



ELSEVIER

Thermochimica Acta 366 (2001) 7–13

thermochimica
acta

www.elsevier.com/locate/tca

Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium

Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites calco-cadmiées

A. Ben Cherifa^a, A. Nounah^b, J.L. Lacout^c, M. Jemal^{a,*}

^aFaculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, 1060 Tunis, Tunisia

^bFaculté des Sciences d'Agadir, Département de Chimie, BP28/S Agadir, Morocco

^cLaboratoire des Matériaux Physico Chimie des Solides, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse
URA CNRS 445, 38, rue des 36 ponts, 31400 Toulouse, France

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

Abstract

Cadmium–Calcium fluorapatite solid solutions with the general formula $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ were prepared by a double decomposition method. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and chemical analysis. The limit product corresponds to $x = 6$. Using an isoperibol calorimeter, enthalpies of solution of these products in 9% weight nitric acid were measured. A thermochemical cycle is proposed and complementary processes are carried out in order to get the standard enthalpies of formation of these apatites. The variation of the enthalpy of solution versus $X = \text{Cd}/(\text{Ca} + \text{Cd})$ ratio, shows a minimum at about $X = 0,4$. This is probably related to the existence, in the hexagonal apatite structure, of two types of cationic sites. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Résumé

Une série de solutions solides de fluorapatites calco-cadmiées de formule générale $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ a été synthétisée par la méthode de double décomposition. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et analyse chimique. La limite de substitution correspond à $x = 6$. 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. Ces mesures ont permis de déterminer les enthalpies standard de formation de ces apatites. La variation de l'enthalpie de dissolution en fonction du rapport $X = \text{Cd}/(\text{Ca} + \text{Cd})$, présente un changement d'allure aux alentours de $X = 0,4$. Ceci a été expliqué par l'existence de deux sites métalliques dans la structure apatitique. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Solide solution; Cadmium–calcium fluorapatite; Heat of solution; Enthalpy of formation

1. Introduction

Les apatites sont des composés isomorphes de structure hexagonale. Le composé le plus répandu dans la nature est la fluorapatite calcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Dans cette structure les ions calcium

* Corresponding author. Tel.: +216-1-882-200;
fax: +216-1-885-008.
E-mail address: jemal@planet.tn (M. Jemal).

peuvent être remplacés en totalité ou partiellement par d'autres cations tels que, Pb^{2+} ou Cd^{2+} [1,2], et même des ions monovalents Na^+ , K^+ ou des ions trivalents La^{3+} [3], les ions phosphates par AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} [4], et les ions F^- par OH^- , Cl^- , O^{2-} ou CO_3^{2-} . Ces substitutions entraînent une légère déformation de la maille. En général la substitution des ions Ca^{2+} par d'autres cations de même charge mais de taille différente conduit à une variation des paramètres cristallographiques a et c dans le même sens. Selon la nature du métal Me^{2+} , il y a une occupation préférentielle de l'un des deux sites métalliques existant dans la structure apatitique. En effet dans le cas des apatites calco-cadmiées fluorées, les ions cadmium se répartissent simultanément dans ces deux sites, avec toutefois une occupation des sites (I) plus importante que la distribution statistique [5]. Dans ce travail nous avons synthétisé et déterminé les enthalpies de dissolution et de formation d'une série de solutions solides d'apatites mixtes de calcium et de cadmium de formule générale: $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ avec $0 \leq x \leq 6$.

2. Synthèse

Les solutions solides d'apatites calco-cadmiées fluorées ont été préparées par la méthode de double décomposition [6]. Elle consiste à ajouter goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique pendant 3 h, une solution de nitrates de cadmium et de calcium (1 l; 0,2 M) sur une solution bouillante de phosphate diammonique (0,6 l; 0,2 M) contenant la quantité stoechiométrique de fluorure d'ammonium. Le pH du mélange réactionnel est maintenu égal à 9 par additions successives d'ammoniac à 28%. Après précipitation totale, le solide en suspension est laissé en maturation à l'ébullition sous reflux pendant 1 h. En faisant varier le rapport $X = \text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Ca})$ dans la solution de nitrates, il est possible d'obtenir une fluorapatite contenant jusqu'à six cadmium par maille, mais le taux de fluorure est inférieur à 2. Pour augmenter ce taux, le précipité est mélangé intimement avec du fluorure d'ammonium, puis calciné à 600°C pendant une heure sous un courant d'argon qui balaie une nacelle contenant du fluorure d'ammonium, placée en amont du tube laboratoire. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un taux de fluor égal à 2. Pour des rapports $X > 0,6$, le produit

