



Étude de l'évolution de l'orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d'une réaction chimique, à température ordinaire

J.-C. Heughebaert, G. Montel

► To cite this version:

J.-C. Heughebaert, G. Montel. Étude de l'évolution de l'orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d'une réaction chimique, à température ordinaire. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.691-694. 10.1051/rphysap:01977001205069100 . jpa-00244227

HAL Id: jpa-00244227

<https://hal.science/jpa-00244227>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE L'ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE NON CRISTALLIN EN PHOSPHATE APATITIQUE A LA FAVEUR D'UNE RÉACTION CHIMIQUE, A TEMPÉRATURE ORDINAIRE

J.-C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL

Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physico-Chimie des Solides et des Hautes Températures,
38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cedex, France

Résumé. — Le phosphate tricalcique non cristallin $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ subit dès sa précipitation une hydrolyse conduisant à la formation dans le solide d'ions HPO_4^{2-} et OH^- : en isotherme la teneur en ces ions croît en fonction du temps jusqu'à un composé limite $\text{Ca}_9\Box(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})\Box$. Cette hydrolyse est révélée par un phénomène endothermique correspondant à $\Delta H = +12,9 \pm 2,0$ kJ/kg de précipité calciné à 900 C.

Au voisinage de la demi-réaction, le solide non cristallin cristallise en apatite : ce phénomène est révélé par un pic exothermique correspondant à $\Delta H = -6,1 \pm 1,0$ kJ/kg de précipité calciné à 900 C. L'existence de ce phénomène exothermique à mi-hydrolyse permet de déterminer l'énergie d'activation de l'hydrolyse $E = 105,3 \pm 5,8$ kJ/mole.

Abstract. — The noncrystalline tricalcium phosphate $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ begins to be hydrolyzed as soon as precipitated, and leads to the formation in the solid of HPO_4^{2-} and OH^- ions : the amount of these ions increases v.s. time, till a limit compound $\text{Ca}_9\Box(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})\Box$.

This hydrolyze is shown by an endothermic effect of $\Delta H = +12.9 \pm 2.0$ kJ/kg of 900 C calcined phosphate.

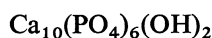
At half reaction, the solid initially noncrystalline, crystallizes in apatite : this crystallization is shown by an exothermic effect of $\Delta H = -6.1 \pm 1.0$ kJ/kg of 900 C calcined phosphate.

This exothermic effect appearing at half reaction, allows to calculate the activation energy of this hydrolyze $E = 105.3 \pm 5.8$ kJ/mole.

L'orthophosphate tricalcique (rapport ionique $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 3/2$) obtenu par précipitation se présente, selon les conditions de préparation soit dans un état non cristallin, soit en apatite médiocrement cristallisée [1].

L'étude précise de ce solide dans ces deux états d'une part, et de son évolution de l'état non cristallin vers l'état cristallisé d'autre part, est justifiée par l'existence à divers degrés de cristallisation, de phosphate de calcium biologiques, constituant la partie minérale des tissus calcifiés (os, dents...) des êtres vivants. L'état de cristallisation est variable d'un tissu à un autre tissu, et pour un tissu donné, d'un domaine à un autre domaine ; de plus il s'améliore avec l'âge du tissu.

L'état amorphe des orthophosphates de calcium et l'hydroxyapatite, présenteraient selon Posner [2] une relation structurale. L'hydroxyapatite



(groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$) peut être décrite de la manière suivante (Fig. 1) :

L'apatite est essentiellement constituée d'un squelette formé d'ions PO_4^{3-} disposés en 2 couches par maille dans lesquelles ils constituent des arrangements

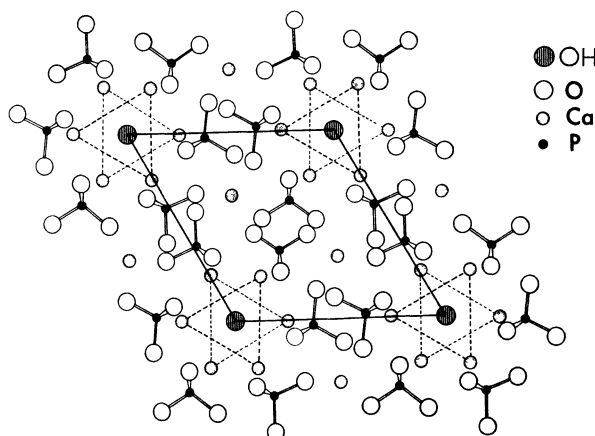


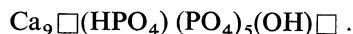
FIG. 1. — Projection de la maille d'hydroxyapatite sur le plan (001) (d'après R. A. Young (3)).

hexagonaux. La disposition de ces couches de tétraèdre PO_4^{3-} est telle qu'il existe perpendiculairement à elles, deux jeux de tunnels [3].

