

ETUDE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

S. GHORBEL¹, H.F. AYEDI² ET J.C. HEUGHEBAERT³

¹ Centre de Chimie Appliquée,
I.N.R.S.T., B.P. 95 . BORDJ CEDRIA. - TUNISIE

² Laboratoire de Chimie Physique et Inorganique
E.N.I.SFAX, B.P. W, SFAX. - TUNISIE

³ Laboratoire de Physico-Chimie des Solides
ERA-CNRS N° 445. 38, Rue des 36 ponts , 31400 Toulouse. - FRANCE

RESUME

La croissance cristalline du sulfate de calcium dihydraté a été étudiée à 30°C par la méthode de composition constante dans un intervalle de sursaturation relative compris entre 0,35 et 0,60. La loi de vitesse observée est interprétée à l'aide du modèle de NIELSEN de croissance par spirales faisant intervenir une densité de sites de croissance fonction de la sursaturation.

ABSTRACT

Cristal growth of calcium sulfate dihydrate has been investigated at 30°C using constant composition techniques in the supersaturation range 0,35 - 0,60. The kinetic of this process has been interpreted according to the spiral growth model proposed by NIELSEN.

1 - INTRODUCTION

La connaissance du mécanisme de croissance du sulfate de calcium dihydraté présente un intérêt indéniable en raison des différents secteurs d'activités où intervient ce composé en qualité de produit soit principal soit fatal (1 - 6).

Les travaux relativement récents dont fait état la littérature portent sur la croissance spontanée à partir de solutions aqueuses de sulfate de calcium dihydraté (7-8). L'analyse de ces travaux est fort délicate en raison de la difficulté d'une part de cerner la phase de nucléation de celle de la croissance et d'autre part de distinguer la nucléation homogène de la nucléation hétérogène (9- 10). Pour pallier ces inconvénients, NANCOLLAS et coll. (11 - 14) ont utilisé des solutions aqueuses sursaturées en sulfate de calcium dihydratéensemencées par des germes cristallisés de surface spécifique connue. Des travaux de ce groupe, il ressort que la vitesse de croissance du gypse est fonction du carré de la sursaturation. Il est de plus mentionné l'observation d'une part d'une période initiale d'induction aussi bien aux fortes qu'aux faibles sursaturations (11) et d'autre part d'une précipitation rapide dès les premiers instants de l'expérimentation pour les sursaturations élevées (12). Cette phase initiale de croissance rapide a été aussi rapportée par SMITH et SWEETT (15). Ces derniers, en utilisant un protocole d'expérimentation identique à celui retenu par NANCOLLAS, ont montré que la loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = kA_0 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3} (C - C_s)^2$$

où m et m_0 représentent respectivement les masses des cristaux présents à l'instant t et t_0 , et A_0 la surface spécifique des germes d'ensemencement. C et C_s désignent respectivement la concentration de la solution sursaturée et celle de la solution saturée. La loi de vitesse n'est vérifiée qu'au delà d'un degré d'avancement de 30 %.

En 1981, VAN ROSMALEN (16) a suivi la croissance du sulfate de calcium dans l'eau pure à

partir de solutions sursaturées en sulfate, préalablementensemencées, par mesure de la conductivité de la suspension dans le temps. Cet auteur a exprimé la vitesse de croissance $\dot{V}(t)$, définie comme étant l'augmentation de volume des cristaux par unité de temps rapportée au volume initial des cristaux $V(o)$, par la relation :

$$\frac{\dot{V}(t)}{V(o)} = R(S) \cdot F\left(\frac{V(t)}{V(o)}\right)$$

avec $V(t)$ et $V(o)$ les volumes des cristaux respectivement à l'instant t et t_0 . Cette expression montre que pour une valeur du rapport $V(t)/V(o)$ donnée, la vitesse est proportionnelle à $R(S)$ qui est fonction uniquement de la sursaturation relative S . Dans la mesure où le terme $F(V(t)/V(o))$ n'a pas à être connu, il suffit de remplacer $R(S)$ par les fonctions de la sursaturation correspondant aux différents modèles existants pour préciser les mécanismes de croissance. Pour ses propres expériences, VAN ROSMALEN (16) retient une expression de $R(S)$ basée sur le modèle de croissance par spirales de la théorie B.C.F. (17) à savoir :

