

## PRODUITS DE SOLUBILITÉ APPARENTS DES HYDROXYAPATITES CALCIQUE, CADMIÉE ET STRONTIQUE

S. BEN ABDELKADER, I. KHATTECH, M. JEMAL

*Unité de Thermodynamique Appliquée, Faculté des Sciences de Tunis,  
Département de Chimie, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mai 1999, accepté en avril 2000)

**RESUME :** Les produits de solubilité apparents des hydroxyapatites calcique, cadmiée et strontique dans des solutions diluées d'acide phosphorique à 25, 37, 50 et 70°C ont été déterminés. Les résultats ont montré que l'hydroxyapatite strontique est plus soluble que la calcique laquelle est plus soluble que la cadmiée. Ces apatites présentent une solubilité rétrograde. Le contrôle par spectrométrie infrarouge et diffraction des rayons X du solide après équilibre avec la solution n'a pas permis de mettre en évidence des modifications de la phase apatitique dans le cas de l'hydroxyapatite calcique. Quant à l'apatite strontique, le solide en équilibre avec la solution dès 37°C est un mélange d'apatite, de  $\text{SrHPO}_4$  et de  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . L'apatite cadmiée a également évolué à partir de 50°C en donnant partiellement le  $\text{CdHPO}_4$ . L'apparition de ces nouvelles phases a été attribuée à des réactions secondaires faisant intervenir les entités chimiques dissoutes en solution et à l'effet de surface des particules de solide.

**ABSTRACT :** The apparent solubility products of calcium, cadmium and strontium hydroxyapatites were determined in dilute solutions of phosphoric acid at 25, 37, 50 and 70°C. The results show that the solubility of the strontium hydroxyapatite is greater than that of the calcium hydroxyapatite which is itself greater than the solubility of the cadmium hydroxyapatite. These apatites show retrograde solubilities. In the case of calcium apatite the infrared spectroscopy and the X ray diffraction patterns don't show any modification of the solid apatitic phase after equilibrium, when in the case of strontium hydroxyapatite the solid phase in equilibrium with the solution at 37°C is a mixture of  $\text{SrHPO}_4$  and  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . The cadmium hydroxyapatite changes also from 50°C to give partially  $\text{CdHPO}_4$ . The appearance of these new phases is assigned to secondary reactions and to the surface effect of the solid particules.

### 1. INTRODUCTION

Les apatites constituent la matière première des engrais phosphatés et la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés (os, dentine, émail...). De formule générale  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ , les apatites cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Elles offrent de nombreuses possibilités de substitution totale ou partielle des ions  $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{XO}_4^{3-}$  et  $\text{Y}^-$  tout en conservant la structure cristallographique de base. Ces substitutions entraînent des variations parfois importantes des propriétés physico-chimiques.

La solubilité est un facteur déterminant qui permet d'expliquer la dissolution et la migration de quelques métaux dans les sols. Mais, en raison de la faible solubilité des hydroxyapatites dans l'eau, la mesure de cette grandeur s'avère d'autant plus difficile que la vitesse de mise en équilibre est lente. De ce fait les résultats relevés dans la littérature sont très

disparates. Une bonne partie de la dispersion des mesures découle aussi de la combinaison d'autres facteurs relatifs à la diversité des méthodes de synthèse et de traitement du solide à dissoudre. Cette diversité engendre une différence quant à la pureté, l'état de cristallinité et la taille des cristaux des échantillons préparés. Ainsi les auteurs qui se sont intéressés à la solubilité des hydroxyapatites calciques ont utilisé des produits précipités avec ou sans traitement thermique préalable du solide [1-5]; selon le cas, l'apatite présente un produit de solubilité différent. Dans le cas de l'apatite strontique certains auteurs [6] ont mis en évidence des écarts dans les valeurs de la solubilité selon les méthodes de synthèse adoptées : par voie sèche ou par voie humide. Certains travaux s'accordent à montrer que les hydroxyapatites sont d'autant plus solubles que leurs grains sont finement divisés et l'état de cristallinité de la poudre est meilleure. La synthèse par voie humide répond au mieux à ces contraintes; c'est pourquoi nous l'avons adoptée pour la préparation des hydroxyapatites calcique (CaHap), cadmiée (CdHap) et strontique (SrHap) étudiées. Toutefois aucun des travaux cités précédemment ne s'est intéressé à l'évolution du solide à la suite de sa mise en équilibre. Le présent travail est une contribution à l'étude de la solubilité de quelques hydroxyapatites et à l'examen du solide après dissolution.

