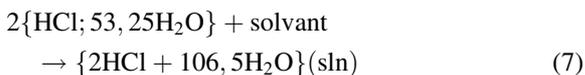
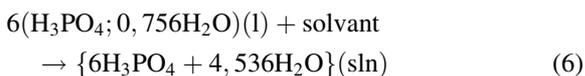
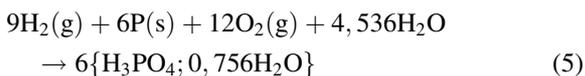
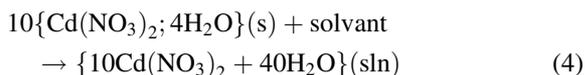
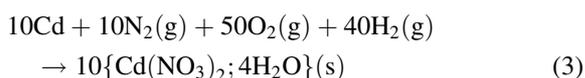
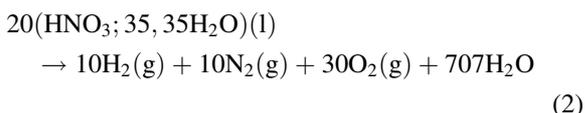
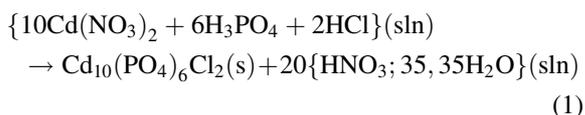


La détermination des enthalpies de formation des produits soumis à l'étude a été effectuée en recherchant pour chacun d'eux une succession de réactions dont le bilan final représente sa réaction de formation. Pour les phosphates étudiés, on peut envisager les successions des réactions suivantes.

5.1. Le phosphate tricadmique



5.2. La chlorapatite cadmiée



Ces schémas font intervenir plusieurs étapes dont certaines sont des réactions de dissolution ou de dilution (étapes 1, 4, 6, 7 et 9). Les enthalpies correspondantes ont été mesurées avec le même dispositif et selon le même protocole expérimental. Les autres étapes (2, 3, 5, 8 et 10) correspondent à des réactions de formation de composés et entités connus; les enthalpies correspondantes ont été tirées de la littérature. Le Tableau 3 regroupe les valeurs de ces différentes grandeurs.

Tableau 3
Enthalpies de dissolution, de dilution et de formation des différentes entités

	$\Delta_{\text{sol}}H^0$ (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
Cd(NO ₃) ₂ ; 4H ₂ O	21,56 ± 0,26	Présent travail	-1650	[21]
H ₃ PO ₄ ; 0,756H ₂ O	-7,87 ± 0,04	Présent travail	-1271,85	[21]
HCl; 53,25H ₂ O	-0,35 ± 0,01	Présent travail	-165,4	[21]
HNO ₃ ; 35,35H ₂ O	-		-206,82	[21]
H ₂ O	#0	Présent travail	-285,81	[21]
Cd ₃ (PO ₄) ₂	-147,3 ± 2,1	Présent travail	-	
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	-261,6 ± 1,1	Présent travail	-	

6. Discussion des résultats

Les enthalpies de formation des produits soumis à l'étude figurent dans les Tableaux 4 and 5. Nous y avons regrouper également les enthalpies de formation de l'hydroxyapatite et de la fluorapatite cadmiée ainsi que les valeurs de ces grandeurs pour les apatites et phosphates trimétalliques à base de métaux alcalino-terreux (Ca, Sr, et Ba).

L'examen de ces tableaux montre que quelle que soit la nature du métal, Ca, Sr, Ba ou Cd, l'enthalpie de

Tableau 4
Enthalpies de formation de la CdClap et de ses homologues alcalinoterreux

	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
X = F	X = OH	X = Cl		
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂	-13548 ^{Δ=243}	-13305 ^{Δ=166}	-13119	[6]
Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂	-13604 ^{Δ=233}	-13371 ^{Δ=138}	-13233	[7]
Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂	-13564 ^{Δ=255}	-13309 ^{Δ=63}	-13246	[22]
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂	-8795 ^{Δ=143}	-8652 ^{Δ=189}	-8463 ^a	[23]

^a Présent travail.

Tableau 5
Enthalpies de formation du TriCd et de ses homologues alcalinoterreux

	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4056	[24]
Sr ₃ (PO ₄) ₂	-4110	[25]
Ba ₃ (PO ₄) ₂	-4120	[25]
Cd ₃ (PO ₄) ₂	-2626	Présent travail

formation de l'apatite correspondante augmente lorsque l'on remplace l'ion fluorure par l'hydroxyde puis par l'ion chlorure, ceci peut être attribué à la variation de l'énergie de dissociation de la liaison Me-X (Tableau 6). Cette énergie diminue en effet lors du passage de Me-F à Me-OH puis à Me-Cl. On peut également remarquer que pour les apatites ayant le même métal alcalino-terreux, la substitution de l'ion fluorure par l'ion hydroxyde entraîne une augmentation plus importante que celle provoquée par la substitution de l'hydroxyde par l'ion chlorure ($\Delta = 243/186$; $\Delta = 233/138$; $\Delta = 261/57$ kJ mol⁻¹). Dans le cas des apatites au cadmium, l'ordre de ces variations est inversé, et la substitution de F⁻ par OH⁻ provoque une augmentation plus faible que celle de OH⁻ par Cl⁻ ($\Delta = 143/189$ kJ mol⁻¹). Cette différence de comportement est peut être en relation avec l'emplacement particulier de l'ion chlorure dans l'apatite cadmiée. En effet ce dernier est décalé par rapport aux plans formés par les triangles du Me(II) pour les apatites alcalino-terreux, alors qu'il se place au centre de ces triangles [14] dans le cas de l'apatite au cadmium. Par ailleurs on peut noter une très grande