obtenu est un mélange d'hydroxy et de fluor-apatites, mis en évidence par spectroscopie infrarouge. En effet sur les spectres enregistrés, on note la présence de la bande 3560 cm^{-1} attribuée au ions OH^- de l'hydroxyapatite. Des essais de préparation de fluorapatites plus riches en cadmium ont été effectués par calcination, en tube scellé ou sous balayage de gaz inerte, de mélanges stoechiométriques de phosphate tricalcique, de phosphate tricalcique et de fluorure de cadmium. Ces tentatives ont échoué et le produit final est à chaque fois, un mélange d'une phase apatitique et de phosphate tricalcique.

3. Caractérisation

Le contrôle de la pureté des produits étudiés a été réalisé par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et analyse chimique. Ces techniques ont été décrites dans l'article précédent [7].

L'affinement des paramètres cristallographiques par la méthode des moindres carrés préconisée par Williams [8] montre que la variation de ces grandeurs en fonction du rapport $\text{Cd}/(\text{Ca} + \text{Cd})$ suit la loi de Vegard, ceci traduit l'existence d'une solution solide continue dans le domaine étudié. On peut également noter que la substitution des ions calcium ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{ \AA}$) plus volumineux que les ions cadmium ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97\text{ \AA}$), entraîne la diminution des deux paramètres cristallins. Pour les produits soumis à l'étude la variation de \bar{a} et \bar{c} en fonction de X est donnée par les équations suivantes:

$$a = 9,372 - 0,051X (\text{\AA}),$$

$$c = 6,886 - 0,221X (\text{\AA})$$

Sur la Fig. 1 nous avons présenté quelques spectres des fluorapatites étudiés. On note l'absence de bandes attribuables aux impuretés susceptibles d'exister dans ces produits telles que OH^- ($3540\text{--}3570\text{ cm}^{-1}$), CO_3^{2-} ($1410\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) et PO_4^{3-} situées à ($940\text{--}970\text{ cm}^{-1}$). Ces dernières bandes sont caractéristiques des groupements PO_4^{3-} dans le phosphate tricalcique β . On peut également remarquer qu'au fur et à mesure que l'apatite s'enrichit en cadmium les bandes de vibration de valence ν_1 et ν_4 des PO_4^{3-} sont déplacées vers les faibles nombres d'ondes. Ce déplacement peut être expliqué par la diminution du volume de