## 2. SYNTHÈSE DES PRODUITS

Les solides ont été préparés par la méthode de double décomposition qui, contrairement à la méthode par neutralisation, a l'avantage d'être rapide et de fournir des quantités assez importantes de produits. La CdHap a été synthétisée par double décomposition selon la voie "directe" [7,8] qui consiste à verser goutte à goutte pendant 3 heures une solution de nitrate de cadmium (0,2M) sur une solution de phosphate diammonique (0,2M) portée à ébullition et à un pH de 8. Le précipité obtenu est séché à 70°C puis calciné à 550°C sous balayage de vapeur d'eau. La CaHap et la SrHap ont été préparées également par double décomposition mais selon la voie "inverse" qui consiste à verser goutte à goutte, pendant 3 heures, la solution de phosphate diammonique sur la solution bouillante de nitrate métallique [9,10]. Le solide est séché à 70°C puis calciné à 900 ou 600°C selon la nature du phosphate, sous balayage de vapeur d'eau.

## 3. CARACTÉRISATION DES PRODUITS

La nature et la pureté des produits soumis à l'étude ont été déterminées par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et analyse chimique.

### 3.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'étude par spectroscopie infrarouge des échantillons a été réalisée en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer FTIR 13600 à transformée de Fourier (entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres obtenus sont caractéristiques de ce type d'apatites. Aucune bande caractéristique de groupements susceptibles d'exister comme impureté dans ces produits, tels que les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  (1180-1200, 875  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{CO}_3^{2-}$  (1410-1450, 860-885  $\text{cm}^{-1}$ ) ou  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (1200-1215  $\text{cm}^{-1}$ ) n'a été décelée.

### 3.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au moyen d'un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL, couplé à un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Les diffractogrammes présentent des raies fines, que nous avons pu indexer en nous référant aux fiches ASTM de ces produits. Les paramètres cristallographiques sont consignés dans le tableau I.

### 3.3. ANALYSE CHIMIQUE

Afin de déceler d'éventuels écarts par rapport à la formule idéale de l'apatite, nous avons dosé les métaux et le phosphore. Le rapport Me/P (tableau I) déterminé pour les phosphates étudiés est très proche de la valeur stœchiométrique (1,667).

#### 3.3.1. Dosage des métaux

Le calcium et le cadmium ont été dosés par complexométrie [11] à l'éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A) en présence du noir-ériochrome T. Le dosage du strontium a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique, en utilisant un spectrophotomètre atomique Perkin-Elmer 3100.

#### 3.3.2. Dosage du phosphore

Les ions phosphate ont été dosés par colorimétrie selon la méthode de Gee et Deitz [12], la mesure des densités optiques a été effectuée à 460 nm.

Tableau I : Paramètres cristallographiques et rapport Me/P des apatites étudiées

	HapCa		HapCd		HapSr	
	présent travail	réf: 13	présent travail	réf: 14	présent travail	réf: 15
a/(Å)	9,419±0,001	9,418	9,301±0,008	9,300	9,760±0,002	9,766
c/(Å)	6,879±0,001	6,884	6,646±0,002	6,640	7,285±0,003	7,276
Me/P	1,65g	-	1,672	-	1,679	-

### 4. ETUDE DE LA SOLUBILITE

Dans l'eau pure l'apatite est pratiquement insoluble. Pour avoir une solubilité relativement mesurable, nous avons utilisé des solutions diluées d'acide orthophosphorique. Le choix de cet acide a été effectué en nous référant aux travaux bibliographiques. La plupart de ces travaux se sont essentiellement intéressés à la détermination de la solubilité de l'apatite calcique [1,2,4].

La dissolution des produits a été réalisée dans un bain-marie thermostaté à 0,5°C près, muni d'un système d'agitation en va-et-vient. La température est repérée par un thermomètre ASTM gradué au centième de degré. L'étude de la solubilité des apatites calcique, cadmiée et strontique a été conduite dans des solutions de concentration variant de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$ M,

préparées à partir de l'acide orthophosphorique (Prolabo 85% en masse et de densité 1,7). Pour les milieux équilibrants précédemment définis, quatre températures ont été utilisées pour lesquelles les conditions d'équilibre ont été recherchées. Ces températures sont 25, 37, 50 et 70°C. Afin d'aboutir à des solutions saturées quelles que soient l'apatite et la température considérée, 1g de poudre est mélangé à 100 mL du milieu équilibrant dans des flacons bien bouchés. Quand la température du bain est stabilisée l'ensemble des flacons est soumis à l'agitation. L'évolution du système est suivie par la mesure du pH, effectuée sur des prélèvements. Ces derniers sont répétés jusqu'à l'obtention d'une valeur constante du pH, à 0,02 unités près. L'établissement de l'équilibre nécessite parfois quelques semaines. Le prélèvement, est effectué après décantation. La solution surnageante est aspirée puis filtrée à l'aide d'un filtre de porosité 0,45µm. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type METROHM 610 gradué au cinquantième d'unité de pH, muni d'une électrode de verre.

