

دراسة سلوك الفوسفات ثنائية البوتاسيوم في وسط دولوميتي: تشكل وتطور الفوسفات مزدوجة البوتاسيوم والمغنيسيوم

Etude de l'action du phosphate dipotassique sur la Dolomite: formation et évaluation des phosphates doubles de Potassium et Magnésium

Hacène Bouziane¹, Abdelhamid Zeghdaoui¹ et Badie Dibbe²

¹⁾ Laboratoire N, Corps et structures de la matière, Département de chimie, Ecole Normale Supérieure, Kouba, BP 92, Alger (16000), Algérie.

²⁾ Faculté d'Agronomie, Université de Damas, Damas, Syrie.

Accepté le 08/12/2007

أردنا في هذا العمل التطرق إلى دراسة التفاعلات الحاصلة بين الفوسفات ثنائية البوتاسيوم ودولوميت التربة الكلسية، حاولنا بعد ذلك تحضير فوسفات ثنائية البوتاسيوم والمغنيسيوم. تمكنا من التعرف على أن الفوسفات ثنائي البوتاسيوم يمكن أن يتفاعل مع الدولوميت مؤدية إلى النواتج التالية: فوسفات ثنائي البوتاسيوم والكالسيوم $[K_3CaH(PO_4)_2]$ - الفوسفات ثنائي الكالسيوم $(CaHPO_4)$ - كربونات البوتاسيوم (K_2CO_3) - مركب لين يحتوي على المغنيسيوم. هذا الأخير يتحول في وجود الماء إلى فوسفات ثلاثي المغنيسيوم $[Mg_3(PO_4)_2]$. لقد حاولنا تحضير فوسفات ثنائي البوتاسيوم والمغنيسيوم بطريقة الإماهة حيث حصلنا على بلورات لهيدرات أو gel لين بإمكانه أن يتبلور معطياً نفس الملح. الدراسة الكيميائية الحرارية الوزنية مكنت من الحصول على الناتج اللامائي والتعرف عليه، وقد تم تمييز الأطوار بمنحنيات ديباي - شيرار، ويتمثل هذا الناتج في الفوسفات $(KMgPO_4 \cdot 6H_2O)$ ومركبه اللامائي $(KMgPO_4)$ ، مع العلم أن المركب اللامائي يوجد في بعض الأعمال السابقة، بينما المركب المائي لم نعثر له على أثر في الأعمال البيبليوغرافية، وقد حضرناه بطريقة جديدة.

الكلمات المفتاحية: خامات الفوسفات؛ فوسفات ثنائي البوتاسيوم والكالسيوم؛ طريقة الإماهة .

Résumé

Ce travail consiste en l'étude de l'interaction entre le phosphate dipotassique et la dolomite des sols calcaires et en la préparation d'un phosphate double de potassium et magnésium. Nous montrons que le phosphate bipotassique peut réagir sur la dolomite et donc donner: (1) un phosphate double de potassium et calcium $[K_3CaH(PO_4)_2]$, (2) le phosphate bicalcique $(CaHPO_4)$, (3) le carbonate de potassium (K_2CO_3) et (4) un composé amorphe contenant du magnésium dont l'évolution en présence d'eau libre le phosphate trimagnésien $[Mg_3(PO_4)_2]$. Nous avons essayé de préparer un phosphate double de potassium et magnésium par voie aqueuse. Nous avons obtenu, selon le mode opératoire, des cristaux d'un hydrate ou un gel amorphe susceptible de cristalliser en donnant ce même sel. Les analyses chimique et thermogravimétrique ont permis de le caractériser et d'obtenir le produit anhydre. Les phases ont été caractérisées par leur diagramme Debye-Scherrer. Il s'agit du phosphate $(KMgPO_4 \cdot 6H_2O)$ et sa phase anhydre $(KMgPO_4)$. La bibliographie contient plusieurs travaux sur le phosphate $(KMgPO_4)$. Cependant, cette étude présente une nouvelle méthode de préparation de ce composé.

Mots clés : minéral du phosphate; phosphate double de potassium et calcium; voie humide.

Abstract

Through this work, the present study looks into the reactions between phosphate bipotassic and dolomite calcaired sol. So we have prepared the phosphate bipotassic and magnesium. It has noticed that the phosphate

bipotassic can react with dolomite and gave v5 the hollowing findings: - Phosphate bipotassic and calcium $[K_3CaH(PO_4)_2]$, -Phosphate double calcium $(CaHPO_4)$, -Potassium carbonite (K_2CO_3) and q soft compound contain the magnesium, this one will develop with water into phosphate third magnesium $[Mg_3(PO_4)_2]$. We have prepared the phosphate double potassium and magnesium by "watered method". So that we have obtained crystal hydrate, or soft gel which can be crystallized and give the same salt. The heat equilibrium chemical study was able to give no watered result which can be easily noticed. The phases evolution was distinguished by Debye-Scherrer diagramms. This result is illustrated in phosphate $(KMgPO_4 \cdot 6H_2O)$ and its anhydrous compound $(KMgPO_4)$, In spite of the fact that this anhydrous compound is found in several works, we don't find the watered compound in bibliography. So, it has prepared with a new method.

