

Synthèse, caractérisation et thermochimie d'apatites calco-magnésiennes hydroxylées et fluorées

S. Ben Abdelkader^a, I. Khattech^a, C. Rey^b, M. Jemal^{a,*}

^aUnité de Thermodynamique Appliquée, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, Tunis 1060, Tunisia

^bInstitut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie des solides,
U.R.A C.N.R.S. No. 445, 38, rue des 36 Ponts, Toulouse 31400, France

Received 10 November 2000; received in revised form 4 April 2001; accepted 10 May 2001

Abstract

Calcium-magnesium hydroxyapatite and fluorapatite solid solutions with the general formula $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, where $\text{X} = \text{F}$ or OH were synthesized by precipitation in an ammonia medium. They have been characterized by infrared spectroscopy, X ray diffraction and chemical analysis. The nature of phases precipitated and the limit of magnesium substitution and formula of solid solutions were determined. Calcium-magnesium hydroxyapatite is obtained for a magnesium atomic fraction $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ up to 0.066. For more amount of magnesium, whitlockite ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) and $\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ appear. Fluorapatite solid solutions were obtained for fraction of magnesium up to 0.101. Beyond this limit, $\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ phase appears. Using an isoperibol calorimeter the heats of solution of these products in a 9% weight nitric acid solution were determined. Combining these results with crystallographic ones allows to determine the substitution limits of magnesium in these products. This limit is in the range 0.066–0.084 for hydroxyapatites and 0.073–0.101 for fluorapatites. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Résumé

Deux séries de solutions solides d'hydroxyapatites et de fluorapatites calco-magnésiennes de formule générale: $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, où $\text{X} = \text{F}$ ou OH ont été synthétisées par précipitation en milieu ammoniacal. Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et analyse chimique. La nature des phases précipitées ainsi que la limite de substitution du calcium par le magnésium ont été déterminées. L'hydroxyapatite calco-magnésienne se forme pour un rapport atomique du magnésium $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ inférieur ou égal à 0,066. Pour une teneur en magnésium plus importante la whitlockite ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) et un phosphate double de magnésium-ammonium hydraté ($\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) apparaissent. Les solutions solides d'apatites fluorées ont été obtenues pures pour un taux de magnésium allant jusqu'à 0,101. Au delà de cette valeur le composé $\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ commence à précipiter. Les enthalpies de dissolution de ces phosphates dans l'acide nitrique 9% en masse ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique. Ces résultats combinés avec ceux de la radiocristallographie, ont permis de situer la limite de substitution entre 0,066 et 0,084 pour les dérivés hydroxylés et entre 0,073 et 0,101 pour les dérivés fluorés. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Calcium-magnesium hydroxyapatite; Calcium-magnesium fluorapatite; Heat of solution; Whitlockite

Keywords: Hydroxyapatite calco-magnésienne; Fluorapatite calco-magnésienne; Enthalpie de dissolution; Whitlockite

* Corresponding author. Tel.: +216-1872-020; fax: +216-1885-008.
E-mail address: jemal@planet.tn (M. Jemal).

1. Introduction

Les apatites constituent une famille de composés isomorphes de la fluorapatite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Cette dernière cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$). Les apatites offrent de grandes possibilités de substitutions ioniques sans changement notable de la structure cristallographique [1,2]. L'étude de ces substitutions a fait l'objet de nombreuses recherches. En dépit de la diversité des travaux réalisés dans ce domaine, il subsiste encore quelques lacunes concernant les conditions précises d'obtention des apatites substituées au magnésium ainsi que la limite d'incorporation de ce dernier dans le réseau apatitique. Plusieurs travaux se sont intéressés aux effets provoqués par cet élément sur la qualité des tissus calcifiés (os, dents). Les ions magnésium ont un effet important sur la nucléation et la croissance des orthophosphates de calcium; ils retardent leur conversion d'une phase amorphe en une phase apatitique, et de plus ils réduisent considérablement la vitesse de croissance de l'apatite [3]. Par ailleurs, à une certaine teneur en ions Mg^{2+} , la croissance de l'apatite est presque complètement inhibée [4] et une autre phase apparaît, la whitlockite ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) [5–7]. Cette dernière est observée dans les tartres dentaires, les calculs des glandes salivaires, les calculs rénaux et les caries arrêtées. Le remplacement total des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} dans le cas de l'hydroxyapatite précipitée en solution a été signalé dans certains travaux [8,9]. Les changements systématiques des paramètres cristallographiques et l'évolution des spectres infrarouge se produisant à la suite de la substitution totale des ions Ca^{2+} par Mg^{2+} ont été également présentés [9]. Toutefois, Legeros [10] signale qu'il est possible de préparer par précipitation des hydroxyapatites contenant du magnésium, le remplacement des ions Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} est très limité (jusqu'à 0,3% en masse). D'autres travaux [11] ont signalé que les ions magnésium ne peuvent occuper que 7 à 9% des sites du calcium dans les apatites fluorées. Une série d'apatites fluorées a été synthétisée par précipitation avec un taux en magnésium allant jusqu'à 2,43 mmol g^{-1} [12]. Les paramètres de maille ainsi que la cristallinité diminuent de manière importante quand la quantité du magnésium augmente. Le précipité est pratiquement amorphe pour une composition en magnésium supérieure à 1,8 mmol g^{-1} . Enfin, sur

le plan thermodynamique ces phosphates n'ont pas été étudiés.

Il apparaît donc clairement que l'étude de la préparation d'apatites synthétiques à taux de magnésium variable permet d'appréhender l'influence de l'incorporation de cet élément dans les apatites sur les propriétés cristallographiques et thermochimiques.