Le premier jeu de tunnels coïncide avec les axes ternaires de la structure et sont occupés par les ions $\text{Ca}(\text{I})$. Le deuxième jeu de tunnels dont les axes coïncident avec les axes binaires hélicoïdaux du réseau

sont bordés par des atomes d'oxygènes et les autres ions calcium, appelés Ca(II). Ils sont occupés sur leurs axes par les ions OH^- .

L'orthophosphate tricalcique cristallisé, est une apatite lacunaire, dérivant de la structure de l'hydroxyapatite, et qui correspond à la formule (1) :



Le phosphate tricalcique amorphe correspond à la formule $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$ [1]. L'étude par diffusion centrale des rayons X effectuée par Posner [2] a permis de montrer que les distances P-O, O-O, Ca-O de ce solide sont sensiblement voisines de celles de l'hydroxyapatite, et qu'au-delà de 12 Å, la fonction de distribution radiale est monotone. Cet auteur interprète ces résultats en considérant que le phosphate tricalcique amorphe est constitué d'une agglomération d'édifices élémentaires d'une dimension moyenne de 9,5 Å, comprenant trois ions Ca(I), 6 ions Ca(II) et 6 ions PO_4^{3-} , disposés suivant un arrangement très proche de celui de l'hydroxyapatite (Fig. 2). Ce modèle, caracté-

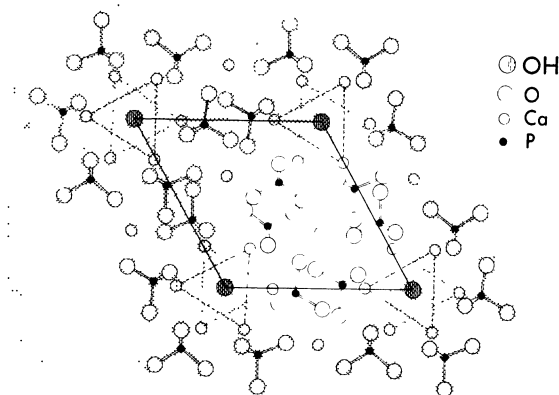


FIG. 2. — Projection de la maille d'hydroxyapatite sur le plan (001) et montrant dans la partie claire, l'édifice élémentaire $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ (d'après F. Betts et A. S. Posner [2]).

térisé par l'absence d'ions OH^- est en accord avec les observations que nous avons effectuées par spectrographie infrarouge [1], ainsi qu'avec celles obtenues par R. P. E. [4].

Le phosphate tricalcique amorphe n'est pas stable : en effet, en présence d'eau, il cristallise en apatite, sans variation de son rapport ionique $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$.

Nous nous proposons dans ce travail d'étudier l'évolution des phosphates amorphes en phosphates apatitiques.

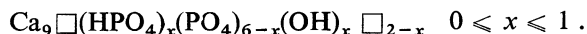
L'orthophosphate tricalcique a été précipité en milieu aqueux, puis séparé de la solution mère dès sa formation [5]. Les solides à différents stades de leur évolution ont été obtenus en maintenant le précipité pendant des temps différents à 20 °C, puis en bloquant leur évolution en éliminant l'eau par séchage sous vide [1].

Nous avons montré [1] que les ions PO_4^{3-} des solides

amorphes subissent en présence d'eau une réaction d'hydrolyse représentée par l'équation



Il se forme ainsi une série de solides représentés par la formule :



On peut suivre l'avancement de l'hydrolyse par la détermination de la teneur des solides en ions HPO_4^{2-} en fonction du temps. Ainsi, à 20 °C, l'avancement de l'hydrolyse est représenté par la figure 3. Cette figure montre que l'hydrolyse constitue un phénomène continu d'une durée de 26 heures environ.