#### 4.1. ANALYSE DU FILTRAT

##### 4.1.1. Concentration des espèces chimiques

L'analyse chimique de la composition du filtrat en phosphore total, calcium, cadmium et strontium a été réalisée selon les méthodes décrites précédemment. Les résultats de cette analyse figurent dans les tableaux II, III, IV et V.

Tableau II : Résultats des analyses du filtrat pour la température 25°C

[P <sub>0</sub> ] x 10 <sup>3</sup>	HapCa				HapCd				HapSr			
	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Ca] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Ca}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Cd] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Cd}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Sr] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Sr}{(P-P_0)}$
5	4,58	9,213	7,162	1,699	3,40	6,774	6,162	3,473	5,42	7,632	3,499	1,329
10	4,30	16,16	10,49	1,702	3,10	12,67	9,659	3,617	5,24	19,60	7,368	0,767
20	3,98	29,68	14,68	1,516	2,72	19,40	12,91	-	4,92	35,63	13,51	0,864
50	3,40	72,67	37,60	1,658	2,36	87,30	23,04	0,617	3,96	31,96	16,13	-

(\*) [P<sub>0</sub>] est la concentration initiale en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) valeur négative, aberrante

Tableau III : Résultats des analyses du filtrat pour la température 37°C

[P <sub>0</sub> ] x 10 <sup>3</sup>	HapCa				HapCd				HapSr			
	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Ca] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Ca}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Cd] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Cd}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Sr] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Sr}{(P-P_0)}$
5	4,74	7,055	3,445	1,676	4,14	2,869	0,716	-	5,82	3,574	1,801	-
10	4,48	14,34	6,885	1,586	3,92	3,751	1,546	-	5,80	3,839	1,915	-
20	3,96	27,59	14,00	1,844	2,92	13,93	5,818	-	5,76	3,712	1,818	-
50	3,52	67,66	32,33	1,830	2,34	52,24	19,28	8,607	3,68	50,25	22,46	89,84

Tableau IV : Résultats des analyses du filtrat pour la température 50°C

[P <sub>0</sub> ] x10 <sup>3</sup>	HapCa				HapCd				HapSr			
	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Ca] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Ca}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Cd] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Cd}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Sr] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Sr}{(P-P_0)}$
5	3,00	7,520	9,990	3,964	3,56	5,400	3,150	7,875	5,30	4,139	3,121	-
10	3,80	14,79	16,32	3,407	3,28	11,60	5,581	3,488	5,40	3,781	2,939	-
20	3,90	28,36	10,23	1,223	3,10	3,255	4,294	-	5,10	2,285	2,066	-
50	3,56	70,71	36,53	1,764	2,20	55,88	21,31	3,624	3,20	54,76	23,35	4,905

Tableau V : Résultats des analyses du filtrat pour la température 70°C

[P <sub>0</sub> ] x10 <sup>3</sup>	HapCa				HapCd				HapSr			
	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Ca] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Ca}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Cd] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Cd}{(P-P_0)}$	pH	[P] x 10 <sup>3</sup>	[Sr] x 10 <sup>3</sup>	$\frac{Sr}{(P-P_0)}$
5	4,64	6,663	5,256	3,160	3,18	6,299	4,008	3,085	6,46	0,754	0,376	-
10	3,70	13,25	9,002	2,769	3,10	6,299	4,959	-	5,90	2,117	0,901	-
20	3,40	27,14	13,75	1,925	2,56	13,23	10,90	-	6,50	0,862	0,279	-
50	3,00	65,36	31,59	2,056	1,86	48,31	14,23	-	3,16	43,99	20,58	-

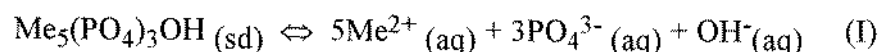
#### 4.1.2. Effet de la concentration initiale en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

L'examen des résultats obtenus, dans le cas de l'apatite calcique et pour les quatre températures, montre une augmentation graduelle des concentrations en calcium et en phosphore lorsque la concentration initiale en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ([P<sub>0</sub>]) croît. Ceci est dû à la plus grande dissolution de l'apatite, induite par la formation en solution du complexe (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> [4]. En effet la distribution des espèces phosphatées issues de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en fonction du pH [16] montre que le H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> est l'entité phosphatée prédominante en solution dans le domaine de pH des solutions obtenues (compris entre 3 et 5). En présence des ions Ca<sup>2+</sup>, l'ion H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> donne le complexe (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> relativement stable dans ce domaine de pH. La constante de stabilité correspondante est de 8,2. Moreno [4] a signalé que la concentration de ce complexe augmente lorsque le pH de la solution diminue. Un phénomène analogue est observé pour les températures 25 et 37°C dans le cas de l'apatite cadmiée et à 25°C pour l'apatite strontique. Le complexe (SrH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> est également stable dans le domaine de pH étudié (sa constante de stabilité est de 1,8) [17]. On peut penser qu'un comportement identique peut être attribué à (CdH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>. Pour les températures plus élevées la variation de la concentration du métal et du phosphore en fonction de [P<sub>0</sub>] semble aléatoire pour tous les phosphates étudiés. Ce résultat pourrait être dû à