Key words: phosphate minerals; phosphate bipotassium and calcium; watered method.

1.

نسبة عالية من الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم ونسبة أقل من الفوسفات ثنائية الكالسيوم. إن غسل النواتج المتبقية بكميات وافرة من الماء المقطر لإزالة كربونات البوتاسيوم بيّـ التحليل البنيوي بالأشعة السينية أن النواتج المتبقية عبارة عن نسبة عالية من الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم ونسبة أقل من الفوسفات ثنائية الكالسيوم $CaHPO_4$. إن غسل النواتج المتبقية بكميات وافرة من الماء المقطر يعمل على إزالة كل من الفوسفات المزدوجة والفوسفات ثنائية الكالسيوم وظهور كل من الهيدروكسيل أبائيت والفوسفات ثلاثية المغنيسيوم [10، 12].

من المؤكد أن الهيدروكسيل أبائيت تشكلت من تطور الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم والفوسفات ثنائية الكالسيوم الناتجة عن تفاعل الفوسفات ثنائية البوتاسيوم من الدولوميت. ومن المؤكد أن الفوسفات ثلاثية المغنيسيوم تكونت اعتباراً من ملح فوسفاتي مغنيزي غير متبلر لا نعلم شيئاً عن هوية هذا الملح، ومما يؤكد هذه الفرضية وجود معتبرة بأس بها من عنصر المغنيسيوم ضمن نواتج التفاعل التي تبين فيما يلي نتائج تحليلها الكيميائي:

ل 1. نسبة Mg و غيرها في ناتج التفاعل

Mg	05,06 %
Ca	10,80 %
K	19,00 %
PO ₄	52,00 %
CO ₂	06,00 %

بالرجوع إلى هذه النتائج، نجد أنه لا بدّ من وجود فوسفات مغنيزية في النواتج الأولية للتفاعل، كي ترتبط مع الشوارد الفوسفورية الفائضة عن الفوسفات المزدوجة والفوسفات ثنائية الكالسيوم. إننا نتوقع أن يكون الطور الأولي المولد للفوسفات ثلاثية المغنيسيوم

بيئاً في بحث سابق أن الفوسفات ثنائية البوتاسيوم K_2HPO_4 تتفاعل مع كربونات الترب الكلسية $CaCO_3$ كالكسيت Dolomite وأراجونيت $CaMg(CO_3)_2$ وتنتج الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم $K_3CaH(PO_4)_2$ وكربونات البوتاسيوم K_2CO_3 . هذه النتائج كانت متماثلة بالنسبة لكافة الكربونات المستعملة في الدراسة. لقد وجدنا أن غسل نواتج التفاعل بكميات قليلة من الماء المقطر يعمل على إزالة كربونات البوتاسيوم وبقاء الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم بشكل واضح، ولقد تبين لنا أيضاً أن استمرار الغسيل بكميات وافرة من الماء المقطر يعمل على إزالة الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم وظهور كل من الهيدروكسيل أبائيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ والنسبة للكربونات الثلاث. والفوسفات ثلاثية المغنيسيوم $Mg_3(PO_4)_2$ في نواتج تفاعلات الدولوميت فقط.

إن التحليل البنيوي بالأشعة السينية ونواتج الأولية للتفاعلات لم تشر إلى وجود أي ملح مغنيزي، وهذا ما جعلنا نفترض أن الفوسفات ثلاثية المغنيسيوم $Mg_3(PO_4)_2$ التي تتشكل عند غسل النواتج الأولية للتفاعلات بكميات وافرة من الماء المقطر ما هي إلا ناتج لتطور ملح مغنيزي عديم التبلر أو ملح مزدوج المعدن يحتوي تركيبه على عنصر المغنيسيوم [14، 16].