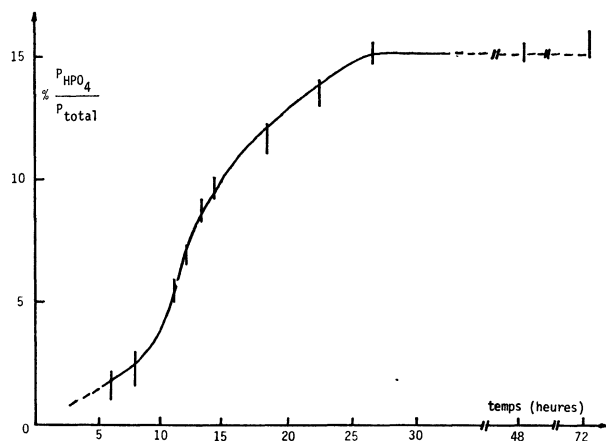


FIG. 3. — Variations à 20 °C en fonction du temps, de la teneur des phosphates en ions HPO_4^{2-} .

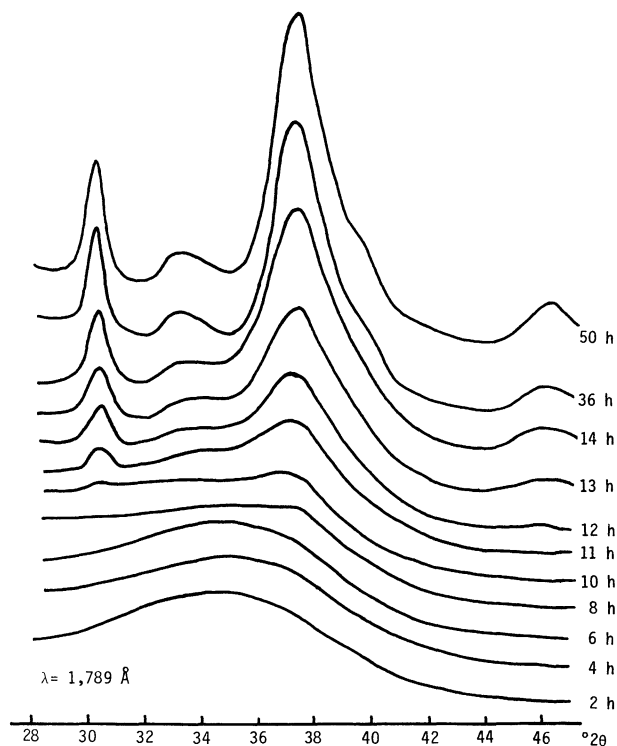


FIG. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités à différents stades de leur évolution à 20 °C (anticathode au cobalt).

Au contraire, la diffraction des rayons X (Fig. 4), montre qu'à 20 °C les phosphates sont non cristallins quand la durée d'évolution est inférieure à 10 heures, et qu'ils sont cristallisés en apatite quand la durée d'évolution est supérieure à 13 heures. L'intervalle de temps pendant lequel le phénomène se produit est beaucoup plus petit que l'intervalle de temps pendant lequel l'hydrolyse se développe. On remarque que le passage de l'état non cristallin à l'état apatitique se produit à la moitié de l'hydrolyse maximale.

L'interprétation des spectres infrarouge (Fig. 5) de ces solides confirme le résultat précédent : en effet, la