$$R(S) = \ln S(S - 1)$$

Par ailleurs, cet auteur a mis en évidence -qu'à sursaturation constante- le rapport $V(t)/V(o)$ décroît quand le rapport des masses de sulfate de calcium respectivement à l'instant t et t_0 augmente. Les résultats cinétiques confortés par l'observation par microscopie électronique des cristaux formés a conduit cet auteur à interpréter la croissance du sulfate de calcium par un mécanisme combinant une croissance par spirales et par couches.

CHRISTOFFERSEN (18) a étudié la croissance du sulfate de calcium dans l'eau pure à faibles sursaturations en maintenant la conductivité d'une solution, préalablementensemencée, constante par addition automatique de solutions sursaturées en sulfate de calcium. Pour cet auteur, la vitesse de croissance est donnée par l'expression empirique :

$$J = k \cdot m_0 F\left(\frac{m}{m_0}\right) \cdot f(C)$$

m et m_0 désignent respectivement les masses des cristaux présents à l'instant t et t_0 . $F(m/m_0)$ est un terme structural qui traduit l'influence des facteurs conditionnant la vitesse de croissance à l'exclusion de la concentration. Cette dernière intervient par la fonction $f(C)$. Il est à remarquer que cette expression rappelle celle proposée par VAN ROSMALEN (16). Pour trois variétés de cristaux de semence utilisée, la fonction $f(C)$ retenue par CHRISTOFFERSEN (18) est de la forme :

$$\left(\frac{C}{C_s} - 1\right)^p$$

La puissance p diminue de 2 à 1,5 pour des rapports m/m_0 allant de 1,1 à 1,5. Le terme structural, quant à lui est une fonction décroissante de m/m_0 . La croissance du sulfate de calcium est interprétée en termes de croissance simultanée de différents types de spirales et des faces concaves des cristaux lenticulaires.

KLIMA et NANCOLLAS (19) ont suivi, par la méthode de composition constante, la croissance du sulfate de calcium à partir de solutions préalablementensemencées. Les solutions titrantes utilisées sont à différentes concentrations en CaCl_2 et Na_2SO_4 en présence de KCl comme électrolyte neutre pour maintenir la force ionique constante en cours d'expérimentation. La loi de vitesse observée à 25°C a pour expression :

$$\frac{dn}{dt} = KS (IP^{1/2} - K_{SO}^{1/2})^2$$

où K est la constante de vitesse de croissance, S est un facteur proportionnel au nombre de sites de croissance des germes. IP et K_{SO} désignent respectivement le produit ionique à la sursaturation et le produit de solubilité à l'équilibre. Un mécanisme de croissance par spirales est retenu par ces auteurs pour rendre compte de l'expression de vitesse.

L'étude de la cristallisation du sulfate de calcium par la méthode de composition constante a été récemment réalisée par WITKAMP (20). Pour une expérimentation poursuivie jusqu'à un taux

de croissance de 2, une loi parabolique est observée dans l'eau pure alors qu'en présence de NaNO_3 comme électrolyte l'ordre de la loi de vitesse est égal à l'unité aux faibles sursaturations et prend les valeurs 2,4-2,9 aux sursaturations élevées.

Par conductimétrie AMATHIEU (21) a mis en évidence les principales étapes de l'hydratation d'un hémihydrate β pur en sulfate de calcium. Dès le contact avec l'eau, l'hémihydrate se dissout rapidement. La concentration en solution atteint la solubilité apparente de l'hémihydrate. A cette concentration, il correspond une compétition entre la vitesse de dissolution de l'hémihydrate et celle de cristallisation du sulfate de calcium. Cette dernière débute spontanément selon un processus de nucléation hétérogène sur les cristaux d'hémihydrate puis se poursuit selon un processus de nucléation homogène et ou secondaire. Lorsque tout l'hémihydrate est dissous, le sulfate de calcium cristallise à partir de la sursaturation résiduelle grâce à un mécanisme de croissance en accord avec le modèle B.C.F.(17).