l'adsorption du phosphore ou/et du métal à la surface de l'apatite, ou bien à la formation de nouvelles phases solides. L'un ou/et l'autre des phénomènes précédemment cités, contrôlerait par conséquent l'équilibre de dissolution de l'apatite.

#### 4.1.3. Etude du rapport Me/(P-P<sub>0</sub>)

L'étude de ce rapport est très importante pour mettre en évidence la possibilité d'existence de réactions secondaires, autres que la réaction de dissolution principale suivante:



Les valeurs obtenues pour le rapport Me/(P-P<sub>0</sub>) s'écartent du rapport stoechiométrique Me/P correspondant à l'équilibre de la réaction (I) soit 1,667. Cet écart est plus prononcé dans le cas des apatites cadmiée et strontique, et augmente lorsque la température de dissolution augmente. Par ailleurs, il a été montré par Avnimelech [2] que dans le cas de l'apatite calcique le rapport Ca/(P-P<sub>0</sub>) varie de 0,66 jusqu'à 10,65. Cette variation a été attribuée à des réactions secondaires qui se produisent à la surface de l'hydroxyapatite.

En considérant les résultats de dissolution des hydroxyapatites cadmiée et strontique, on remarque que dans la plupart des solutions, la concentration en phosphore total est inférieure à la concentration initiale; ce qui se traduit par une valeur négative du rapport Me/(P-P<sub>0</sub>). Dans le cas des apatites calciques, certains auteurs [1,4] considèrent que la diminution de phosphore total en solution est la conséquence de l'adsorption de cet élément à la surface des cristaux; le grain d'apatite contribuant ainsi par son énergie de surface à un phénomène d'adsorption des substances dissoutes [2].

L'étude de la cinétique de dissolution de l'apatite calcique [18] rapporte que cette dissolution est contrôlée par le mécanisme de polynucléation et que la surface de l'apatite peut réagir avec H<sup>+</sup> ou H<sub>2</sub>O pour former H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup> sur la surface des cristaux. On peut penser que des phénomènes analogues ont lieu dans le cas des apatites cadmiée et strontique.

#### 4.2. DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE APPARENT

En considérant l'équilibre de dissolution, représenté par l'équation (I), qui s'établit entre le solide Me<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH et l'ensemble des espèces dissoutes dans la phase aqueuse, l'expression du produit de solubilité apparent K<sub>sp</sub> sera :

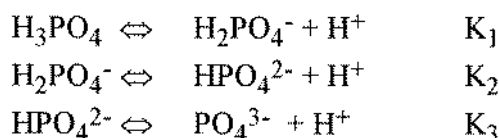
$$K_{sp} = [\text{Me}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-]$$

Les concentrations en ions Me<sup>2+</sup> sont déterminées par dosage chimique des éléments correspondants. Les concentrations des ions OH<sup>-</sup> sont calculées à partir des mesures de pH et en considérant le produit ionique de l'eau à différentes températures. Quant aux concentrations des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, elles sont déterminées à partir de la concentration en phosphore total, du pH et des

constantes de dissociation de l'acide orthophosphorique  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ , en appliquant l'équation de la conservation de la matière :

$$[P_{\text{tot}}] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

La dissociation de l'acide orthophosphorique se fait selon les réactions suivantes :



Les concentrations des espèces  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  sont déduites des équations provenant de l'écriture des constantes d'équilibre. La variation des constantes  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  en fonction de la température est donnée par la relation générale suivante :

$$\ln K_R = A_R/T + B_R \ln T + C_R T + D_R + E_R T^2 \quad [19]$$

Les coefficients  $A_R$ ,  $B_R$ ,  $C_R$ ,  $D_R$  et  $E_R$  tirés de la littérature sont reportés dans le tableau VI.

**Tableau VI :** Valeurs des coefficients  $A_R$ ,  $B_R$ ,  $C_R$ ,  $D_R$  et  $E_R$  pour chaque constante  $K_R$  [19]

$K_R$	$10^{-3} \times A_R$	$B_R$	$10^2 \times C_R$	$D_R$	$10^4 \times E_R$
$K_1$	14,041	119,65	-25,322	-658,22	0
$K_2$	-7,0815	-17,813	-1,4447	112,97	0
$K_3$	-5,5202	0	6,0	-9,7547	-1,9303

Les valeurs des constantes de dissociation de l'acide orthophosphorique  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  aux températures utilisées au cours de ce travail sont rassemblées dans le tableau VII.

