

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### L'Apatite Sulfo-Vanadocalcique: Preparation, Comportement Thermique

J. L. Lacout<sup>a</sup>; S. Nadir<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Toulouse, France <sup>b</sup> Ecole Hassania des Travaux Publics, MAROC

**To cite this Article** Lacout, J. L. and Nadir, S.(1989) 'L'Apatite Sulfo-Vanadocalcique: Preparation, Comportement Thermique', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 46: 3, 105 — 112

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426508909412055

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426508909412055>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# L'APATITE SULFO-VANADOCALCIQUE: PREPARATION, COMPORTEMENT THERMIQUE

J. L. LACOUT<sup>1</sup>

*Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de  
 Chimie, Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Unité Associée au  
 C.N.R.S.-38, rue des 36 Ponts, 31400 TOULOUSE-FRANCE*

S. NADIR<sup>2</sup>

*Ecole Hassania des Travaux Publics, route d'el Jadhida, Casablanca, MAROC.*

*(Received January 10, 1989; in final form March 20, 1989)*

*The preparation and the thermal behaviour of sulfovanadocalcium apatite.* It is possible to prepare a sulfovanadoapatite by a gas/solid reaction at 700°C in a sulfur atmosphere. The substitution of a  $S^{2-}$  ion and a vacancy for two divalent  $OH^-$  ions in the hydroxyapatite  $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$  leads to the sulfoapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6S\Box$ . This apatite crystallizes in the hexagonal system  $P6_3/m$ . The lattice constants are ( $a = 10,243 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,751 \text{ \AA} \pm 0.003 \text{ \AA}$ ). The oxidation of  $S^{2-}$  ion to  $SO_4^{2-}$  ion during a heat treatment at air, leads to the destruction of apatite into  $CaSO_4$  and  $Ca_3(VO_4)_2$ .

Le traitement à 700°C, en atmosphère de vapeur de soufre de l'hydroxyapatite vanadocalcique  $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$  conduit à substituer les deux ions monovalents  $OH^-$  par un ion bivalent  $S^{2-}$  et une lacune. On prépare ainsi la sulfoapatite vanadocalcique  $Ca_{10}(VO_4)_6S\Box$ . Cette apatite peut être indexée dans le système hexagonal  $P6_3/m$ ; ses paramètres cristallins sont ( $a = 10,243 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,751 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$ ). Lors de la calcination à l'air, l'oxydation des ions  $S^{2-}$  en ions  $SO_4^{2-}$  se traduit par la décomposition dès 200°C de ces apatites en vanadate tricalcique  $Ca_3(VO_4)_2$  et en sulfate de calcium anhydre  $CaSO_4$ .

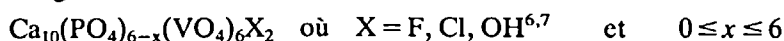
**Mots clés:** Apatite; sulfuration; infrarouge; rayons X; comportement thermique.

**Key words:** Apatite; sulfuration; infrared; X-ray; thermal behaviour.

## 1. INTRODUCTION

Les apatites cristallisent en général dans le système hexagonal  $P6_3/m$ . Un des termes représentatif de cette famille est l'hydroxyapatite phosphocalcique de formule  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .<sup>1,2</sup> La structure apatitique permet un grand nombre de substitutions, aussi bien dans les sites cationiques  $Ca^{2+}$  que dans les sites anioniques  $PO_4^{3-}$  ou encore ceux des tunnels  $OH^-$ . Ces possibilités de substitution sont mises en application pour la préparation de matériaux spécifiques. C'est ainsi qu'il existe des apatites contenant des ions  $Mn^{2+}$  ou  $Sb^{3+}$  utilisées pour l'éclairage fluorescent,<sup>3</sup> des apatites contenant des ions  $Eu^{3+}$  employées comme photophore.<sup>4,5</sup>

Depuis plusieurs années on s'intéresse également aux propriétés de catalyse de certains phosphates contenant des vanadates. Dans le cas des composés apatitiques, on sait préparer les apatites vanadocalciques et phosphovanadocalciques, de formule générale:



Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la préparation des apatites vanadocalciques contenant des ions  $S^{2-}$  et à l'étude de leur stabilité thermique à l'air. L'introduction d'ions  $S^{2-}$  dans le réseau des apatites phosphocalciques a déjà été étudiée par Trombe.<sup>8</sup> Cet auteur a préparé les sulfoapatites par synthèse directe à 800°C ou à partir d'une hydroxyapatite par substitution des ions  $OH^-$  par des ions  $S^{2-}$ . Nous avons choisi cette dernière méthode pour cette étude, en nous intéressant au seul cas de la sulfoapatite vanadocalcique ( $x = 6$ ).

## 2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

Nous avons utilisé une hydroxyapatite vanadocalcique,  $Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ , pure, préalablement préparée et parfaitement contrôlée (8); ses paramètres cristallins sont respectivement  $a = 9,753 \pm 0,002 \text{ \AA}$  et  $c = 7,005 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Cette apatite est placée dans un tube laboratoire en silice dans lequel peut circuler un gaz inerte chargé ou non en vapeur de soufre. Cette dernière est produite dans un four situé en amont, contenant de la fleur de soufre chauffée à 400°C; la vapeur ainsi formée est entraînée vers le four réactionnel par de l'hélium pur et sec avec un débit tel que la pression partielle de vapeur de soufre soit d'environ 150 torr. La mise en température de l'échantillon ainsi que le retour à la température ambiante sont toujours effectués en atmosphère d'hélium pur. Afin d'obtenir des échantillons homogènes et sulfurés au maximum, on effectue plusieurs traitements successifs à 700°C entrecoupés de broyages intermédiaires. Les échantillons sont alors examinés par diffraction des rayons X (système Seeman Bohling, raies  $k\alpha$  du cobalt), spectrométrie d'absorption infrarouge (Perkin-Elmer PE 457) et contrôlés par analyse chimique. La détermination des paramètres cristallins a été effectuée en utilisant  $Al_2O_3$  comme étalon interne. La réactivité à l'air a été effectuée au moyen d'une microthermobalance (UGINE-EYRAUD type B60).

## 3 OBTENTION DE LA SULFOAPATITE

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon traité une heure à 700°C présente des raies de diffraction diffuses. Les composés obtenus, s'ils présentent un mauvais état de cristallisation, n'apparaissent cependant pas biphasés. La substitution ne se fait donc pas seulement en superficie, mais dans tout le volume des grains; le médiocre état de cristallisation doit être attribué à la fois à la substitution partielle et à une répartition inhomogène des ions  $OH^-$  et  $S^{2-}$  dans les tunnels qui imposent des contraintes au réseau. La substitution partielle des ion  $OH^-$  est confirmée par deux observations. D'une part les mesures des paramètres cristallins, qui du fait du médiocre état de cristallisation restent cependant approximatives, conduisent à des valeurs  $a = 10,05 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,05 \text{ \AA}$ ) et  $c = 6,80 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,05 \text{ \AA}$ ) nettement différentes de celles de l'apatite vanadocalcique initiale. D'autre part, la spectrométrie d'absorption infrarouge met en évidence une diminution sensible de la bande d'absorption due aux ions  $OH^-$ .

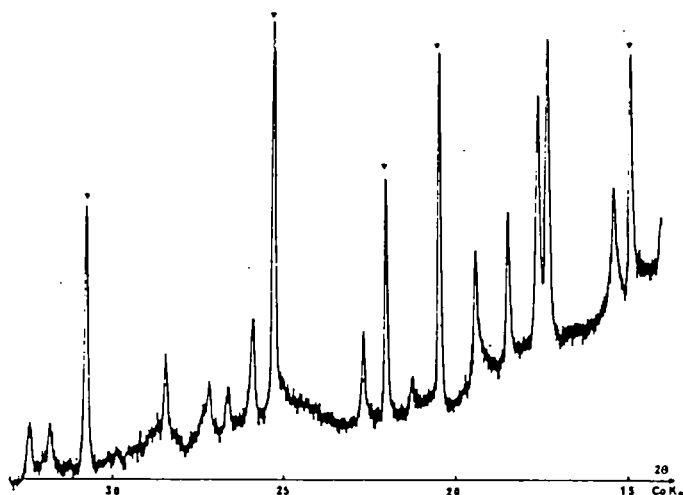
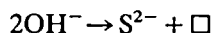