Il ressort de cette étude bibliographique que les mécanismes fondamentaux de la croissance du sulfate de calcium dihydraté restent encore sujet à discussion, malgré la place importante qu'occupe ce matériau dans notre environnement.

Nous présentons ici l'étude cinétique de la cristallisation du sulfate de calcium dihydraté par la méthode dite de composition constante dans l'intervalle de sursaturation relative 0,35-0,60. Il est à signaler que cette méthode a été utilisée pour la première fois pour l'étude de la cristallisation de phosphates de calcium (22). Elle a été ensuite étendue à la croissance du sulfate de calcium en mettant en oeuvre soit une électrode spécifique aux ions Ca^{2+} (23) soit une technique conductimétrique (16) pour contrôler la sursaturation.

2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'expérimentation a été conduite à 30°C sous courant d'azote en utilisant des produits chimiques de haute pureté (FLUKA) et de l'eau bidistillée préalablement dégazée.

2.1 - Préparation des cristaux de semence :

Les cristaux de semence sont préparés à 30°C par addition lente d'une solution de CaCl_2 0,2 M à une solution de sulfate de sodium 0,2 M dans KCl à 0,2 M. Le précipité est maintenu dans la solution mère pendant un mois pour murissement. Il est ensuite filtré sur Millipore 0,22 μm et séché à 70°C. La phase solide est caractérisée par diffraction de rayons X (Philips PW 1050/70) et par spectroscopie infra-rouge (Perkin-Elmer 783).

Les cristaux formés présentent une surface spécifique de $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ déterminée par la méthode BET à point unique avec un mélange azote-hélium 30/70.

2.2 - Description d'une expérience de croissance

A 30°C, une solution (50 ml) sursaturée métastable de sulfate de calcium est placée dans une cellule de verre à double paroi. Un courant d'azote saturé en eau à 30°C barbote dans la solution pour éliminer toute trace de gaz carbonique dissous. Durant une heure environ, la métastabilité de la solution est vérifiée en mesurant l'activité des ions calcium libres à l'aide d'une électrode spécifique aux ions calcium (Radiometer F 2122 Ca) couplée à une électrode de référence au calomel. La valeur lue du potentiel est alors affichée comme consigne du potentiostat (type Urectron 6 Tacussel). Tout écart à cette valeur dû à la variation de la concentration de la solution déclenche le fonctionnement de deux burettes automatiques contenant des solutions titrantes à différentes concentrations en CaCl_2 et Na_2SO_4 . Ces additions permettent de compenser ce qui disparaît par croissance et donc de travailler constamment à composition constante.

Dans la solution de travail, maintenue sous agitation, une quantité de germes de cristallisation est introduite pour induire la précipitation et le comparateur du potentiostat est alors libéré. Dès que

la croissance démarre le volume délivré par les burettes est enregistré durant toute la durée de la manipulation. Il est à signaler que l'on a pris soin d'ajouter à la fois à la solution de travail sursaturée et à l'une des solutions titrantes de l'électrolyte neutre (KCl) pour maintenir la force ionique du milieu constante à 0,2% durant l'expérimentation.

Au cours de l'expérience, des aliquotes à partir de la suspension sont périodiquement prélevées et filtrées rapidement sur filtre Millipore de porosité 0,22 µm. Les ions Ca^{2+} des différents filtrats sont dosés soit par absorption atomique (Philips PU 9000) soit par complexométrie à l'E.D.T.A. en présence de murexide comme indicateur. Ces analyses permettent de vérifier la constance de la concentration en ions Ca^{2+} libres de la solution.