**Tableau VII :** Valeurs des constantes  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  pour différentes températures

	25°C	37°C	50°C	70°C
$K_1$	0,0074	0,0064	0,0053	0,0035
$K_2$	$6,3 \times 10^{-8}$	$6,7 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$6,1 \times 10^{-8}$
$K_3$	$10,9 \times 10^{-13}$	$11,3 \times 10^{-13}$	$10,0 \times 10^{-13}$	$7,1 \times 10^{-13}$

### 4.3. VARIATIONS DU PRODUIT DE SOLUBILITE APPARENT AVEC LA TEMPERATURE

Dans le but d'établir une étude comparative de la solubilité à différentes températures, nous avons cherché pour chacune d'elles une valeur moyenne du produit de solubilité calculée à partir des quatre milieux de dissolution. Les résultats sont donnés en terme de  $pK_{sp}$  au tableau VIII.

Tableau VIII : Variations de  $pK_{sp}$  en fonction de la température

T°C	HapCa	HapCd	HapSr
25	$57,38 \pm 0,1$	$66,43 \pm 0,5$	$51,17 \pm 0,5$
	57,42 [4]		
37	$57,73 \pm 0,3$	$66,80 \pm 0,4$	$51,80 \pm 0,1$
50	$59,30 \pm 0,1$	$67,53 \pm 0,2$	$53,60 \pm 0,1$
70	$62,30 \pm 0,1$	$69,23 \pm 0,1$	$53,80 \pm 0,1$

Ce tableau indique que  $K_{sp}$  accuse une baisse progressive lorsque la température croît, montrant ainsi une solubilité apparente rétrograde des apatites étudiées. On constate également que pour une température de dissolution donnée l'hydroxyapatite strontique est plus soluble que la calcique, laquelle est plus soluble que la cadmiée.

### 4.4. CONTRÔLE DE LA PHASE SOLIDE

A notre connaissance, les auteurs ayant travaillé sur la solubilité des phosphates se sont intéressés à la détermination de la valeur de cette grandeur sans se soucier de l'examen de la phase solide en équilibre avec la solution. Pourtant, une telle étude pourrait fournir certains éléments de réponse pour expliquer les résultats de dosage des ions dans la solution saturée.

La phase solide qui a été maintenue pendant 3 semaines en contact avec les ions dans chacune des solutions d'acide phosphorique, a été recueillie par filtration puis lavée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à 70°C. Elle a été caractérisée par diffraction des rayons X et par spectrométrie d'absorption infrarouge. Pour l'hydroxyapatite calcique, l'examen des spectres IR du solide montre que l'apatite ne subit pas d'évolution. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant à ce produit n'a pas permis de déceler la présence d'une nouvelle phase. Par contre après dissolution, l'apatite cadmiée semble présenter un comportement différent. En effet, bien que le spectre infrarouge correspondant au solide en équilibre avec la solution à 37°C ne montre pas une phase supplémentaire (fig. 1), la diffraction des R.X met en évidence en plus des raies de l'apatite, des raies relatives à la phase  $CdHPO_4$  (fig. 2). De plus les paramètres cristallographiques de la phase apatitique révèlent de légères variations par rapport à ceux de



l'apatite cadmiée de départ: augmentation du paramètre  $a$  et diminution du paramètre  $c$ . A 70°C, la phase  $\text{CdHPO}_4$  apparaît clairement en I.R par les bandes 1237 et 1141  $\text{cm}^{-1}$ .