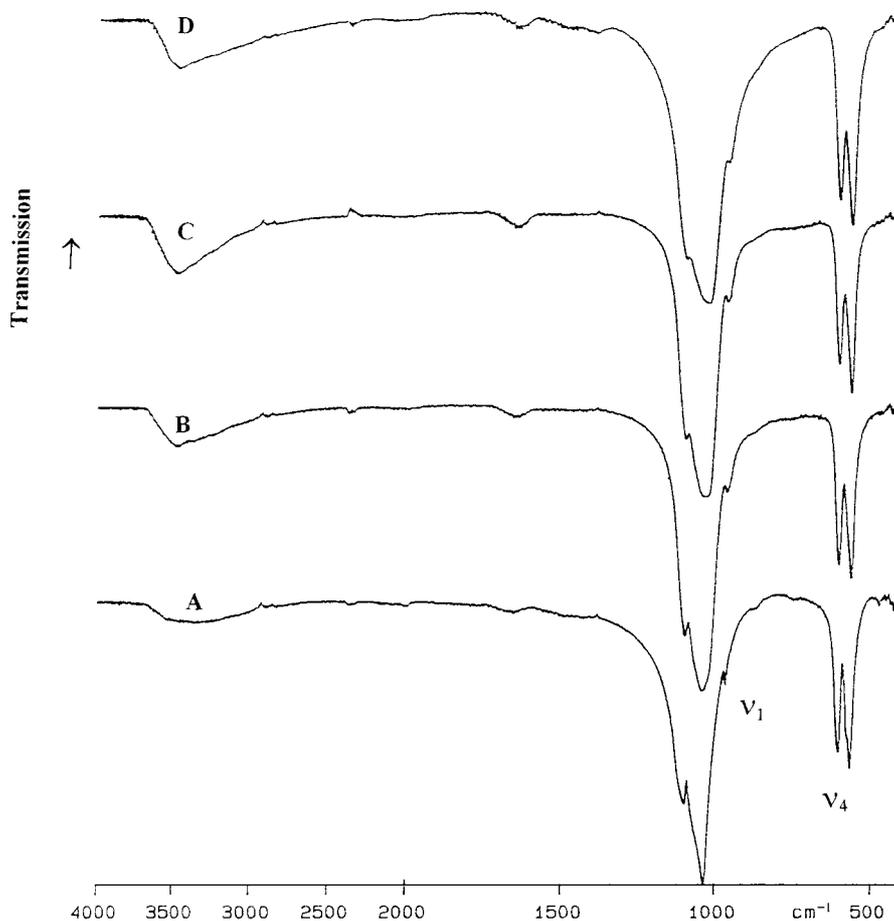


Fig. 1. Spectres d'absorption infrarouge des fluorapatites calco-cadmiées de rapport $X = \text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Ca})$ A: $X = 0$; B: $X = 0,196$; C: $X = 0,397$; D: $X = 0,594$.

la maille et les distorsions subies par les tétraèdres PO_4^{3-} [9].

Les taux de calcium, de cadmium et de phosphore ont été déterminés par les techniques décrites précédemment [7], et le taux de fluor par potentiométrie au moyen d'un pH-millivoltmètre équipé d'une électrode spécifique au fluor. Ce dosage est effectué à $\text{pH} = 5,9$ après addition d'une solution tampon de citrate de sodium. Dans le Tableau 1 les résultats de l'analyse chimique ont été regroupés.

4. Etude calorimétrique

Le montage utilisé est un calorimètre isopéribolique qui a été décrit dans l'article précédent [7].

4.1. Enthalpie de dissolution

Les enthalpies de dissolution des apatites calco-cadmiées dans l'acide nitrique à 9% en masse ont été mesurées en dissolvant progressivement des quantités variables du produit étudié dans 350 ml d'acide. Les résultats de mesure sont regroupés dans le Tableau 2.

4.2. Enthalpies de formation

La détermination des enthalpies de formation des produits soumis à l'étude a été effectuée en recherchant une succession de réactions dont le bilan final représente la réaction de formation du produit étudié. Pour les apatites de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ nous

Tableau 1

Résultats de l'analyse chimique des éléments et formules proposées pour les fluorapatites calco-cadmées

Cd/(Ca + Cd) expérimental	(Ca + Cd)/P expérimental	% massique (F ⁻)	Formule
0	1,663	3,76	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
0,099	1,667	3,52	Ca _{9,01} Cd _{0,99} (PO ₄) ₆ F ₂
0,196	1,664	3,27	Ca _{8,04} Cd _{0,196} (PO ₄) ₆ F ₂
0,299	1,670	3,08	Ca _{7,01} Cd _{2,99} (PO ₄) ₆ F ₂
0,397	1,664	2,89	Ca _{6,04} Cd _{3,97} (PO ₄) ₆ F ₂
0,506	1,657	2,75	Ca _{4,96} Cd _{5,06} (PO ₄) ₆ F ₂
0,594	1,667	2,62	Ca _{4,06} Cd _{5,94} (PO ₄) ₆ F ₂

Tableau 2

Enthalpies de dissolution des apatites calco-cadmées dans l'acide nitrique à 9% en masse^a

No.	<i>m</i> (mg)	ε (J mm ⁻¹)	<i>D</i> (mm)	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (J)
1	0,14023	0,30396	87,0	26,445
2	0,08611	0,30229	54,0	16,323
3	0,10585	0,30501	65,0	19,825
4	0,12324	0,30396	78,0	23,709
5	0,09515	0,30375	59,0	17,921
6	0,13254	0,30480	81,0	24,689
7	0,0449	0,30251	31,0	9,377
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{9,01} Cd _{0,99} (PO ₄) ₆ F ₂) = -188,6 ± 1,6 J g ⁻¹				
1	0,10487	0,3041	63,0	18,925
2	0,16357	0,3271	99,0	29,968
3	0,24119	0,30229	142,5	43,076
4	0,07076	0,30103	43,0	12,944
5	0,07942	0,29873	48,0	14,339
6	0,08814	0,29831	54,0	16,109
7	0,0449	0,30187	27,0	8,150
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{8,04} Cd _{1,96} (PO ₄) ₆ F ₂) = -181,7 ± 1,1 J g ⁻¹				
1	0,12495	0,29978	72,0	21,584
2	0,14818	0,30229	85,0	25,615
3	0,07622	0,30376	44,0	13,365
4	0,11581	0,30313	67,0	20,309
5	0,14891	0,30627	84,0	25,726
6	0,16034	0,30501	92,0	28,061
7	0,06845	0,30104	39,0	11,740
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{7,01} Cd _{2,99} (PO ₄) ₆ F ₂) = -174,4 ± 2,1 J g ⁻¹				
1	0,10927	0,30480	60,5	18,440
2	0,14807	0,30292	82,0	24,839
3	0,08688	0,30334	49,0	14,863
4	0,09901	0,30313	54,5	16,520
5	0,12517	0,30166	70,5	21,267
6	0,13524	0,29727	78,0	23,187
7	0,17395	0,30041	97,0	29,139
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{6,03} Cd _{3,97} (PO ₄) ₆ F ₂) = -169,1 ± 1,7 J g ⁻¹				
1	0,13786	0,30396	72,5	22,073
2	0,08125	0,30229	42,0	12,696
3	0,15517	0,30522	82,5	25,181
4	0,16773	0,30501	86,5	26,383