3 - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les concentrations des différentes espèces ioniques dans la solution sursaturée sont déterminées selon une méthodologie proposée par NANCOLLAS (24) à partir des équations de conservation de la matière, d'électroneutralité et des constantes d'équilibres des différents complexes susceptibles de se former en solution. A 30°C, les constantes thermodynamiques des différents complexes susceptibles de se former sont : $K(\text{CaSO}_4) = 10^{2,34}$ (25) ; $K(\text{NaSO}_4^-) = 10^{0,74}$ (26) ; $K(\text{KSO}_4^-) = 10^{0,87}$ (27) et $K(\text{HSO}_4^-) = 10^{2,10}$ (27). Le produit de solubilité du sulfate de calcium dihydraté est pris égal à $2,2710^{-5}$ (28). Les coefficients d'activité sont calculés à partir de l'expression de DAVIES (29).

La concentration en ions calcium libres étant maintenue constante durant la manipulation, le bilan matière en un temps dt s'écrit :

$$T_{\text{Ca}} (V + 2 dV) = T_{\text{Ca}} V + y_1 dV - dn$$

avec :

T_{Ca} : concentration en calcium

V : volume total de la solution de travail

dV : volume ajouté par une burette

y_1 : concentration de la solution titrante en ions Ca^{2+}

dn : nombre de moles de gypse formé.

La concentration de la solution titrante en ions Ca^{2+} est donc :

$$y_1 = 2 T_{\text{Ca}} + dn/dV$$

Un calcul analogue pour la concentration y_2 de la solution titrante en ions SO_4^{2-} conduit à :

$$y_2 = 2 T_{\text{SO}_4} + dn/dV$$

Il est à noter que le terme dn/dV est un paramètre de l'expérience appelé concentration effective de la solution titrante. Ce paramètre représente le nombre de moles de gypse précipité par unité de volume de chaque solution titrante.

La vitesse de croissance dn/dt est donnée par la relation :

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{y_1 - 2T_{\text{Ca}}}{dt} \right) dV$$

Les expériences de cristallisation à partir de solutions sursaturées-ensemencées par 10 mg de germes-ont été conduites à différentes sursaturations. La vitesse d'agitation de la solution est de 200 tours par minute. Dans le tableau I sont mentionnées les différentes conditions expérimentales retenues.

TABLEAU I

N°	$10^3 T_{Ca}$ (M)	$10^3 KCl$ (M)	$\sigma = S - 1$	$10^5 \bar{R}$ (mol.mn ⁻¹ .m ⁻²)
1	37,5	180	0,380	5,60
8	40,0	160	0,463	8,55
10	42,5	160	0,530	12,20
15	45,0	150	0,600	14,90

La sursaturation relative est définie par la relation :

$$\sigma = S - 1$$

dans laquelle S est le rapport de sursaturation tel que :

$$S = \left(\frac{IP}{K_{SO}} \right)^{1/v}$$

IP et K_{SO} désignent respectivement le produit ionique de la solution et le produit de solubilité du sulfate de calcium dihydraté à l'équilibre. v représente le nombre d'ions par unité formulaire soit 2 dans le cas du gypse.

Les courbes de variation du volume du réactif titrant en fonction du temps obtenues sur l'enregistreur ont été portées sur la figure 1.

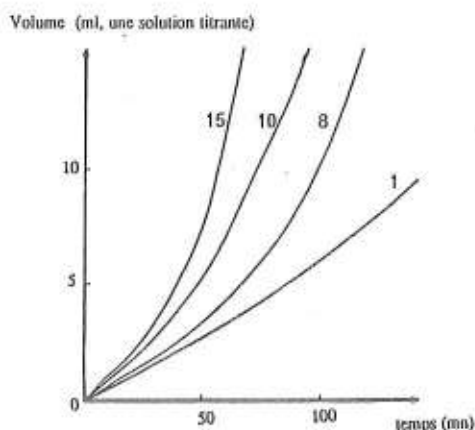


Figure 1 : Variation du volume (ml) de l'une des solutions titrantes en fonction du temps des différentes expériences de croissance présentées au tableau I.