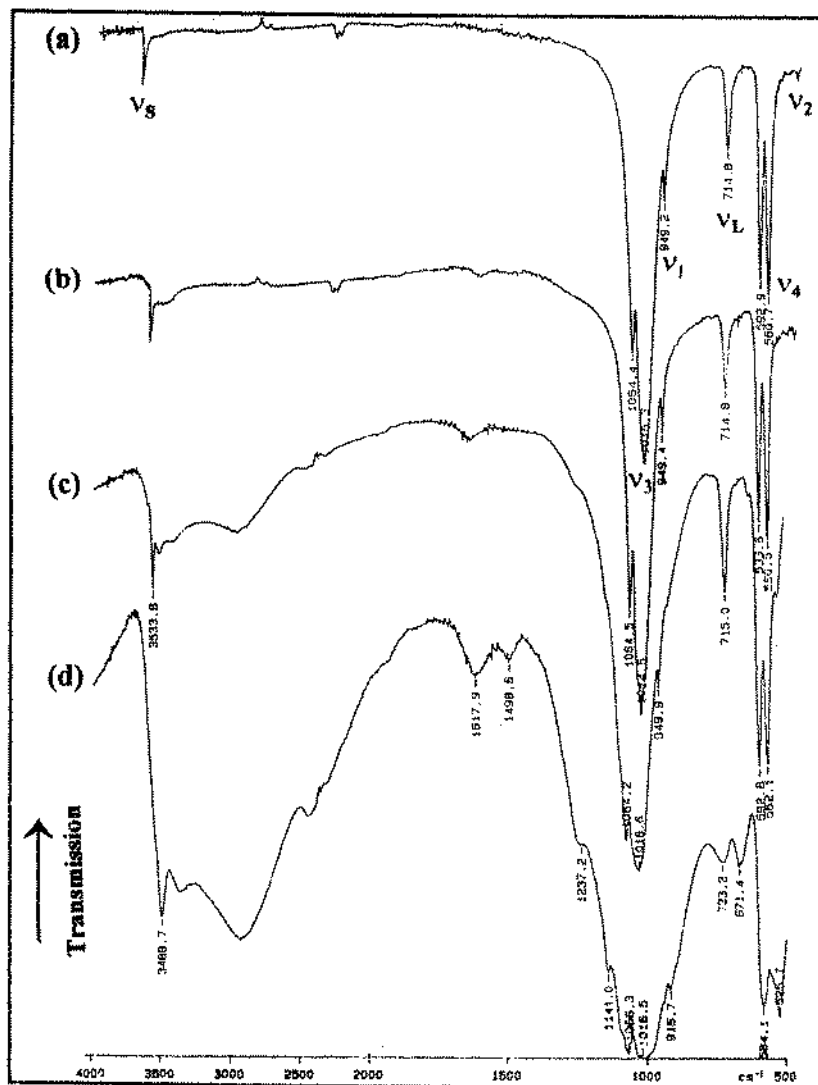


Figure 1 : Spectres infrarouge de la  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (a): avant dissolution, (b), (c) et (d): après dissolution dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $50 \cdot 10^{-3}$  M) à 37, 50 et 70°C respectivement.

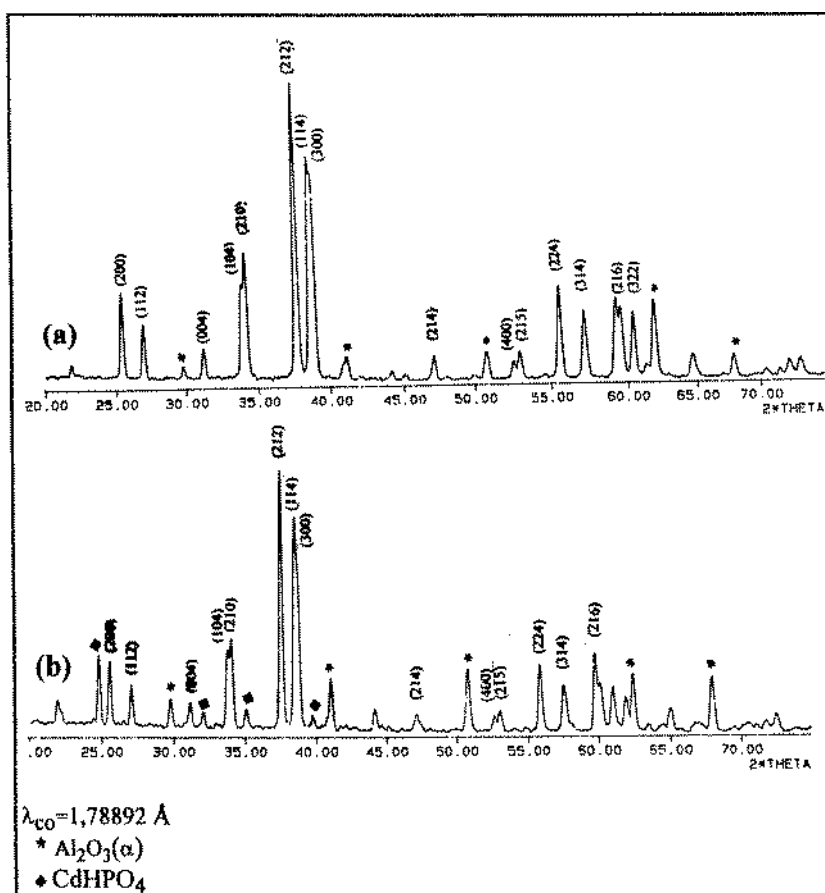


Figure 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (a): avant dissolution, (b): après dissolution à  $37^\circ\text{C}$  dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

Tableau IX : paramètres cristallographiques de l'apatite cadmiée avant et après dissolution dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) à  $37^\circ\text{C}$ .