Dans le présent travail, nous avons synthétisé des hydroxyapatites et des fluorapatites variablement substituées au magnésium. Après caractérisation des produits précipités, nous les avons soumis à une étude thermochimique en vue de mesurer leur enthalpie de dissolution dans une solution d'acide nitrique.

2. Synthèse

2.1. Les apatites calco-magnésiennes hydroxylées

En absence de protocole bien précis décrivant la méthode de préparation de ces apatites, on a tenté la double décomposition utilisée dans le cas de l'hydroxyapatite calcique. Cette méthode consiste à faire réagir entre elles une solution "A" contenant les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} et une solution "B" contenant les anions PO_4^{3-} . Ces apatites ont été préparées comme suit: la solution "A" de volume 500 cm^3 contient un mélange des nitrates $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pris dans les proportions déterminées en fonction du produit désiré. La concentration en cations est égale à 0,2 M. "B" est une solution (0,2 M) de $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ et de volume 300 cm^3 . Toutefois, pour ces phosphates nous n'avons pas procédé de la même manière que dans le cas de l'apatite calcique au niveau du sens de l'écoulement des solutions et ce, afin d'éviter les phénomènes de ségrégation (formation d'une apatite de calcium et d'un phosphate au magnésium). La précipitation est réalisée en versant goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique et pendant trois heures la solution "A" dans la solution "B" portée à l'ébullition. Afin d'éviter l'introduction des ions carbonate, la solution "A" a été maintenue à l'ébullition. Des tubes de garde remplis de chaux ont été également utilisés afin d'éviter l'introduction du CO_2 de l'air dans le milieu réactionnel. Le pH de ce dernier est ajusté à 10 par ajouts d'une solution d'ammoniac concentrée (28% en masse). Après addition, on prolonge la maturation

pendant une heure. Le précipité est ensuite lavé à l'eau distillée bouillante puis séché à l'étuve à 70°C pendant 12 heures. Afin d'améliorer leur cristallinité et d'éviter la formation d'apatites déficientes en ions hydroxyle, tous les produits ont été calcinés à 500°C sous balayage de vapeur d'eau.

2.2. Les apatites calco-magnésiennes fluorées

Comme pour leurs homologues hydroxylées, les séries de solutions solides d'apatites calco-magnésiennes fluorées ont été précipitées par double décomposition. La méthode et les conditions utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour les phosphates hydroxylés. L'ion fluorure est introduit en ajoutant à la solution de phosphate d'ammonium du fluorure d'ammonium en excès (deux fois la quantité stoechiométrique par rapport au phosphore). Le pH du milieu réactionnel a été ajusté au voisinage de 9.

3. Caractérisation

Afin d'identifier la nature des phases précipitées et de déterminer la composition des solutions solides d'apatites formées, les échantillons ont été soumis dans un premier temps à une analyse spectrométrique suivie d'une analyse chimique complète.

3.1. Analyse physico-chimique

3.1.1. Spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge des échantillons a été réalisée en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer FTIR PARAGON 1000 PC à transformée de Fourier (entre 4000 et 400 cm^{-1}). La méthode utilisée pour l'obtention des spectres est celle des pastilles au bromure de potassium. La pastille est préparée en mélangeant 1,5 mg de produit à 300 mg de KBr.

3.1.1.1. Les hydroxyapatites calco-magnésiennes. La Fig. 1 représente les spectres infrarouge des produits précipités pour différents rapports atomiques R dans la solution "A", $R = \text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$, (avec R allant de 0,025 jusqu'à 0,6). Ces spectres présentent les bandes d'absorption attribuables aux mouvements de vibration, caractéristiques des groupements PO_4^{3-} dans la structure apatitique (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4) pour

des valeurs de R allant jusqu'à 0,075. La présence des ions OH^- dans ces produits est attestée par la bande d'absorption ν_S se manifestant à 3560 cm^{-1} et la bande ν_L vers 632 cm^{-1} , qui caractérise les mouvements de libration de ces ions dans les tunnels des apatites hydroxylées. A partir de $R = 0,1$, les spectres infrarouge montrent la présence de nouvelles bandes autres que celles correspondant à la structure apatitique. Ces bandes apparaissent à 1128, 1060 et 994 cm^{-1} et sont attribuables à la phase whitlockite $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. On remarque également la disparition des bandes ν_S et ν_L . A partir de $R = 0,4$, on assiste à un changement radical du spectre infrarouge du produit précipité avec une disparition quasi totale des bandes relatives à la phase apatitique et whitlockite en faveur de l'apparition d'une autre phase marquée par une série de bandes moyennes entre 2700 et 3200 cm^{-1} , une bande fine à 768 cm^{-1} et d'un couple de bandes à 1432 et 1476 cm^{-1} . Ces bandes augmentent en intensité au fur et à mesure que la solution s'enrichit en magnésium. Elles sont relatives à la phase $\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1.2. Les fluorapatites calco-magnésiennes. Les produits précipités en présence de fluor sont apatitiques pour des rapports atomiques en magnésium de la solution allant jusqu'à 0,1 (Fig. 2). Pour une valeur supérieure de ce rapport les bandes caractéristiques de la phase $\text{MgPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ commencent à apparaître. Ces bandes sont identiques à celles qui apparaissent dans le cas des produits hydroxylés. Il est à remarquer que la phase whitlockite n'apparaît pas dans ce type de produits.

3.1.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au moyen d'un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL après exposition des échantillons à la radiation K-L_3 émise par une anticathode de cobalt ($\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$). L'étalon interne utilisé est $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$.

La diffraction des rayons X des différents solides obtenus montre que l'apatite hydroxylée se forme exclusivement, aux limites près de détection des RX, lorsque le rapport atomique $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ de la solution est inférieur ou égal à 0,075. A partir de 0,1 c'est la whitlockite qui commence à précipiter (Fig. 3).