Tableau 2 (Continued)

No.	<i>m</i> (mg)	ε (J mm ⁻¹)	<i>D</i> (mm)	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (J)
5	0,07561	0,30166	40,5	12,217
6	0,11387	0,30229	59,0	17,835
7	0,05823	0,30647	31,0	9,501
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{4,97} Cd _{5,03} (PO ₄) ₆ F ₂) = -158,7 ± 1,2 J g ⁻¹				
1	0,0645	0,30041	32,5	9,763
2	0,15159	0,30250	76,5	23,141
3	0,07572	0,30166	36,5	11,010
4	0,10386	0,29999	52,0	15,599
5	0,14548	0,30501	71,0	21,656
6	0,13196	0,30313	65,0	19,703
7	0,17243	0,30187	84,0	25,357
$\Delta_{\text{sol}}H$ (Ca _{4,06} Cd _{5,94} (PO ₄) ₆ F ₂) = -147,5 ± 1,4 J g ⁻¹				

^a (ε est la moyenne des coefficients d'étalonnage et "D" le saut enregistré entre les lignes de base).

pouvons proposer la suite de réactions suivante:

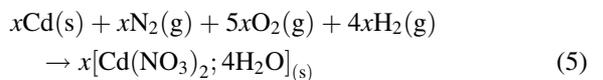
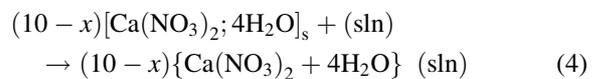
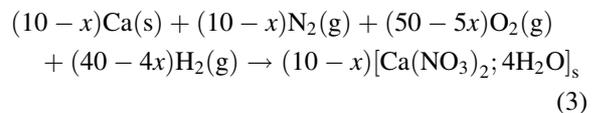
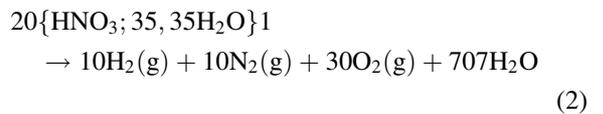
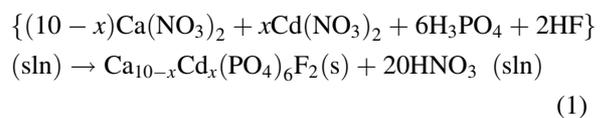
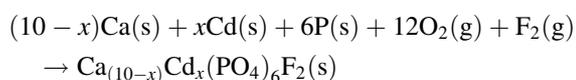
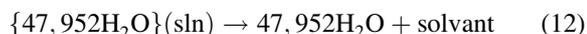
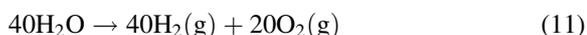
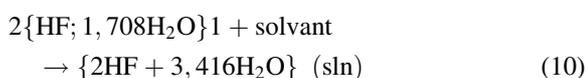
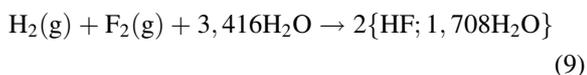
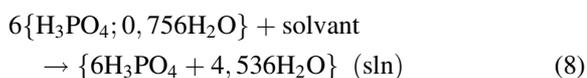
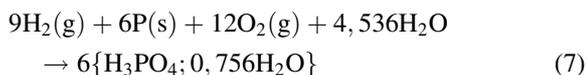
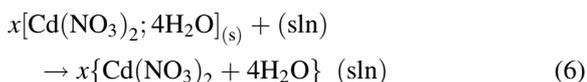