FIGURE 1 Diagramme de diffraction de l'apatite sulfovanadocalcique (diagramme de poudre; CoK $\alpha$ ). Les triangles pointent les raies de l'étalon interne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Après un traitement de quatre heures à 700°C sous vapeur de soufre, la diffraction des rayons X montre la présence d'une phase apatitique bien cristallisée, exempte de toute autre phase (Figure 1). Un nouveau traitement, réalisé sur les mêmes échantillons et effectué dans les mêmes conditions ne conduit à aucune modification des valeurs des paramètres cristallins qui restent égaux à  $a = 10,243 \text{ \AA}$  et  $c = 6,751 \text{ \AA}$  ( $\pm 0,003 \text{ \AA}$ ); on peut en déduire que la substitution est alors maximale. L'augmentation du paramètre  $a$  et la diminution du paramètre  $c$  sont en accord avec l'introduction dans les sites anioniques des tunnels d'ions soufre plus volumineux que les ions hydroxyde ( $r_{S^{2-}} = 1,70 \text{ \AA}$  et  $r_{OH^-} = 1,53 \text{ \AA}$ ).<sup>9</sup>

L'attaque par un acide fort de l'apatite traitée provoque un dégagement d'hydrogène sulfuré caractéristique d'un composé sulfuré; par contre il n'apparaît pas de formation de soufre colloïdal qui serait attribué à la présence d'ions polysulfure dans le solide. La teneur pondérale en soufre de ces apatites traitées, déterminée par analyse chimique, est de 3,17% ( $\pm 0,002$ ) ce qui correspond à un ion soufre par unité formulaire. Ainsi, la présence d'une phase apatitique pure, la variation des paramètres cristallins et le dosage des ions soufre confirment la formation d'une apatite sulfurée contenant un ion soufre par maille. Cet ion soufre se trouve donc associé à une lacune selon le mécanisme de substitution:



La composition chimique de cette apatite peut être représentée par la formule: Ca<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>S□. Son indexation dans le système hexagonal ainsi que la mesure des intensités des raies de diffraction sont reportées sur le Tableau I.

### 3.1. Etude par spectrométrie d'absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption infrarouge, (Figure 2), montre l'absence de bandes dues aux ions hydroxyde et confirme la substitution totale de ces ions par les ions

TABLEAU I  
Indexation du diagramme de diffraction des rayons X de  
l'apatite sulfovanadocalcique

d expérimentales en Å	hkl	I/I <sub>0</sub>
4,435	200	16
4,081	111	21
3,076	201	32
3,375	002	35
3,001	211	100
2,957	300	79
2,817	211	45
2,709	301	2
2,687	202	41
2,560	220	5
2,460	310	17
2,395	221	2
2,379	212	10
2,312	311	35
2,250	003	2
2,225	302	4
2,217	400	6
2,182	103	2
1,106	401	15
2,061	113	5
2,041	222	40
2,035	320	6
2,007	203	4

sulfure dans les composés traités quatre heures à 700°C. Dans la région 1200 à 1100 cm<sup>-1</sup>, domaine d'absorption du mode  $\nu_3$  des ions sulfate, on n'observe aucune bande attribuable à ces ions. Le spectre de la sulfoapatite vanadocalcique est bien résolu. Il y apparaît des bandes vers 875, 855, 810 et 830 cm<sup>-1</sup>, ainsi que vers 420, 425 et 380 cm<sup>-1</sup>. Ces dernières présentent de faibles épaulements à 445, 400 et 340 cm<sup>-1</sup>.