للتأكد من هذه الفرضية : حققنا الاتزان الكيميائي بين خمس غرامات من الدولوميت وخمسون مليلتر من محلول الفوسفات ثنائية البوتاسيوم تركيزه 876 مول/لتر، وبعد غسل نواتج التفاعل بالأسيتون وقليل من الماء المقطر لإزالة كربونات البوتاسيوم بين التحليل البنيوي بالأشعة السينية أن النواتج المتبقية عبارة عن

3. النظم المقترحة لتحضير الطور الفوسفاتي الأولي المولد للفوسفات ثلاثية المغنيسيوم:

ذكرنا سابقاً أن التحليل البنيوي بالأشعة السينية للنواتج الأولية لتفاعل الفوسفات ثنائية البوتاسيوم مع الدولوميت لم يشر إلى وجود أي مركب مغنيزي. في حين وجدنا أنه عند غسل نواتج التفاعل بالماء المقطر حصلنا على فوسفات ثلاثية المغنيسيوم. ولتحديد هوية الطور الأولي المولد للفوسفات ثلاثية المغنيسيوم اقترحنا الأنظمة التالية:

1.3 مفاعلة الفوسفات ثنائية البوتاسيوم مع خلاط المغنيسيوم بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم (طريقة Frazier لتحضير الفوسفات $K_3CaH(PO_4)_2$ استبدلت أملاح الكالسيوم بأملاح المغنيسيوم)، وكانت كمية المواد المكونة لهذا النظام كما يلي:

- 150,68 غرام فوسفات ثنائية البوتاسيوم
- 10,00 غرام هيدروكسيد البوتاسيوم
- 42,60 غرام خلاط المغنيسيوم
- 194,00 مليلتر ماء مقطر

تعجن مكونات هذا النظام جيداً وتترك ثلاث ساعات للاستراحة فكان ناتج الاتزان الكيميائي لمكونات هذا النظام عبارة عن هلامة غروية ضعيفة للزوجة بين فحصها بالأشعة السينية بعد ترشيحها وغسلها بالأسيتون وتجفيفها أنها عديمة التبخر.

2.3 استعمل في هذا النظام نفس المواد والكميات المذكورة في (1:3) لكن دون إضافة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، فحصنا على هلامة غروية أكثر لزوجة وعديمة التبخر أيضاً.

: يلاحظ تشكل بلورات كبيرة من الفوسفات أحادية البوتاسيوم عند ترك نواتج تفاعل النظام الأول والثاني تستريح عدة أيام في المحلول الأم.

3.3 درسنا في هذه الطريقة أثر الفوسفات ثنائية البوتاسيوم على كربونات المغنيسيوم بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم، ونبين فيما يلي مكونات هذا النظام:

- 150,68 غرام فوسفات ثنائية البوتاسيوم
- 10,00 غرام هيدروكسيد البوتاسيوم
- 23,85 كربونات مغنيزيوم
- 144,00 مليلتر ماء مقطر

تعجن مكونات هذا النظام جيداً وتترك للاستراحة مدة ثلاث ساعات لتحقيق الاتزان الكيميائي فيما بينها. حصلنا بهذه الطريقة على نواتج صلبة جيدة للتبلور [14، 13، 8].

عبارة عن فوسفات ثنائية المغنيسيوم أو فوسفات مزدوجة للبوتاسيوم والمغنيسيوم بما يشبه الفوسفات المزدوجة للبوتاسيوم والكالسيوم. وفيما عدا ما نشر عن الفوسفات $K_3CaH(PO_4)_2$ Frazier (1962) لم تنشر المراجع إلى أي مركب فوسفاتي يحتوي البوتاسيوم والمغنيسيوم إلا المركب الذي حضره Rose عام 1849 بطري جافة Pascal (1952) [14، 8]

بناءً على ما تقدم، فإن هذا البحث يهدف إلى تحديد الطور الفوسفاتي المغنيزي الأولي المولد للفوسفات ثلاثية المغنيسيوم، ودراسة خواصه الفيزيائية والكيميائية.

2. ليل والطرق والأجهزة المستخدمة

1.2

استخدمنا في هذا البحث المواد الكيميائية التالية:
- فوسفة البوتاسيوم المائية



- خلاط المغنيسيوم المائية



- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

- كربونات المغنيسيوم $MgCO_3$

- فوسفات أحادية البوتاسيوم KH_2PO_4

- ماء مقطر H_2O

2.2 التحاليل المنفذة والطرق المتبعة

لقد اتبعت الطرق المبينة أدناه عند تعيين كل من المواد التالية (جدول 2) [13، 11]

ول 2. طرق التحليل المتبعة

نوع التحليل	الطريقة	الجهاز
P_2O_5 الذائب	Joret–Hebert	Colorimètre
P_2O_5 الكلي	Attaque nitrique	Colorimètre
الكربونات الكلية	Calcimètre	Calcimètre de Bernard
البوتاسيوم	Spec. photom. de Flamme	Flamme photomètre
السيوم ومغنيزيوم	O.R.S.T.O.M.	Absorption atomique
الاستقرار الحراري	Thermogravimétrique	Thermo-Balance
التحليل البنيوي	Debye–Scherrer	Diff. R.X.