A partir de ces courbes, il est possible de tenir compte de l'augmentation de surface des échantillons résultant de la cristallisation. Pour cela, on fait généralement l'hypothèse que la croissance cristalline se développe selon une symétrie sphérique sans variation de la surface spécifique du cristal. Dans ces conditions l'aire du cristal suit une variation du type (8) :

$$A = A_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{2/3}$$

m et m_0 représentent les masses des cristaux à l'instant t et t = 0. A_0 est la surface des cristaux de semence de masse m_0 . Sur la figure 2 apparaît un exemple de cette normalisation. En tenant compte de la répétition de l'expérimentation pour chaque valeur de la sursaturation, nous avons fait figurer dans le tableau I les valeurs moyennes \bar{R} de la vitesse de croissance; la vitesse de croissance est

calculée à partir de la relation suivante :

$$R = \frac{J}{A} = \frac{y_1 - 2T_{Ca}}{A_0 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3}} \frac{dV}{dt}$$

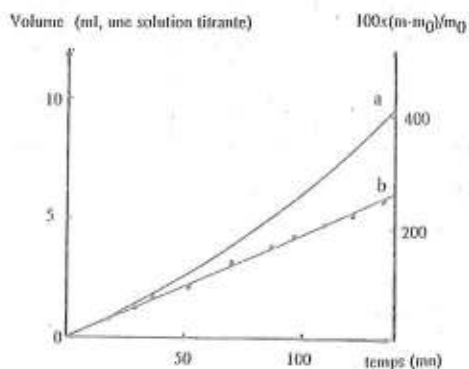


Figure 2 : Variation du volume de l'une des solutions titrantes en fonction du temps.

a : courbe observée expérimentalement

b : courbe déduite de la précédente en tenant compte de la correction de surface liée à l'accroissement de masse

Sur la figure 3 est portée la variation de la vitesse de croissance en fonction de la vitesse d'agitation de la solution de travail de sursaturation 0,38 et contenant systématiquement 10 mg de semence. On remarque qu'à partir d'une vitesse d'agitation de 250 tours par minute la cinétique de cristallisation augmente rapidement. Ceci est probablement dû à une nucléation secondaire et (ou) à une fragmentation des cristaux due soit au contact des pales de l'agitateur soit au fluide en mouvement.

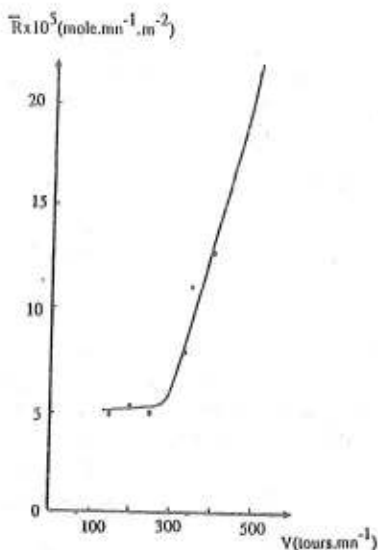


Figure 3 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la vitesse d'agitation de la solution de travail.

Les vitesses de cristallisation observées lors de différentes expériences où seule la quantité de semence varie sont portées sur la figure 4. Il apparaît une proportionnalité entre les vitesses de

croissance et la quantité initiale de semence tant que celle-ci n'excède pas 20 mg environ. Ceci suggère que la cristallisation s'effectue à la surface des germes introduits. Au delà de 20 mg de semence, l'augmentation de vitesse peut être liée à l'apparition d'autres phénomènes que la croissance pure à savoir la nucléation secondaire ou une fragmentation des cristaux par le mouvement du fluide.

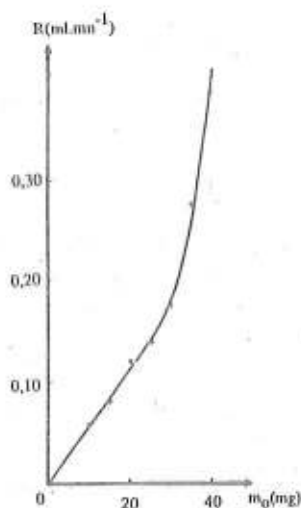


Figure 4 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la quantité de semence

La loi de variation de la vitesse de cristallisation avec la sursaturation est déterminée en portant $\log \bar{R}$ en fonction de $\log \sigma$ (figure 5). L'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés conduit à une droite de pente $2,17 \pm 0,2$ avec un facteur de corrélation de 0,993. La loi parabolique corrobore les travaux de SMITH (15) et de NANCOLLAS (9-14, 19) selon lesquels la croissance se développe par spirales.