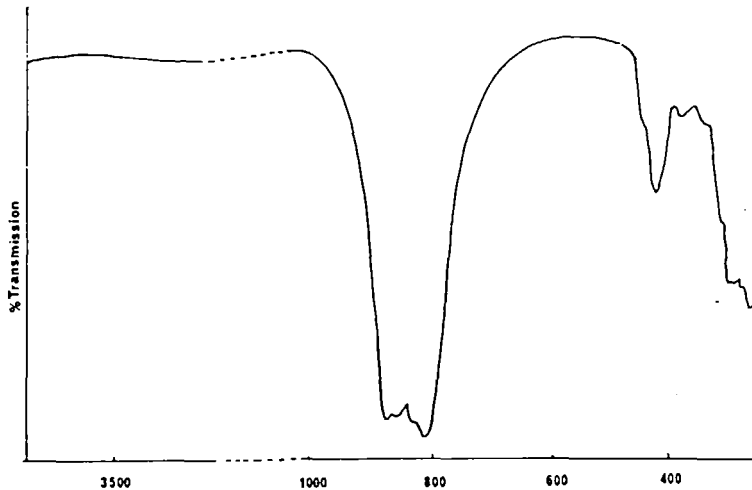


FIGURE 2 Spectre infrarouge de l'apatite sulfovanadocalcique.

TABLEAU II

Position des bandes infrarouge dans l'hydroxyapatite vanadocalcique et l'apatite sulfovanadocalcique

Position des bandes vanadate dans l'hydroxyapatite vanado-calcique (en $\text{cm}^{-1}$ )		Position des bandes vanadate dans la sulfoapatite vanadocalcique	
	882		$875 \text{ cm}^{-1}$
$\nu 3$	869	$\nu 3$	$830 \text{ cm}^{-1}$
	825 ép.		$810 \text{ cm}^{-1}$
+		+	
$\nu 1$	846	$\nu 1$	$855 \text{ cm}^{-1}$
	427		$420 \text{ cm}^{-1}$
$\nu 2$	417	$\nu 2$	$425 \text{ cm}^{-1}$
	403 ép.	+	$380 \text{ cm}^{-1}$
+	360	$\nu 4$	$445 \text{ cm}^{-1}$ ép
$\nu 4$			$400 \text{ cm}^{-1}$
			$340 \text{ cm}^{-1}$

Les quatre bandes entre  $800$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre aux trois composantes du mode  $\nu 3$  et à celle du mode  $\nu 1$  des ions orthovanadates. Si l'on tient compte des intensités de ces bandes on peut attribuer la bande la moins intense à  $855 \text{ cm}^{-1}$  au mode de vibration  $\nu 1$ . L'observation de quatre bandes dans ce domaine traduit bien la symétrie Cs de l'ion vanadate dans la structure apatitique. L'attribution de l'ensemble des bandes, reportée sur le Tableau II, est analogue à celle déjà faite dans le cas de la chlorapatite vanadocalcique.<sup>10</sup>

#### 4. COMPORTEMENT THERMIQUE À L'AIR DE LA SULFOAPATITE

Le traitement thermique a été réalisé avec une vitesse de montée en température de  $300^\circ\text{C}$  par heure. Le thermogramme, représenté sur la Figure 3, révèle une prise de poids de l'ordre de 5,6% entre  $150^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température on n'observe aucune modification sensible du poids de l'échantillon.

L'examen des solides obtenus après des calcinations réalisées à différentes températures et suivies d'un refroidissement très rapide, permet de proposer certains mécanismes réactionnels.

— entre  $200$  et  $800^\circ\text{C}$  on observe l'existence d'une phase apatitique dont les paramètres cristallins sont comparables à ceux de la sulfoapatite vanadocalcique. Cette phase est cependant mélangée à du sulfate de calcium anhydre ( $\text{CaSO}_4$ ). Lorsque la montée en température s'effectue, on observe que l'intensité des raies de diffraction relative à la phase apatitique diminue alors que celle relative à la phase sulfate de calcium augmente. En outre, on peut mettre en évidence, dès  $500^\circ\text{C}$ , une troisième phase dont la teneur s'accroît également avec la température et qui peut être identifiée à du vanadate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . La phase apatitique résiduelle conserve des paramètres égaux à ceux de la sulfoapatite initiale.