Tableau 6
Energies de dissociation des liaisons Me-O, Me-Cl et Me-F tirées de la réf. [26]

	D^0 (298 K, Me-F) (kJ mol ⁻¹)	D^0 (298 K, Me-O) (kJ mol ⁻¹)	D^0 (298 K, Me-Cl) (kJ mol ⁻¹)
Calcium	527 ± 21	402,1 ± 16,7	398 ± 13
Strontium	541,8 ± 6,7	425,5 ± 16,7	406 ± 13
Baryum	587,0 ± 6,7	561,9 ± 13,4	436,0 ± 8,4
Cadmium	305 ± 21	235,6 ± 83,7	208,4

augmentation de l'enthalpie de formation lorsque l'on passe des phosphates de métaux alcalino-terreux à leurs homologues au cadmium. Ces derniers semblent moins stables que les premiers. Le saut de $\Delta_f H^0$ (298 K) observé est de l'ordre de 1500 kJ mol^{-1} dans le cas des phosphates trimétalliques, et de l'ordre de 4700 kJ mol^{-1} dans le cas des apatites. L'augmentation de l'enthalpie de formation lors du passage des composés alcalino-terreux aux composés au cadmium est probablement en relation avec l'augmentation du caractère ionique de la liaison Me–X. Le caractère moins électro-négatif des métaux alcalino-terreux semble conférer aux liaisons de ces derniers avec les atomes qui les entourent une stabilité plus grande.

References

- [1] Cadmium in phosphates: one part of wider environmental problem, Phosphorus and Potassium, 162 (1989) 23.
- [2] K. Tsushia, Keijo, J. Med. 18 (1969) 181
- [3] E.J. Baran, M.C. Appella, J. Mol. Struct. 61 (1980) 203.
- [4] P.P. Mahapatra, H. Mishra, N.S. Chickerur, Natl. Acad. Sci. India 54(A) (IV) (1984) 407.
- [5] A. Nounah, J.L. Lacout, J.M. Savariault, J. Alloys Compounds 188 (1992) 141.
- [6] A. Ben Cherifa, S. Somrani, M. Jemal, J. Chim. Phys. 88 (1991) 1893.
- [7] I. Khattech, M. Jemal, Thermochim. Acta 298 (1997) 17.
- [8] I. Khattech, J.L. Lacout, M. Jemal, Ann. Chim. Fr. 21 (1996) 259.
- [9] S.S. Romdhane, Thèse de Doctorat d'Etat, I.N.P. Toulouse, No. 61, 1982.
- [10] J. Fraissard, J.J. Etienne, Colloid International Phosphates Minéraux, Toulouse, 1967, p. 1756.
- [11] D. Williams, Silex Lattice Refinement Program, Private Communication, 1964.
- [12] A. Gee, V.R. Deitz, Anal. Chem. 25 (1953) 1320.
- [13] R.C. Ropp, A.D. Mooney, C.W. Hoffman, Anal. Chem. 33 (1961) 1687.
- [14] K. Sudarsanan, R.A. Young, J.D.H. Donnay, Acta Cryst. B29 (1973) 808.
- [15] A. Ben Cherifa, B. Omezzine, M. Jemal, J. Soc. Chim. Tun. 11 (1984) 53.
- [16] A. Ben Cherifa, M. Jemal, Ann. chim. Fr. 10 (1985) 543.
- [17] D.E. Sand, J. Chem. Edu. 51 (7) (1974) 473.
- [18] J.O. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics 1 (1969) 118.
- [19] G.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Haas, D.A. Wigg, J. Chem. Thermodynamics 12 (1980) 27.
- [20] G. Dennis, M. Hayes, M. Hiefge, Chemical Separation and Measurement, Saunders, Golden Sunburst Series Editors, 1974, p. 232.
- [21] N.B.S. tables of chemical thermodynamic properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (Suppl. 2) (1982).
- [22] I. Khattech, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tunis II, 1996.
- [23] M. Jemal, A. Ben Cherifa, I. Khattech, I. Ntahomvukiye, Thermochim. Acta 259 (1995) 13.
- [24] S. Ben Abdelkader, A. Ben Cherifa, I. Khattech, M. Jemal, Thermochim. Acta 334 (1999) 123.
- [25] I. Khattech, J.L. Lacout, M. Jemal, Ann. Chim. Fr. 21 (1996) 251.
- [26] Handbook of Chemistry and Physics, 73th Edition, CRC Press, USA, 1992–1993.