$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	a/(Å)	c/(Å)
Avant dissolution	$9,301 \pm 0,008$	$6,646 \pm 0,002$
Après dissolution à $37^\circ\text{C}$	$9,328 \pm 0,002$	$6,642 \pm 0,007$

Dans le cas de l'apatite strontique, le contrôle de la poudre après sa mise en équilibre indique que le solide évolue dès la température  $37^\circ\text{C}$  en un mélange de phases  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{SrHPO}_4$ . En effet, nous observons l'apparition sur les spectres infrarouge (figure 3) de la bande caractéristique des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $871 \text{ cm}^{-1}$ ), ainsi qu'une série de bandes entre  $3400$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$

dues aux molécules d'eau liées par des ponts hydrogène. Les diffractogrammes montrent également l'apparition des raies caractéristiques de  $\text{SrHPO}_4$  et de  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (figure 4).

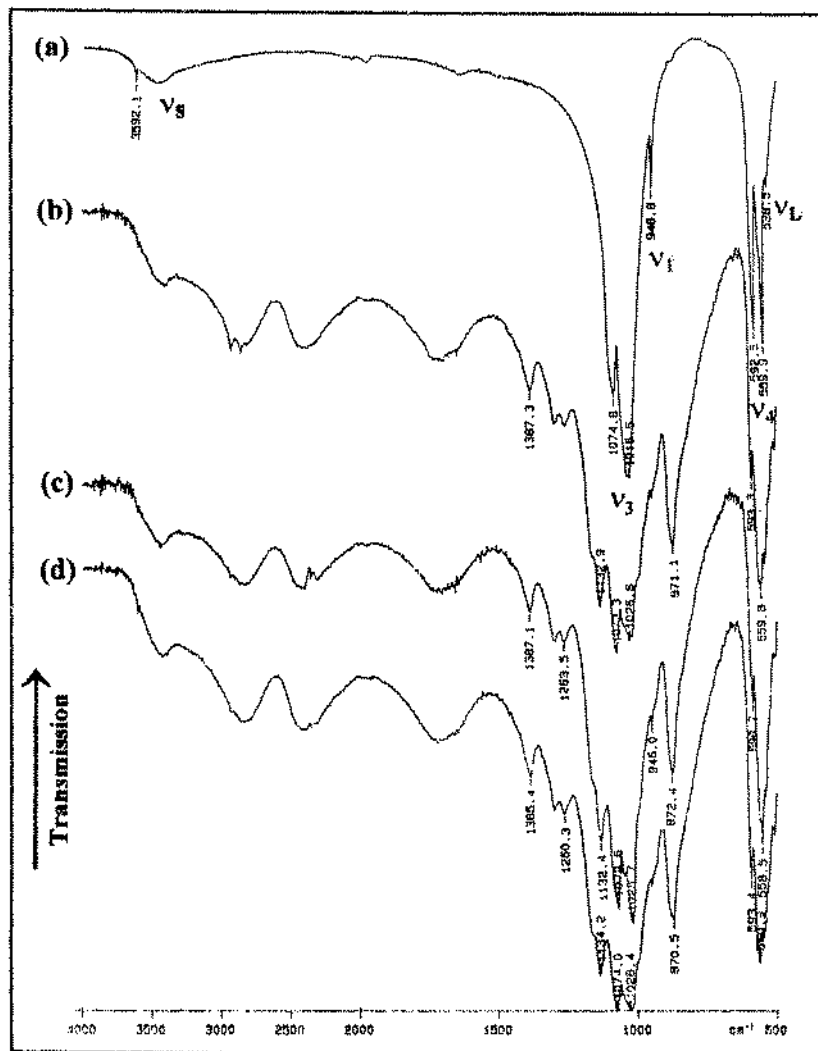


Figure 3 : Spectres infrarouge de la  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (a) avant dissolution, (b), (c) et (d) dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) à 37, 50 et 70°C respectivement.