Pour les produits fluorés, préparés avec un rapport $R = 0,1$, l'absence de pics supplémentaires sur les

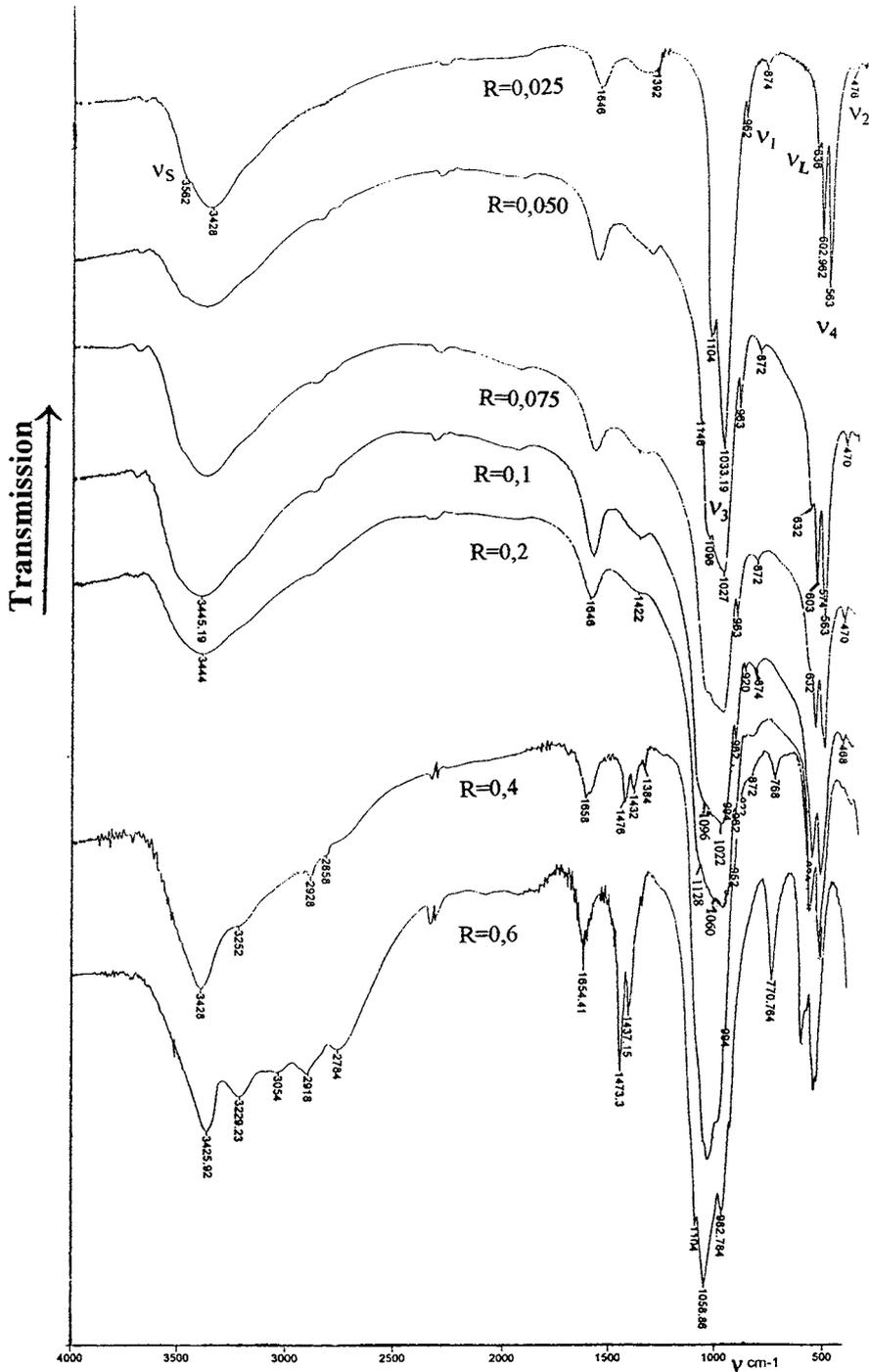


Fig. 1. Spectres d'absorption infrarouge des phosphates calco-magnésiens précipités. R est le rapport atomique $Mg/(Ca + Mg)$ de la solution. v_1 , élongation symétrique des ions PO_4^{3-} ; v_2 , déformation symétrique des ions PO_4^{3-} ; v_3 , élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-} ; v_4 , déformation antisymétrique des PO_4^{3-} ; v_s , vibration de valence symétrique des ions OH^- ; v_L , libration des ions OH^- .