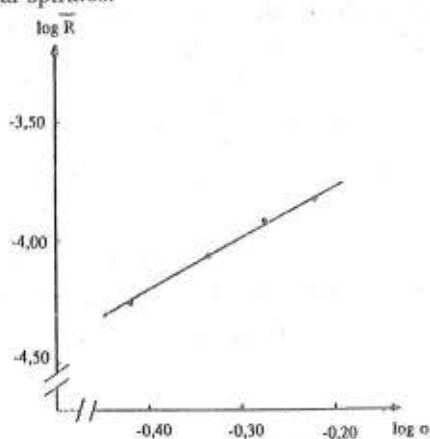


Figure 5 : Variation de $\log \bar{R}$ en fonction de $\log \sigma$

La correction de surface introduite dans l'expression de R ne permet pas une confrontation directe des résultats de cette étude avec ceux de CHRISTOFFERSEN (18). Pour prendre en compte l'expression de vitesse proposée par ce dernier, nous avons déterminé pour chaque courbe -traduisant la variation de volume de la solution titrante en fonction du temps à saturation constante- les tangentes à différents taux de croissance. En tenant compte de la répétition de l'expérimentation, nous avons été en mesure d'atteindre les valeurs moyennes de ces tangentes à la courbe. Ces dernières pondérées par le terme de croissance ($y_1 - 2T_{ca}$) représentent alors les valeurs moyennes

des vitesses notées \bar{J} pour chaque sursaturation et à différents taux de croissance. De la sorte, les résultats expérimentaux peuvent être traduits par la variation de $\log \bar{J}/m_0$ en fonction de $\log \sigma$. L'ajustement linéaire de cette représentation logarithmique par la méthode des moindres carrés, conduit à une série de droite dont les pentes et les facteurs de corrélation sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

m/m_0	1,5	2	2,5	3	3,5
$p \pm 0,10$	1,29	1,22	1,75	2,03	2,25
Facteur de corrélation	0,984	0,993	0,996	0,998	0,998

La lecture du tableau II fait apparaître que l'ordre observé pour un taux de croissance de 1,5 est légèrement différent de celui rapporté par CHRISTOFFERSEN (18). Cette différence peut résider dans le fait que cet auteur a conduit son expérimentation dans l'eau pure alors que pour cette étude l'électrolyte KCl est ajouté à la solution pour maintenir la force ionique constante. Cette proposition est d'ailleurs confortée par la valeur de 1,22 de l'ordre trouvée pour $m/m_0 = 2$ identique à celles observées 1,2 et 1,1 par WITKAMP (20) avec des solutions de travail renfermant 0,1 M et 1 M de NaNO_3 et dont la sursaturation relative varie de 0,15 à 0,5. Il est à préciser que WITKAMP (20) relie l'ordre unitaire observé à la présence de NaNO_3 qui réduit l'énergie superficielle des cristaux et permet un développement de la rugosité des faces cristallines même à faibles sursaturations. Dans une première approche, cette interprétation peut être acceptée pour traduire les ordres observés dans ce travail pour les taux de croissance de 1,5 et 2. Quant aux taux de croissances élevés 2,5 à 3,5, les ordres déterminés (Tableau II) sont compatibles avec l'ordre 2 généralement cité dans la littérature.

Quel que soit le mode d'écriture retenu pour l'expression de vitesse, les résultats obtenus dans ce travail peuvent être interprétés en faisant appel au modèle de croissance proposé par NIELSEN (30). Ce modèle suppose que le processus limitant la vitesse de croissance est l'étape d'intégration ionique à la surface du cristal opérant par une déshydratation partielle du cation suivie par sa diffusion dans le site du réseau à partir d'une position voisine. Aussi avons-nous traduit les résultats expérimentaux des mêmes expériences précédemment utilisées sous la forme :

$$\log \bar{R} = f(\log(\beta \cdot S^{1/2} (S-1)))$$

$$\log \bar{J}/m_0 = f(\log(\beta \cdot S^{1/2} (S-1)))$$

avec $\beta = \text{Ln}S$.