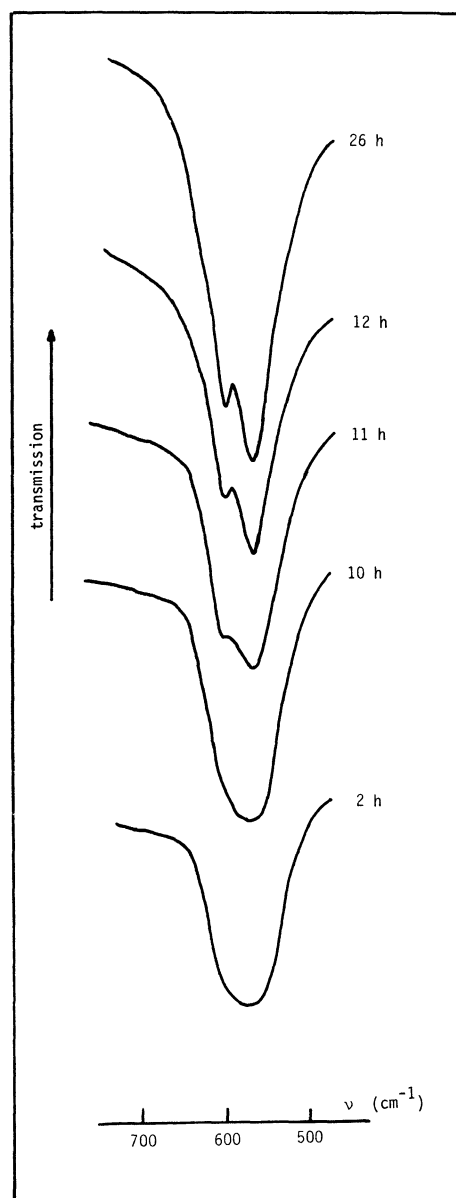


FIG. 5. — Spectres infrarouge des précipités à différents stades de leur évolution à 20 °C.

bande $\nu_4\text{PO}_4$ vers 500-600 cm^{-1} qui présente un seul maximum caractéristique des phosphates amorphes quand la durée d'évolution est inférieure à 11 heures, montre deux composantes caractéristiques des phos-

phates apatitiques quand la durée d'évolution est supérieure à 12 heures.

Dans le but de préciser cette évolution la courbe thermocinétique montrant la variation de température du phosphate tricalcique placé dans une enceinte quasi adiabatique à 20 °C, en fonction de la durée d'évolution, a été enregistrée (Fig. 6). Cette courbe

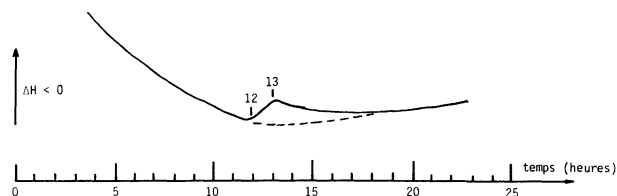


FIG. 6. — Courbe thermocinétique à 20 °C, du phosphate tricalcique précipité.

présente un pic exothermique dont le maximum correspond à une durée d'évolution de 13 heures. Il a été vérifié qu'avant et après ce phénomène exothermique les solides étaient respectivement non cristallins et apatitiques.

La relation entre l'hydrolyse et la cristallisation peut être parfaitement établie par microcalorimétrie [6]. Cette technique permet d'obtenir la courbe représentant le flux thermique de l'échantillon en fonction du temps. La courbe, obtenue à 25 °C (Fig. 7), fait appa-

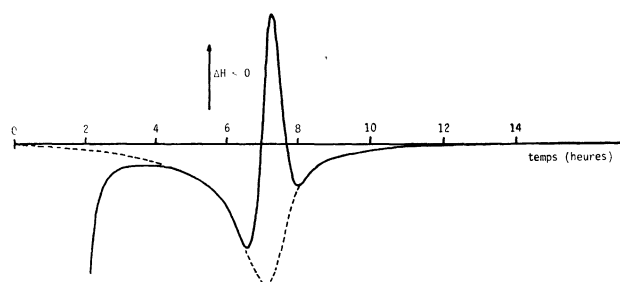


FIG. 7. — Courbe du flux thermique à 25 °C du phosphate tricalcique précipité [6]. L'effet thermique observé pendant les trois premières heures de l'expérience correspond à la mise en température de l'échantillon dans le microcalorimètre.

raître un phénomène endothermique de longue durée lié à l'hydrolyse d'une part, et le pic exothermique de courte durée lié à la cristallisation qui apparaît à mi-hydrolyse d'autre part.

La détermination des enthalpies des phénomènes endothermique et exothermique conduit respectivement à $\Delta H = +12,9 \pm 2,0$ kJ/kg de précipité calciné à 900 °C, et $\Delta H = -6,1 \pm 1,0$ kJ/kg de précipité calciné à 900 °C [6]. Cependant, compte tenu de l'existence de deux phénomènes simultanés, il est impossible d'affirmer qu'on atteint effectivement l'enthalpie d'hydrolyse et l'enthalpie de cristallisation.

Cette observation permet d'établir que, contrairement à l'hydrolyse, la cristallisation des phosphates

non cristallins en apatite présente un caractère discontinu. Elle permet en outre de préciser que la cristallisation se produit à demi-hydrolyse.