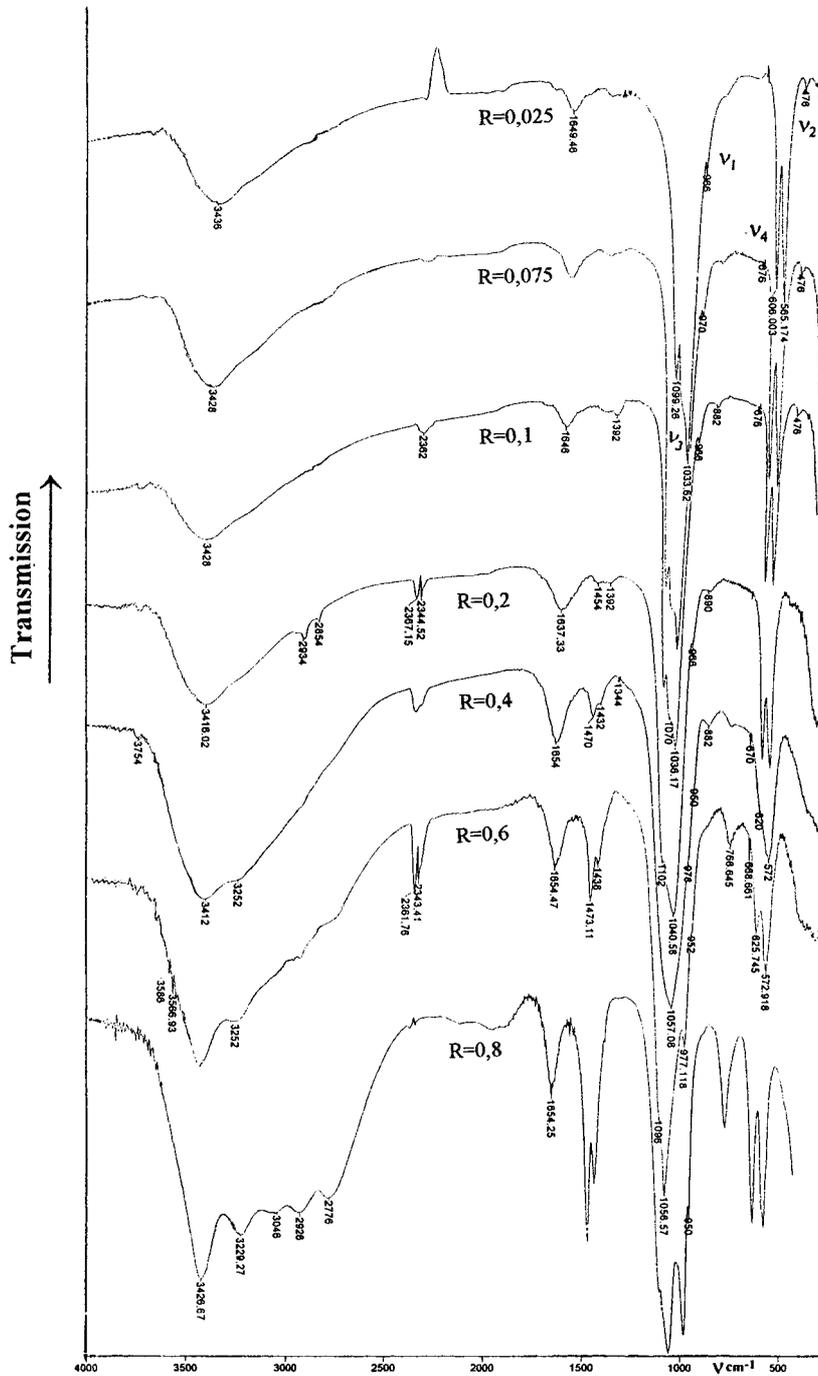


Fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge des phosphates calco-magnésiens précipités en présence de fluor. R est le rapport atomique $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ de la solution. ν_1 , élongation symétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_2 , déformation symétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_3 , élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-} ; ν_4 , déformation antisymétrique des PO_4^{3-} .