Tableau 3
Enthalpies standards des processus complémentaires

	$\Delta_{\text{sol}}H^0$ (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
Ca(NO ₃) ₂ ; 4H ₂ O	33,26 ± 0,16	Présent travail	-2132,33	[10]
Cd(NO ₃) ₂ ; 4H ₂ O	21,56 ± 0,26	Présent travail	-1650	[10]
HF; 1,708H ₂ O	-4,52 ± 0,04	Présent travail	-316,85	[10]
H ₃ PO ₄ ; 0,756H ₂ O	-7,87 ± 0,04	Présent travail	-1271,85	[10]
HNO ₃ ; 35,35H ₂ O	-	Présent travail	-206,82	[10]
H ₂ O	#0	Présent travail	-285,81	[10]

Tableau 4
Enthalpies de dissolution et de formation des apatites calco-cadmées fluorées

	$\Delta_{\text{sol}}H^0$ (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Δ_fH^0 (298 K) (kJ mol ⁻¹)	Réf.
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-197,3 ± 1,4	-13548	[11]
Ca _{9,01} Cd _{0,99} (PO ₄) ₆ F ₂	-203,7 ± 1,7	-13083	Present travail
Ca _{8,04} Cd _{0,96} (PO ₄) ₆ F ₂	-208,9 ± 1,2	-12610	Present travail
Ca _{7,01} Cd _{2,99} (PO ₄) ₆ F ₂	-213,3 ± 2,2	-12120	Present travail
Ca _{6,04} Cd _{3,97} (PO ₄) ₆ F ₂	-218,8 ± 2,2	-11672	Present travail
Ca _{4,96} Cd _{5,06} (PO ₄) ₆ F ₂	-217,4 ± 1,6	-11139	Present travail
Ca _{4,06} Cd _{5,94} (PO ₄) ₆ F ₂	-211,8 ± 2,0	-10725	Present travail



Comme précédemment, le schéma réactionnel proposé fait intervenir des réactions de formation de produits et d'entités connus (étapes 2, 3, 5, 7, 9,

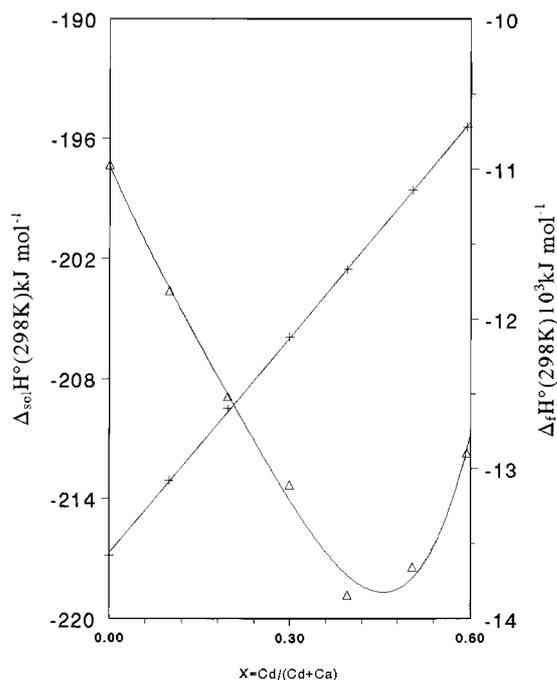


Fig. 2. Variation de l'enthalpie de formation (+) et de l'enthalpie de dissolution (Δ) en fonction du rapport $X = \text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Ca})$.

11). Les enthalpies correspondantes ont été tirées de la littérature. Les autres étapes sont des réactions de dissolution et de dilution. Les enthalpies de ces réactions ont été mesurées dans les mêmes conditions expérimentales que les produits étudiés. Ces différentes grandeurs sont regroupées dans le Tableau 3.

Le Tableau 4 regroupe les enthalpies de dissolution et de formation de ces apatites, et la Fig. 2 montre la variation de ces grandeurs en fonction du rapport $Cd/(Cd + Ca)$.

5. Discussion

L'examen de la Fig. 2 montre que la courbe présente un minimum aux alentours de $X = 0,4$, ceci peut être expliqué par la substitution préférentielle du cadmium dans le site (I). En effet l'étude de ces produits par la méthode de Rietveld [5] a montré que pour $X \leq 0,4$ le cadmium est distribué simultanément dans les deux sites avec une préférence pour le site (I). Dans le cas des hydroxyapatites calco-cadmiées qui ont fait l'objet d'un travail antérieur [12], la courbe représentant l'enthalpie de dissolution en fonction de la composition présente un changement d'allure pour $X = 0,6$. Ceci corrobore les explications citées précédemment; car pour ces produits, quand $X \leq 0,6$ le cadmium est reparti statistiquement dans les deux sites avec une préférence du site (II) [6].