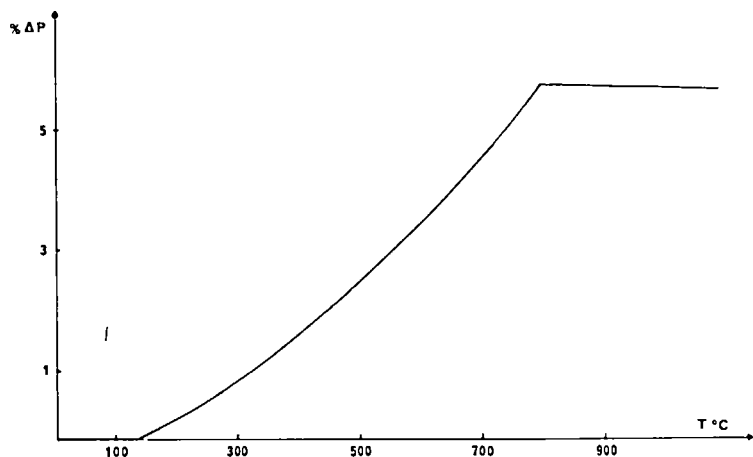


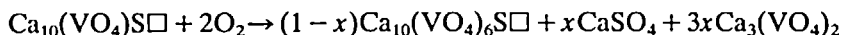
FIGURE 3 Thermogramme du traitement à l'air de l'apatite sulfovanadocalcique. (300°C/h).

—A 800°C, la phase apatitique a totalement disparu; seuls subsistent le vanadate tricalcique et le sulfate de calcium qui existent simultanément sans réagir.

—Au-delà de 870°C on observe une diminution de l'intensité des raies de diffraction du sulfate de calcium et la disparition totale de cette phase à 950°C. Cependant le spectre infrarouge montre qu'il subsiste toujours des ions sulfate mis en évidence par leurs bandes caractéristiques dans le domaine 1100–1200  $\text{cm}^{-1}$  et 600–800  $\text{cm}^{-1}$ .

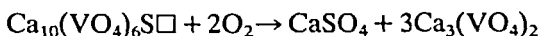
La première observation concerne la phase apatitique: quelle que soit la température et quel que soit le pourcentage de phase apatitique restante dans le solide ses paramètres cristallins restent inchangés et égaux à ceux de l'apatite sulfovanadée initiale. On peut en conclure qu'il se produit, lors de la sulfation, la destruction d'une partie de l'apatite initiale sans modification de la partie résiduelle. Ainsi en aucune manière les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant de l'oxydation des ions  $\text{S}^{2-}$  ne peuvent être localisés dans les tunnels de la structure apatitique. En effet, leur volume important conduirait selon cette hypothèse à de très nettes modifications des paramètres cristallins. En fait on peut concevoir une oxydation progressive à la surface des cristallites d'apatites des ions  $\text{S}^{2-}$  des tunnels. Le réseau apatitique, incapable d'admettre des ions aussi volumineux que les ions sulfate se décompose en formant du sulfate de calcium et du phosphate trivanadique.

La destruction partielle de l'apatite vanadocalcique entre 200°C et 800°C peut être représentée par la réaction chimique suivante:



En fait, la phase vanadate tricalcique, présente au début de la décomposition de l'apatite dès 200°C, ne peut être mise en évidence avec nos méthodes d'investigation que lorsqu'elle est en proportion suffisante, à 500°C.

Lorsque l'augmentation de la température se poursuit, les quantités de sulfate de calcium et de vanadate tricalcique s'accroissent. Cette réaction est complète, dans nos conditions expérimentales, à 800°C et peut s'écrire selon l'équation suivante:



L'augmentation de masse observée lors de l'étude thermogravimétrique correspond à la transformation des ions sulfure en ions sulfate. L'augmentation théorique de masse, correspondant à la réaction totale, est égale à 5,70% et est en bon accord avec la valeur expérimentale 5,60%.