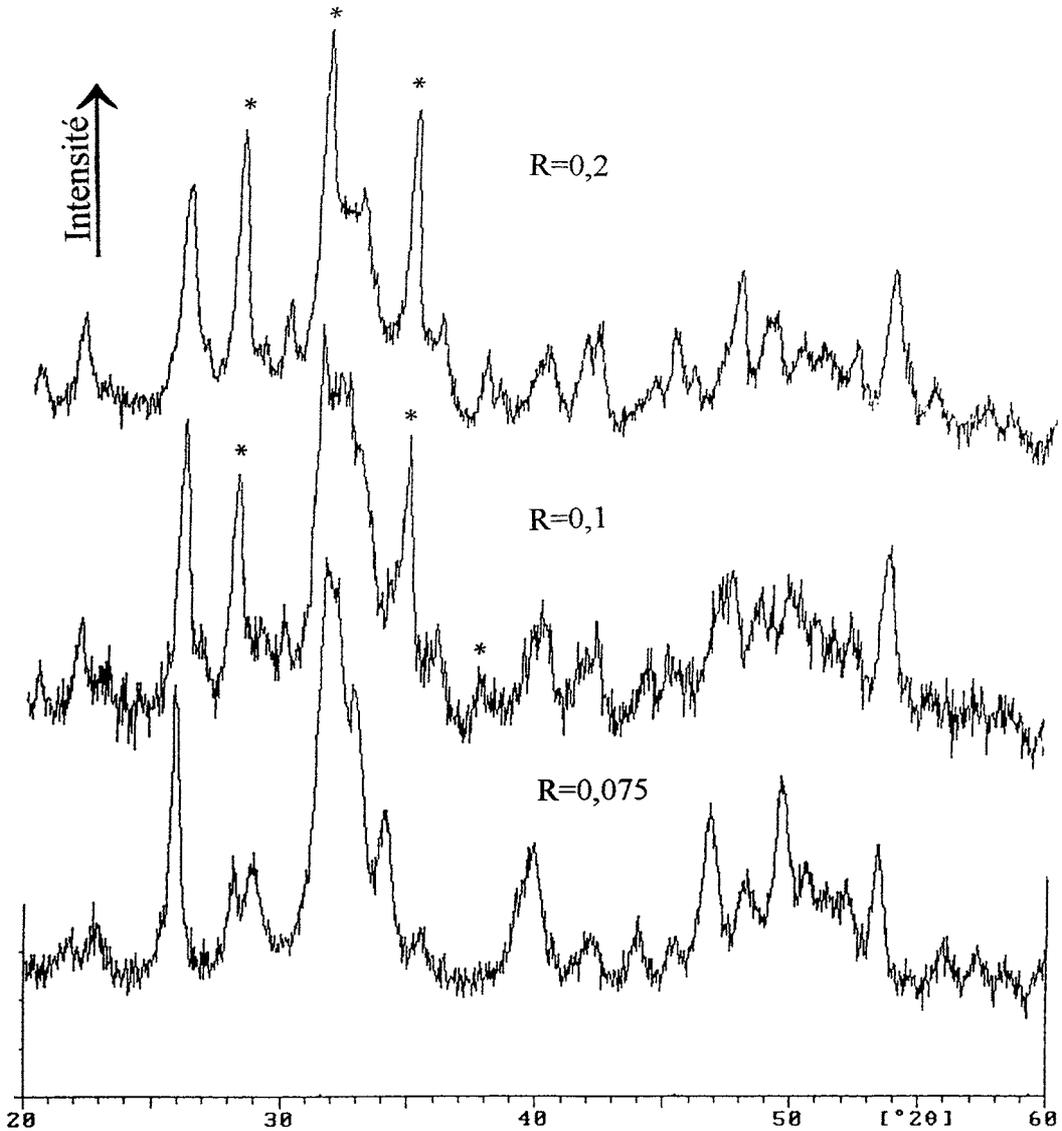


Fig. 3. Diagrammes RX du solide précipité pour différentes valeurs de R. (*) whitlockite; $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$.

diffractomètres permet de conclure que ces échantillons sont des apatites pures jusqu'à cette valeur de R.

3.2. Analyse chimique et limites de formation des solutions solides

Afin de déterminer les formules des solutions solides d'apatites précipitées ainsi que la limite de substitution du calcium par le magnésium dans ces

apatites, les produits synthétisés ont été soumis à un dosage 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 [13]. Le fluor a été dosé par ionométrie en utilisant une électrode spécifique au fluor.

Les formules chimiques globales proposées pour les différentes apatites obtenues (Tableau 1 et 2) ont été

Tableau 1
Dosage chimique et formules proposées pour les hydroxyapatites calco-magnésiennes

Rapport atomique R de la solution	Rapport atomique Mg/(Mg + Ca) dans le solide	Rapport atomique (Ca + Mg)/P dans le solide	Phases précipitées
0,025	0,024	1,674	Ca _{9,76} Mg _{0,24} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
0,050	0,047	1,669	Ca _{9,53} Mg _{0,47} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
0,075	0,066	1,659	Ca _{9,34} Mg _{0,66} (PO ₄) ₆ (OH) ₂
0,100	0,084	1,573	Apatite + whitlockite + mc ^a
0,200	0,134	1,518	Apatite + whitlockite + mc
0,300	0,242	1,386	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O + mc
0,400	0,373	1,304	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,500	0,487	1,224	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,600	0,613	1,136	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,700	0,712	1,135	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,800	0,833	1,106	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,900	0,919	1,015	Whitlockite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
1,000	0,994	0,996	Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O

^a mc: Phase mal cristallisée.

calculées en partant de l'hypothèse que les ions PO₄³⁻ des produits apatitiques sont au nombre de six par maille. On suppose également que tous les sites des ions hydroxyle sont occupés pour les hydroxyapatites. Il en est de même pour les sites des ions fluorure dans les fluorapatites.

3.3. Effet de la substitution du calcium par le magnésium

3.3.1. Solutions solides Ca_(10-x)Mg_x(PO₄)₆(OH)₂

L'indexation des diffractogrammes dans le système hexagonal (groupe d'espace *P6₃/m*) pour les phases

apatitiques a permis de calculer les paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille en considérant les mêmes pics pour tous les produits, même pour ceux où l'apatite est mélangée soit à la whitlockite soit à Mg(NH₄)PO₄·H₂O. (Tableau 3). Un déplacement progressif vers les petits angles est observé au cours de la substitution du calcium par le magnésium. Il en résulte une diminution progressive des paramètres cristallins et du volume de la maille. La courbe donnant la variation du volume en fonction de la composition (Fig. 4a) présente une allure asymptotique jusqu'à un rapport dans le solide de 0,066 attestant la présence d'une limite de substitution du

Tableau 2
Dosage chimique et formules proposées pour les fluorapatites calco-magnésiennes

Rapport atomique R de la solution	Rapport atomique Mg/(Mg + Ca) dans le solide	Rapport atomique (Ca + Mg)/P dans le solide	Phases précipitées
0,025	0,025	1,672	Ca _{9,75} Mg _{0,25} (PO ₄) ₆ F ₂
0,050	0,050	1,678	Ca _{9,50} Mg _{0,50} (PO ₄) ₆ F ₂
0,075	0,073	1,664	Ca _{9,27} Mg _{0,73} (PO ₄) ₆ F ₂
0,100	0,101	1,678	Ca _{8,99} Mg _{1,01} (PO ₄) ₆ F ₂
0,200	0,186	1,673	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O + mc
0,300	0,286	1,659	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O + mc
0,400	0,393	1,653	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O + mc
0,500	0,480	1,596	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O + mc
0,600	0,591	1,540	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,700	0,721	1,497	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,800	0,819	1,292	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
0,900	0,901	1,113	Apatite + Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O
1,000	0,997	0,995	Mg(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O

Tableau 3

Variation des paramètres cristallins en fonction du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) dans les produits hydroxylés

Mg/(Ca + Mg)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
0,000	9,420 ± 0,003	6,886 ± 0,003	529,3
0,024	9,414 ± 0,001	6,872 ± 0,001	527,5
0,047	9,407 ± 0,002	6,864 ± 0,002	526,1
0,066	9,411 ± 0,004	6,860 ± 0,003	526,2
0,084	9,399 ± 0,001	6,841 ± 0,001	523,5

calcium par le magnésium dans l'apatite hydroxylée. Toutefois, on a pu constater une mauvaise résolution des pics des diffractogrammes des échantillons à mesure que le taux de Mg augmente dans le solide. Il semble donc que le magnésium induise une mauvaise cristallinité de l'apatite. Ce phénomène est accentué en présence de whitlockite et est probablement à l'origine de l'écart du dernier point ($R = 0,084$) par rapport à l'horizontale (Fig. 4).