En ce qui concerne la première expression, elle est représentée sur la figure 6 par une droite des moindres carrés de pente $1,06 \pm 0,1$ avec un facteur de corrélation 0,994. Les pentes p' des droites de moindres carrés obtenues en considérant les variations de $\log \bar{J}/m_0$ sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

m/m_0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$p' \pm 0,10$	1,01	0,973	1,11	1,023	1,13
Ordonnée à l'origine à $\pm 0,2$	- 3,075	- 3,051	- 2,865	-2,889	-2,726
Facteur de corrélation	0,862	0,855	0,923	0,998	0,996

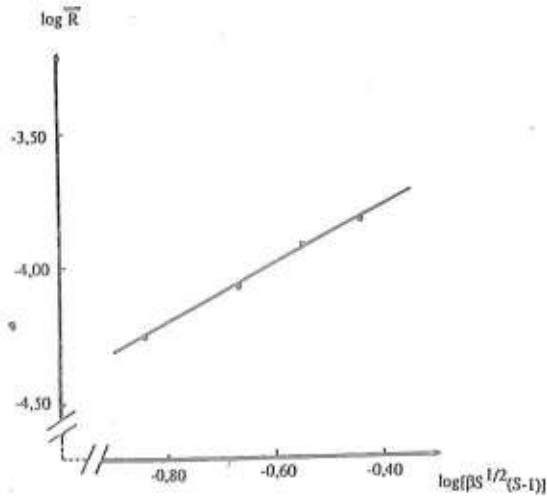


Figure 6 : Variation de $\log \bar{R}$ en fonction de $\log (\beta . S^{1/2} . (S-1))$

L'ensemble de ces données permettent de mettre la vitesse de croissance sous la forme :

$$R = k . A_0 (m/m_0)^{2/3} . \beta . S^{1/2} . (S - 1)$$

ou

$$J/m_0 = k . F (m/m_0) . \beta . S^{1/2} . (S - 1)$$

puisque les pentes des droites des moindres carrés sont à $\pm 0,1$ très voisines de l'unité .

A partir des valeurs de $\log (k . F(m/m_0))$ obtenues par les ordonnées à l'origine des droites des moindres carrés (Tableau III), nous avons porté sur la figure 7 la variation de $\log (k . F(m/m_0))$ en fonction de $\log m/m_0$. Cette variation peut être traduite de façon satisfaisante par une droite de pente 0,92 eu égard à la valeur élevée du facteur de corrélation 0,93 de la droite des moindres carrés. Cette linéarité est en contradiction avec les conclusions de CHRISTOFFERSEN (18) . En effet ce dernier a observé une variation décroissante du terme structural $F (m/m_0)$ sans pour autant être en mesure de suggérer une loi simple du type $F (m/m_0) = k' (m/m_0)^{-q}$. Cette divergence dans les résultats peut trouver son explication d'une part dans la qualité des cristaux de semence utilisée pour la conduite des deux études et d'autre part dans la nature du milieu de travail.

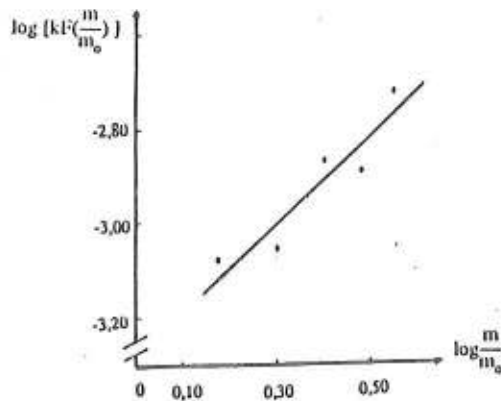


Figure 7 : Variation de $\log (kF(m/m_0))$ en fonction de $\log m/m_0$

En conclusion et pour les conditions opératoires retenues, la croissance du sulfate de calcium dihydraté s'effectue selon le modèle de NIELSEN (30) c'est à dire selon un mécanisme de croissance par spirales faisant intervenir une densité de sites de croissance dépendant de la sursaturation.