Cette réaction débute dès 200°C; l'augmentation de température n'en modifie que la cinétique. Nous avons d'ailleurs vérifié que cette réaction est totale à 400°C pour autant qu'elle se prolonge sur plusieurs heures.

Dans le domaine de température de 800°C à 870°C les deux phases sulfate de calcium et phosphate trivanadique coexistent. Au-delà, on observe une diminution progressive de la phase sulfate de calcium.

Lorsque la décomposition de l'apatite est complète, à 950°C, les paramètres cristallins du vanadate tricalcique sont légèrement différents de ceux donnés dans la littérature.<sup>11</sup> Il subsiste par ailleurs des bandes d'absorption infrarouge attribuables aux ions sulfate alors que la diffraction des rayons X montre que le sulfate de calcium a totalement disparu. On peut proposer une explication si l'on fait l'hypothèse de l'existence d'un vanadate tricalcique contenant des ions sulfate en substitution. Cette hypothèse est justifiée si l'on se réfère aux travaux de Marraha et Heughebaert qui ont préparé un composé phosphaté sensiblement analogue: le phosphosulfate de calcium de formule chimique  $\text{Ca}_{20}\square_4(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2\square_2$ .<sup>12</sup>

## 5. CONCLUSIONS

Il est possible de préparer une sulfoapatite vanadocalcique de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{S}\square$ , en traitant en atmosphère de vapeur de soufre à 700°C une hydroxyapatite correspondante préalablement préparée.

On effectue ainsi la substitution de deux ions monovalents  $\text{OH}^-$  par un ion divalent  $\text{S}^{2-}$  et une lacune. La phase obtenue est pure, bien cristallisée, et présente un spectre infrarouge caractéristique.

L'apatite sulfovanado-calcique ainsi obtenue peut être indexée dans le système hexagonal. Ses paramètres cristallins sont  $a = 10,243 \text{ \AA}$  et  $c = 6,751 \text{ \AA}$ . Son volume molaire est de  $613,4 \text{ \AA}^3$ .

La substitution des ions  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{S}^{2-}$  s'effectue progressivement et nécessite une déformation du réseau mise en évidence par le médiocre état de cristallisation des composés intermédiaires.

Cette apatite n'est pas stable en atmosphère oxygénée au-dessus de 200°C: en effet les ions sulfate formés lors de l'oxydation des ions sulfure des tunnels apatitiques sont trop volumineux et provoquent la destruction du réseau avec formation de sulfate de calcium et de phosphate trivanadique.



## BIBLIOGRAPHIE

1. K. Sudarsanan and R. A. Young. Structure of strontium hydroxyde phosphate,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . *Act. Cryst.* **B28**, 1972, 3668–70.
2. M. I. Kay, R. A. Young and P. Posner. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature* **204**, 1964, 1950–52.
3. R. G. Pappalardo, J. Walsh and R. B. Hunt, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1983, 2087.
4. B. Blasse and A. Brill. *Physico-technical Review* **31**, 1970, 10.
5. J. L. Lacout, A. Taitai, B. Piriou, P. Caro and G. Bonel. Apatites de terres rares; procédé de préparation et application. Brevet ANVAR no 84, 1984, 839.
6. S. Nadir, J. L. Lacout, G. Montel et J. C. Trombe. *Ann. Chim.*, **463**, 1983, 5–6.
7. D. A. Grisafe, F. A. Hummel. *Ann. Miner* **55**, 1131–1145 (1970).
8. J. C. Trombe, G. Montel., C.R.A.S., t. 280 C, 567.
9. R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Revised Effective Ionic Radii, *Acta Cryst. Section A*, **23**, 1976, 751.
10. S. Nadir, J. L. Lacout, G. Bonel. *J. Chem. Research*, **1984**, 3257–3272.
11. Powder Diffraction File. Intern. Center for Diff. Data, Penn. USA J.C.P. D.S., file: 19–262.
12. M. Marraha et J. C. Heugehebaert. *Phosphorus and Sulfur* (sous presse).