3.3.2. Solutions solides $Ca_{(10-x)}Mg_x(PO_4)_6F_2$

Les paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille sont consignés dans le Tableau 4. La substitution du calcium par un cation moins volumineux, le magnésium, entraîne une diminution progressive des paramètres cristallins de la maille au fur et à mesure que l'apatite s'enrichit en magnésium (Fig. 5a) jusqu'à Mg/Ca + Mg de 0,101. Pour une

Tableau 4

Variation des paramètres cristallins en fonction du rapport atomique Mg/(Ca + Mg) du solide dans les produits fluorés

Mg/(Ca + Mg)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
0,000	9,370 ± 0,005	6,880 ± 0,005	523,2
0,025	9,358 ± 0,002	6,870 ± 0,002	521,1
0,050	9,353 ± 0,001	6,863 ± 0,001	520,0
0,073	9,351 ± 0,001	6,855 ± 0,001	519,2
0,101	9,312 ± 0,018	6,854 ± 0,015	514,7
0,186	9,353 ± 0,002	6,848 ± 0,002	518,8
0,286	9,352 ± 0,002	6,854 ± 0,002	519,1

composition supérieure, le volume atteint une valeur pratiquement constante quelle que soit la teneur du solide précipité. Ceci se traduit par une allure asymptotique de la courbe de variation du volume avec la composition.

4. Etude calorimétrique

4.1. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un calorimètre isopéribolique décrit dans des travaux antérieurs [14,15]. 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°C. L'établissement de ce régime se traduit par la ligne de base

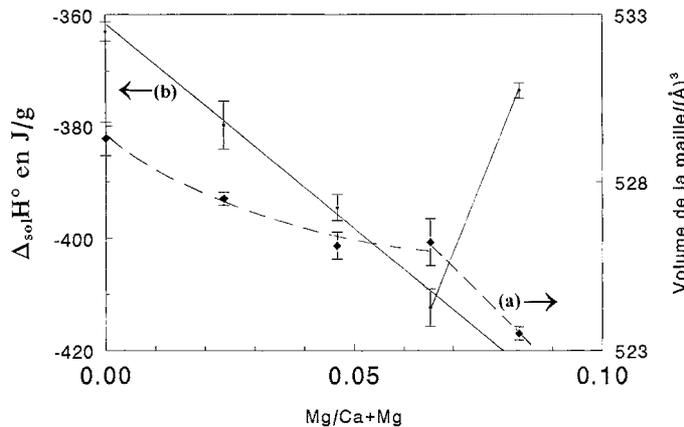


Fig. 4. Variation du volume de la maille (a) et de l'enthalpie de dissolution; (b) en fonction de la fraction atomique Mg/(Ca + Mg) du solide des produits hydroxylés.

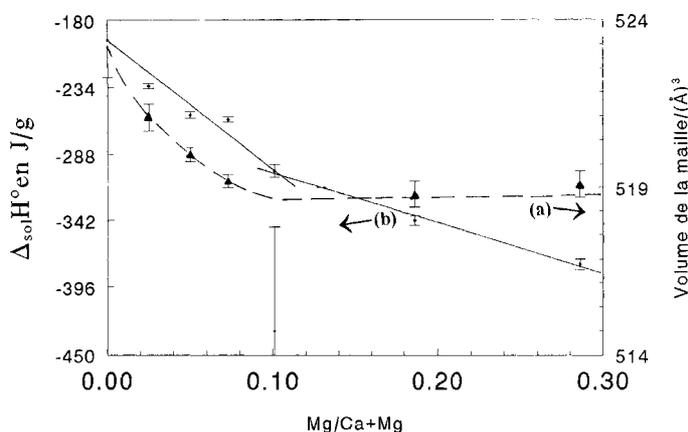


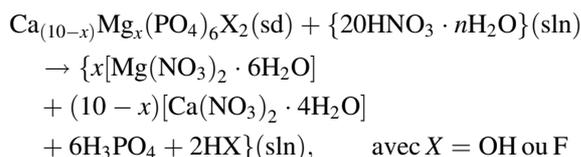
Fig. 5. Variation du volume de la maille (a) et de l'enthalpie de dissolution; (b) en fonction de la fraction atomique Mg/(Ca + Mg) du solide des produits fluorés.

presque 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 qui en résulte, entraîne un saut noté D, suivi au bout de quelques minutes par une nouvelle ligne de base pratiquement parallèle à la première. L'étalonnage se fait par effet Joule en faisant débiter un courant continu, délivré par une alimentation stabilisée pendant une durée précise. Le coefficient d'étalonnage ε est ici de l'ordre de 3 J cm^{-1} de papier. Ce dispositif a été préalablement testé par la réaction de dissolution du tri(hydroxyméthyl) aminométhane ou "THAM" dans la solution d'acide chlorhydrique 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 [14,15].

4.2. Mesure de l'enthalpie de dissolution

Les mesures de l'enthalpie de dissolution des différentes solutions solides préparées ont été réalisées dans un même volume (350 cm^3) d'une solution d'acide nitrique 9% en masse (HNO_3 ; $35,35 \text{ H}_2\text{O}$), en dissolvant progressivement des quantités variables de produits. Etant donné que le pH de la solution ne subit pratiquement pas de variation au cours des expériences de dissolution, et compte tenu du diagramme de distribution des entités phosphatées

présentes en solution (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) en fonction du pH [16], l'entité prépondérante est dans tous les cas H_3PO_4 . La dissolution de l'apatite peut être alors représentée par le schéma de réaction suivant:



Le Tableau 5 regroupe les résultats obtenus pour différentes masses de solide dissous.