Par ailleurs les résultats obtenus montrent que l'enthalpie de formation augmente avec le taux de cadmium introduit dans la maille, on peut penser que l'introduction du cadmium entraîne une déstabilisation de la structure. Ceci est en accord avec les résultats de la décomposition thermique. En effet il a été montré que plus le taux de cadmium est élevé plus la température de décomposition est faible [6]. Le même comportement a été observé dans le cas des hydroxyapatites calco-cadmiées [13].

On peut noter également sur la même figure la variation linéaire de l'enthalpie de formation de l'apatite en fonction du rapport $Cd/(Cd + Ca)$. Cette linéarité a été également observée dans le cas des apatites calco-plombeuses fluorées [1] et calco-cadmiées hydroxylées [12] dans tout le domaine de composition. Par contre cette variation présente une autre allure dans le cas des solutions solides d'apatites

calco-strontiques hydroxylées et fluorées [14,15]. L'allure de la variation de l'enthalpie de formation d'une solution solide est étroitement liée à la différence entre les enthalpies de formation des produits limites. En effet, l'enthalpie de formation de la solution solide peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2) \\ = X[\Delta_f H^0(\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2) - \Delta_f H^0(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2)] \\ + \Delta_f H^0(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2) + \Delta_m H \end{aligned}$$

avec: $M = \text{Cd}, \text{Pb}$ ou Sr et $Y = \text{F}$ ou OH , $\Delta_m H$ est l'enthalpie molaire de mélange des produits limites et $X = x/10$.

Pour ces produits, l'enthalpie de mélange est relativement faible (valeur maximale: 50 kJ mol^{-1}), de ce fait lorsque la différence des enthalpies de formation des produits limites est assez grande — de l'ordre de 4500 kJ , pour les apatites calco-plombeuses fluorées et calco-cadmiées hydroxylées— l'enthalpie de formation de la solution solide varie linéairement en fonction de X . Alors que cette variation change d'allure lorsque cette différence est faible: de l'ordre de 60 kJ dans le cas des apatites calco-strontiques. Les produits soumis à l'étude se rapprochent, de ce point de vue, de leurs homologues plombeuses fluorées et cadmiées hydroxylées. Ainsi l'extrapolation de la courbe de la Fig. 2 jusqu'à $X = 1$, permet de déterminer une valeur $-8795 \text{ kJ mol}^{-1}$ qui correspond à l'enthalpie de formation de l'apatite totalement cadmiée. Ce composé qui n'a pu être synthétisé, possède une enthalpie de formation supérieure à celles de ses homologues au Ca , Sr , et Ba [7].

References

- [1] I. Ntathomvukiye, I. Khattech, M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.* 22 (1997) 435.
- [2] M. Hata, K. Okada, S. Iwai, M. Akao, H. Aoki, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 3062.
- [3] L.W. Shroeder, M. Mathew, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 383.
- [4] J.C. Elliott, G. Bonel, J.C. Trombe, *J. Appl. Cryst.* 13 (1980) 618.
- [5] O.E. Piro, M.C. Apella, E.J. Baran, B.E. Rivero, *Rev. Chim. Min.* 19 (1982) 11.
- [6] A. Nounah, Thèse de Doctorat, I.N.P. Toulouse, No 577, 1992.
- [7] A. Ben Cherifa, M. Jemal, Article Précédent (Partie I).

- [8] D. Williams, Silex Lattice Refinement Program, private communication, 1964.
- [9] E.J. Baran, M.C. Appella, Rev. Chim. Min. 16 (1979) 527.
- [10] N.B.S. Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. 2) (1982).
- [11] M. Jemal, A. Ben Cherifa, I. Khattech, I. Ntahomvukiye, Thermochim. Acta 259 (1995) 13.
- [12] A. Ben Cherifa, M. Jemal, A. Nounah, J.L. Lacout, Thermochim. Acta 237 (1994) 285.
- [13] A. Nounah, J. Szilagy, J. L Lacout, Ann. Chim. Fr. 10 (1991) 409.
- [14] I. Khattech, J. L Lacout, M. Jemal, Ann. Chim. Fr. 21 (1996) 259.
- [15] I. Khattech, M. Jemal, Thermochim. Acta 298 (1997) 23.