Soumis en avril 1990
Accepté en février 1991

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. STUMM et J.J. MORGAN, *Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, New-York, 2ème Ed. 1981.
- 2 J.C. COWAN, D.J. WEINTRITT, *Water Formed Scale Deposits* Gulf Publ. Co Houston. 1976.
- 3 K.S. SPIELGER, *Salt-Water purification*, Wiley, New-York, 1962.
- 4 M.N. ELLIOT, *Desalinisation* 6, 1969, 87.
8, 1970, 22.
- 5 A.V. SLACK, *Phosphoric Acid*, Marcel Dekker Inc., New-York, 1968.
- 6 *Le plâtre*, Syndicat National des Industries du plâtre, Edition Eyrolles, Paris 1982.
- 7 E.R.Mc. CARTNEY et A.E. ALEXANDER, *J. Colloid Sci.*, 13, 1958, 383.
- 8 O. SCHIERHOLZ, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, 1057.
- 9 G.H. NANCOLLAS, *J. Crystal Growth*, 3-4, 1968, 355.
- 10 G.H. NANCOLLAS, M.M. REDDY et F. TSAI, *J. Phy. E5*, 1972, 1186.
- 11 S.T. LIU et G.H. NANCOLLAS, *J. Crystal Growth*, 6, 1969, 281.
- 12 S.T. LIU et G.H. NANCOLLAS, *Talanta* 20, 1973, 211.
- 13 G.H. NANCOLLAS, M.M. REDDY et F. TSAI, *J. Crystal Growth*, 20, 1973, 125.
- 14 J.S. GILL et G.H. NANCOLLAS, *Desalinisation*, 29, 1979, 247.
- 15 B.R. SMITH et F. SWEETT, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 1971, 612.
- 16 G.M. VAN ROSMALEN, P.J. DAUDEY et W.G.J. MARCHEE, *J. Crystal Growth*, 52, 1981, 801.
- 17 W.K. BURTON, N. CABRERA et F.C. FRANCK,
Nature, 163, 1949, 398
Phil. Tans. Roy. Soc., A243, 1951, 299
- 18 M.R. CHRISTOFFERSEN, J. CHRISTOFFERSEN, M.P.C. WEIJEN et G.M. VAN ROSMALEN, *J. Crystal Growth*, 58, 1982, 585.
- 19 W.F. KLIMA et G.H. NANCOLLAS, *AIChE Symposium Series*, 83, 1987, 253.
- 20 G.J. WITKAMP, *These*, Juin 1989, Delft University of Technology, Hollande.
- 21 L. AMATHIEU et R. BOISTELLE, *J. Crystal Growth*, 88 (1988) 183.
- 22 M.B. TOMSON et G.H. NANCOLLAS, *Science*, 200, 1978, 1059.
- 23 T. KAZMIERCZAK, E. SCHUTTRINGER, B. TOMAZIC et G.H. NANCOLLAS, *Croat. Chem. Acta*, 54, 1981, 277.
- 24 P.G. KOUTSOUKOS, Z. AMJAD, M.B. TOMSON et G.H. NANCOLLAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 1980, 1553.
- 25 R.G. AINSWORTH, *J. C. S. Faraday*, 69, 1973, 1028.
- 26 O.I. MARTYNOVA, L.G. VASINA et S.A. POZDNYAKOVA, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 217, 1974, 1080.
- 27 A.E. MARTELL ET R.M. SMITH, *Crystal stability constants*, Plenum Press, Vol. 4, New-York, 1976.
- 28 A.W. GARDNER ET E. GLUECKAUF, *Trans Faraday Soc.*, 66, 1970, 1081.
- 29 C.W. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1960.
- 30 A.E. NIELSEN, *J. Crystal Growth*, 67, 1984, 289.