4.2.1. Etude thermochimique des produits hydroxylés

La détermination de la limite de formation des solutions solides calco-magnésiennes apatitiques peut être corroborée par l'étude thermochimique de ces produits. La Fig. 4b représentant l'enthalpie de dissolution d'un gramme de solide en fonction du rapport atomique Mg/Ca + Mg, montre que cette grandeur augmente en valeur absolue jusqu'à la composition 0,066. Pour une valeur de cette dernière égale à 0,084, l'effet thermique correspondant à un gramme de solide diminue brusquement. Ce changement d'allure s'explique par le fait que la whitlockite n'étant pratiquement pas soluble dans ces conditions, la dispersion d'un gramme de solide dans le solvant n'entraîne que la dissolution de la fraction apatitique, et de ce fait un effet thermique plus faible.

Tableau 5

Enthalpies de dissolution des hydroxy et fluorapatites calco-magnésiennes dans l'acide nitrique 9% en masse (HNO₃; 35,35 H₂O)

No. de l'exp:	<i>m</i> (g)	ε^a (J mm ⁻¹)	<i>D</i> (mm)	$\Delta_{\text{sol}}H$ (J)	Erreur (J)
1	0,07642	0,31545	93,5	29,49	0,949
3	0,11422	0,32275	136,0	43,89	0,537
4	0,13934	0,32345	162,0	52,40	0,559
7	0,15322	0,32305	185,0	59,76	1,101
8	0,17098	0,30795	204,0	62,82	1,153
9	0,18230	0,31495	220,0	69,29	0,407
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,76}\text{Mg}_{0,24}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2) = (-379,8 \pm 4,3) \text{ J g}^{-1} = (-379,9 \pm 4,3) \text{ kJ mol}^{-1}$					
1	0,05295	0,31435	68,0	21,376	0,595
2	0,09173	0,31850	112,5	35,831	0,349
3	0,07123	0,30575	87,5	26,753	0,836
6	0,15420	0,32040	195,5	62,638	0,430
7	0,13030	0,31995	159,5	51,032	0,518
8	0,12036	0,31230	144,0	44,971	0,274
9	0,17534	0,31560	210,5	66,434	0,274
10	0,14000	0,31545	172,5	54,415	0,319
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,53}\text{Mg}_{0,47}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2) = (-394,6 \pm 2,3) \text{ J g}^{-1} = (-393,3 \pm 2,3) \text{ kJ mol}^{-1}$					
3	0,11533	0,31910	138,0	44,036	2,636
4	0,06342	0,30095	90,5	27,236	1,416
5	0,09196	0,32650	110,5	36,078	0,497
6	0,14837	0,31890	189,5	60,431	0,284
8	0,17608	0,31085	236,0	73,360	1,192
9	0,10100	0,31560	135,0	42,606	0,324
10	0,09562	0,31775	128,0	40,672	0,442
11	0,08026	0,31705	109,0	34,558	0,485
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,34}\text{Mg}_{0,66}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2) = (-412,4 \pm 3,3) \text{ J g}^{-1} = (-409,8 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1}$					
2	0,09590	0,33900	104,0	35,251	0,172
3	0,15270	0,34540	165,0	56,983	0,305
4	0,08550	0,34510	92,5	31,917	0,069
5	0,12089	0,35030	132,5	46,408	0,749
6	0,13198	0,34660	148,0	51,297	0,311
7	0,14278	0,34020	154,0	52,391	0,847
8	0,16428	0,33500	182,5	61,138	0,237
9	0,11428	0,34330	127,0	43,593	0,679
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{solide de composition } X_{\text{Mg}} = 0,084) = (-373,6 \pm 1,4) \text{ J g}^{-1}$					
2	0,12266	0,32985	100,0	32,985	0,275
3	0,19934	0,32940	138,0	45,457	1,021
4	0,22744	0,32625	160,5	52,363	0,778
5	0,25390	0,32580	174,5	56,852	0,227
7	0,17232	0,32580	131,5	42,843	0,447
8	0,15434	0,32265	127,5	41,138	0,644
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2) = (-232,8 \pm 1,9) \text{ J g}^{-1} = (-233,7 \pm 1,9) \text{ kJ mol}^{-1}$					
1	0,10770	0,32625	82,0	26,753	0,234
2	0,20480	0,32525	166,5	54,154	1,074
3	0,30052	0,33660	226,0	76,072	1,130
4	0,26134	0,32730	209,0	68,406	0,690
5	0,17178	0,32725	147,5	48,269	0,568
6	0,15043	0,32195	124,0	39,922	0,366
7	0,12460	0,32250	84,5	27,251	0,406
8	0,23610	0,33100	192,5	63,718	1,194

Tableau 5 (Continued)