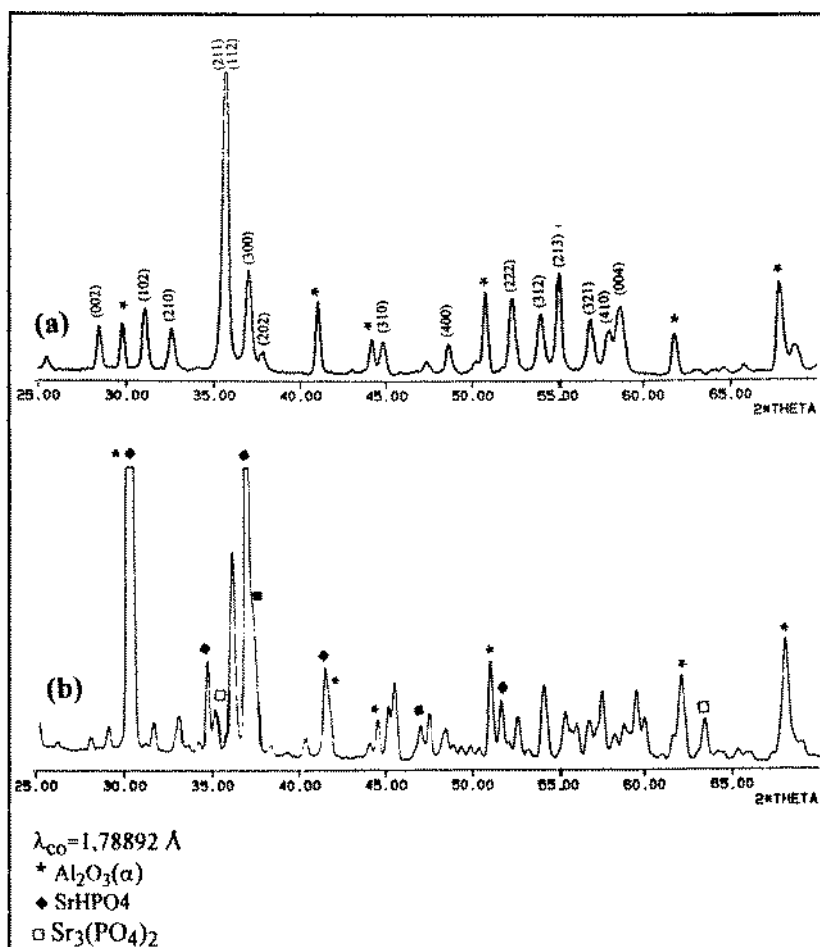


Figure 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la  $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (a) avant dissolution, (b) après dissolution à  $50^\circ C$  dans  $H_3PO_4$  ( $50 \cdot 10^{-3} M$ ).

## CONCLUSION

La dissolution des apatites dans des solutions diluées d'acide phosphorique est un phénomène très complexe. Elle s'accompagne en effet de plusieurs phénomènes secondaires telles que l'adsorption du phosphore et/ou du métal sur la surface des particules d'apatite, la réprécipitation de nouvelles phases comme c'est le cas pour les apatites cadmiée et strontique. Il est probable que les anomalies observées dans certains résultats de dosages chimiques proviennent des effets accompagnant la dissolution de ces produits.

## Remerciements

Les enregistrements RX et IR ont été réalisés au Laboratoire Interfaces et Matériaux, physicochimie des phosphates (Toulouse). Les auteurs tiennent à remercier le Professeur C.Rey et son équipe pour leur précieuse collaboration.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. McDowell, T. M. Gregory, W. E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1977**, 81A 2-3, 273.
- [2] Y. Avnimelech, E. C. Moreno, W. E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1973**, 17A 1, 149.
- [3] D.R. Wier, S. H. Chiem, C. A. Black, *Soil Sci.*, **1971**, 111, 107.
- [4] E.C. Moreno, T. M. Gregory, W. E. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1968**, 72A 6, 773.
- [5] J. S. Clark, *Can. J. Chem.*, **1955**, 33, 1696.
- [6] R. M. H. Verbeek, H. P. Thun and F. Z. Verbeek, *Phys. Chem. Neue Folge.*, **1980**, 119, 199.
- [7] A. Bigi, M. Gazzano, A. Riipamonti, E. Foresti, N. Roveri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 241.
- [8] P. P. Mahapatra, *Current Science*, **1984**, 53, 2.
- [9] E. Hayek, Y. H. Newesel, in *Inorganic synthesis VII*, **1963**, 63.
- [10] R. Z. Legeros, *Arch. Oral. Biol.*, **1974**, 20, 63.
- [11] G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative et Minérale*, 5<sup>e</sup> édition, Masson, Paris, **1966**.
- [12] A. Gee, V. R. Deitz, *Anal. Chem.*, **1953**, 25, 1320.
- [13] A.S.T.M., Powder diffraction, n°9-432,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- [14] A.S.T.M., Powder diffraction, n°14-392,  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- [15] K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 3668.
- [16] G. Demns, M. Hays, M. Hielije, *Chemical Separation and Measurements*, Sanders Golden Sunburt Series, **1974**.
- [17] G. Schwarzenbach, *Helv. Chem. Acta.*, **1962**, 4S, 1171.
- [18] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, *J. Cryst. Grow.*, **1982**, 57, 21.
- [19] B. Rumpf, G. Maurer, *J. Sol. Chem.*, **1994**, 23 (1), 37.