Cette dernière observation est confirmée par les résultats des essais effectués à différentes températures entre 11° et 36 °C : à toutes les températures, en effet,

la cristallisation intervient au moment où l'on atteint la demi-hydrolyse.

En outre les essais à différentes températures ont permis de déterminer l'énergie d'activation de l'hydrolyse en portant l'inverse du temps de demi-hydrolyse (en échelle log) en fonction de l'inverse de la température Kelvin (Fig. 8).

On obtient dans ces conditions une droite dont la pente est reliée à l'énergie d'activation de l'hydrolyse $E^* = 105,3 \pm 5,8$ kJ/mole. Cette droite limite deux domaines correspondant aux phosphates non cristallins et aux phosphates apatitiques.

En réalité on observe par diffraction des rayons X (Fig. 4) une évolution progressive du solide non cristallin quand on passe de $x = 0$ à 0,5 environ, ainsi qu'une évolution lente de la phase apatitique quand x varie de 0,5 environ à 1.

Le phénomène exothermique apparaît comme une discontinuité dans un processus qui se déroule par ailleurs de façon continue.

Cette discontinuité est associée à un réarrangement structural lorsque la concentration du solide en ions HPO_4^{2-} et OH^- atteint une valeur critique ($x \sim 0,5$).

Ces résultats montrent que l'introduction progressive d'ions OH^- provoque un réarrangement de la structure non cristalline et que la structure d'apatite apparaît véritablement lorsque le quart des sites OH^- est effectivement occupé.

Ces résultats montrent aussi qu'il existe une série de phosphates non cristallins et une série de phosphates apatitiques, et qu'il faut être très prudent quand on utilise certaines propriétés physico-chimiques de ces solides dans le but d'en déterminer quantitativement les proportions de solide amorphe et de solide cristallisé.

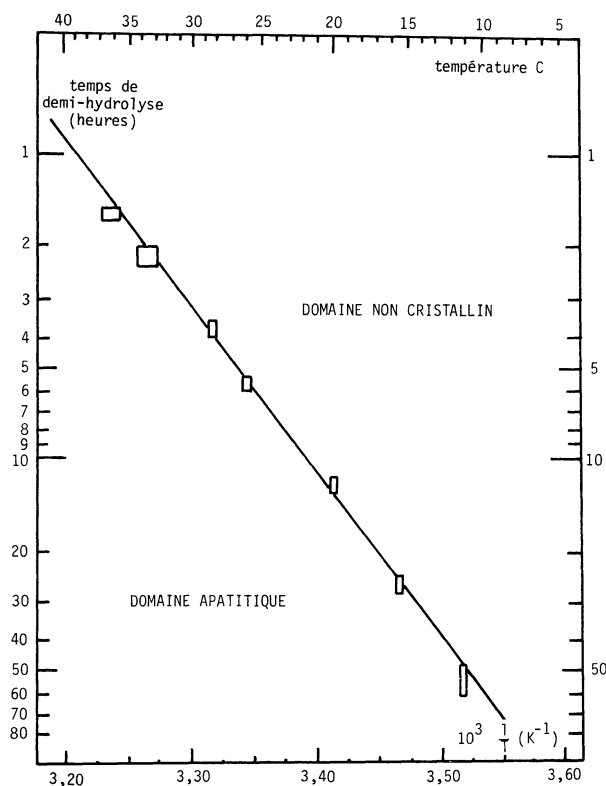


FIG. 8. — Relation en coordonnées d'Arrhenius entre l'inverse du temps de demi-hydrolyse et la température Kelvin de l'expérience.

Bibliographie

- [1] HEUGHEBAERT, J. C., MONTEL, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. C*, **270** (1970) 1585.
- [2] BETTS, F., POSNER, A. S., *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, **10** (1974) 73.
- [3] YOUNG, R. A., Coll. Int. CNRS n° 230, *Physico-Chimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris 10-15 sept. 1973 (Editions du C. N. R. S.) 1975, p. 21.
- [4] TERMINE, J. D., PULLMAN, I., POSNER, A. S., *Arch. Biochem. Biophys.* **122** (1967) 318.
- [5] HEUGHEBAERT, J. C., MONTEL, G., *Bull. Soc. Chim. F.* (1970) 2923.
- [6] GUEGAN, C., HEUGHEBAERT, J. C., MONTEL, G. (à paraître).