No. de l'exp:	<i>m</i> (g)	ϵ^a (J mm ⁻¹)	<i>D</i> (mm)	$\Delta_{\text{sol}}H$ (J)	Erreur (J)
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2) = (-256, 2 \pm 2, 5) \text{ J g}^{-1} = (-256, 2 \pm 2, 5) \text{ kJ mol}^{-1}$					
2	0,09424	0,32160	78,0	25,085	0,562
6	0,11928	0,32205	97,0	31,239	0,257
7	0,15162	0,33910	112,5	38,149	2,115
8	0,12914	0,32455	107,0	34,727	0,530
9	0,17508	0,32200	140,5	45,241	0,169
10	0,10050	0,31690	84,5	26,778	0,389
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,27}\text{Mg}_{0,73}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2) = (-259, 8 \pm 2, 1) \text{ J g}^{-1} = (-258, 9 \pm 2, 1) \text{ kJ mol}^{-1}$					
3	0,30627	0,32940	254,0	83,667	1,651
4	0,17010	0,32925	128,0	42,144	1,683
5	0,18778	0,31675	176,0	55,748	1,751
6	0,14818	0,31965	145,0	46,349	0,979
7	0,12742	0,32355	123,5	39,958	0,760
9	0,22380	0,32040	220,0	70,488	0,990
10	0,25110	0,31590	242,5	76,605	1,043
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2) = (-301, 1 \pm 5, 3) \text{ J g}^{-1} = (-298, 7 \pm 5, 1) \text{ kJ mol}^{-1}$					
1	0,16890	0,32860	173,0	56,848	0,104
3	0,12186	0,33005	126,5	41,751	0,980
4	0,10012	0,32530	105,0	34,156	0,021
5	0,10946	0,32695	112,0	36,618	0,409
7	0,08208	0,32105	87,0	27,931	0,344
8	0,14032	0,32050	151,0	48,395	0,438
9	0,09464	0,31580	103,0	32,527	0,175
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{solide de composition } X_{\text{Mg}} = 0, 186) = (-342, 3 \pm 3, 8) \text{ J g}^{-1}$					
2	0,09478	0,31605	109,5	34,607	0,214
5	0,11230	0,31540	134,0	42,263	0,590
6	0,12194	0,31105	156,5	48,679	0,665
7	0,15210	0,31390	197,0	61,838	1,359
8	0,07528	0,31405	103,0	32,347	0,891
9	0,10192	0,30670	136,0	41,711	0,898
10	0,13886	0,30905	188,5	58,256	1,197
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{solide de composition } X_{\text{Mg}} = 0, 286) = (-377, 4 \pm 4, 4) \text{ J g}^{-1}$					
2	0,08216	0,31670	123,5	39,112	0,506
3	0,08832	0,31635	136,5	43,181	0,717
4	0,10700	0,31905	165,0	52,643	0,223
5	0,13592	0,31830	214,0	68,116	0,235
6	0,09966	0,32290	163,5	52,794	0,523
8	0,11348	0,31575	187,5	59,203	0,778
9	0,14344	0,31580	229,5	72,476	1,056
$\Delta_{\text{sol}}H(\text{solide de composition } X_{\text{Mg}} = 0, 393) = (-499, 1 \pm 2, 9) \text{ J g}^{-1}$					

^a 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.

4.2.2. Etude thermochimique des produits fluorés

Il est difficile de tirer une conclusion franche quant à la détermination par calorimétrie de la limite de l'incorporation du magnésium dans la phase apatitique fluorée. Toutefois l'ensemble des points (Fig. 5b) semble se situer sur deux lignes droites qui se coupent aux alentours de la composition 0,10.

5. Conclusion

La substitution des ions calcium par des ions magnésium est possible dans $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ainsi que dans $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Pour un certain taux de magnésium, d'autres phases entrent en compétition avec l'apatite et inhibent sa formation. Ceci a pour

conséquence la substitution limitée du calcium par le magnésium dans l'apatite.

Il est important à signaler également que la phase whitlockite n'apparaît que dans le cas des apatites hydroxylées. Il semble que la présence du fluor inhibe la précipitation de ce composé.

Nos résultats montrent qu'il est possible de substituer des ions Ca^{2+} par des ions Mg^{2+} dans les apatites hydroxylées jusqu'à un taux de magnésium compris entre 0,066 et 0,084. Ce taux est environ 5 fois plus important que celui signalé par d'autres auteurs [10] (0,3% en masse, soit une valeur de $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ de 0,012). Pour les produits fluorés les résultats radiocristallographiques et thermochimiques montrent que la substitution par le magnésium se situe entre 0,073 et 0,101. Ce taux est inférieur à celui signalé dans la littérature (2,43 mmol g^{-1} , soit une valeur de $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ de 0,250) [12].

Références

- [1] R.A. Young, in: Coll. Int. CNRS, Paris, Vol. 230, 1973, édité en 1975, p. 21.
- [2] G. Montel, in: Coll. Int. CNRS, Paris, Vol. 230, 1973, édité en 1975, p. 13.
- [3] G. Montel, G. Bonel, J.C. Heughebaert, J.C. Trombe, C. Rey, *J. Crystal Growth* 53 (1981) 74–99.
- [4] M. Hamad, J.C. Heughebaert, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 192–197.
- [5] M. Hamad, J.C. Heughebaert, *J. Chim. Phys.* 84 (9) (1987) 985–990.
- [6] E. Hayek, H. Newesely, *Mn. Chem.* 89 (1958), 88–95; cité par la réf. 5.
- [7] S.L. Rowles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968), p. 1797–1802; cité par la réf. 5.
- [8] P.N. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42 (1980) 1129–1132; cité par J.C. Elliott, *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1994.
- [9] S.V. Chiranjeevirao, J. Hemmerle, J.C. Voegel, R.M. Frank, *Inorg. Chim. Acta* 67 (1982) 183–187.
- [10] R.Z. Legeros, in: R.W. Fearnhead, S. Suga (Eds.), *Tooth Enamel IV*, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp. 32–36.
- [11] E.R. Kreidler, F.A. Hummel, *Am. Miner.* 55 (1970) 170–184; cité par J.C. Elliott, réf. ci-dessus.
- [12] M. Okazaki, *Magnesium* 7 (1988) 148–153. Cité par J.C. Elliott, réf. ci-dessus.
- [13] A. Gee, V.R. Deitz, *Ann. Chim. Fr.* 25 (1953) 1320.
- [14] A. Ben Cherifa, B. Omezzine, M. Jemal, *J. Soc. Chim. Tun.* 11 (1984) 53.
- [15] A. Ben Cherifa, M. Jemal, *Ann. Chim. Fr.* 10 (1985) 543.
- [16] G. Dennis, M.L. Hiefje, M. Hayes, *Chemical Separation and Measurements*, Saunders Golden, Sunburst Series, London, 1974.