إن هذه المجموعة من الخطوط لا تماثل ولا تشابه خطوط أي طيف لأي فوسفات بوتاسية أو مغنيزية أو بوتاسية معروفة، وعليه فإن الملح الذي حصلنا عليه عبارة عن مادة جديدة لم تحدد هويتها من قبل.

2.4 التركيب الكيميائي لنواتج التفاعل

للتعمق في دراسة نواتج التفاعلات السابقة، أخذنا عينة من هذه النواتج حضرت حسب الطريقة الثالثة وغسلت بقليل من الماء المقطر، ثم بالأسيتون وجففت على درجة 25 مئوي، وتم تحليلها كيميائياً فحصلنا على النتائج التالية:

$$PO_4 = 36,80 \%$$

$$Mg = 8,05 \%$$

$$K = 14,40 \%$$

هذه النتائج تسمح لنا بحساب العلاقة الأيونية النسبية لمكونات هذا الملح التي وجدنا أن قيمها كالتالي:

$$\frac{K}{Mg} = 1,12 : \frac{K}{PO_4} = 0,97 : \frac{Mg}{PO_4} = 0,87$$

إن قيمة الأيونات المعاييرة هي **59,25%** وعليه فإن الفرق بين **100%** وقيمة الأيونات المعاييرة هو **40,75%** تقريباً، وهذا الفرق يمثل ماء الإماهة وهيدروجين شوارد الفوسفات.

تبين نتائج التحليل الكيميائي والعلاقات الأيونية بين مكونات الملح المدروس أن هذا الملح عبارة عن فوسفات مزدوجة للبوتاسيوم والمغنيسيوم تحتوي على ست جزيئات ماء، صيغتها $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ ، كما أن القيم النسبية لمكوناتها هي:

$$H_2O=406\%, K=146\%, Mg=9,1\%, PO_4=3571\%$$

نلاحظ مما تقدم أن القيم التي حصلنا عليها متقاربة جداً مع القيم المحسوبة للفوسفات $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ وهذا يعني أننا حصلنا على نفس الفوسفات التي لم ينشر عنها أي شيء حتى تاريخه.

3.4

$KMgPO_4 \cdot 6H_2O$

تمت دراسة التطور والاستقرار الحراري لهذه الفوسفات بالتحليل **Thermogravimétrique** باستعمال جهاز **Thermo-balance**. لقد استخدمنا لهذا الغرض عينات بوزن **100** ملغرام سخنت حتى **1250** درجة مئوية بمعدل **50** أو **125** درجة

4.3 – اتبعنا في هذه الطريقة نفس خطوات الطريقة (3:3) لكن دون إضافة هيدروكسيد البوتاسيوم فحصلنا على أملاح بيضاء صلبة مماثلة تماماً لنواتج الطريقة (3:3).

5.3 – في هذه الطريقة درسنا أثر الفوسفات أحادية البوتاسيوم على كربونات المغنيسيوم، فحصلنا على نتائج مغايرة كلياً لما حصلنا عليه في الطرق السابقة.

4

1.4 تطور الهلامة الفوسفاتية

تبين لنا بالتجربة أن الفوسفات ثنائية البوتاسيوم تتفاعل مع خلات المغنيسيوم، وينتج عن هذا التفاعل كتلة هلامية ضعيفة اللزوجة بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم (الطريقة الأولى) وأكثر لزوجة في غياب هيدروكسيد البوتاسيوم (الطريقة الثانية). كما تبين لنا أيضاً أن الفوسفات ثنائية البوتاسيوم تتفاعل مع كربونات المغنيسيوم وينتج عن التفاعل ملح جيد التبلى.

إن الهلامة الفوسفاتية التي حصلنا عليها بالطريقة الأولى والثانية لا تتبلى أبداً طالما بقيت في المحلول الأم، هذه الهلامة الناتجة عن تفاعلات الطريقة الأولى والثانية إذا ما وضعت في الماء المقطر لمدة ثلاث ساعات فإنها تتطور بسرعة وتتشكل مادة صلبة جيدة التبلى، ولقد بين التحليل البنيوي بالأشعة السينية لمساحيق الهلامة بعد بلورتها أنها متماثلة (الطريقة الأولى والثانية) وأنها تماثل تماماً النواتج التي حصلنا عليها من مفاعلة الفوسفات ثنائية البوتاسيوم مع كربونات المغنيسيوم (الطريقة الثالثة والرابعة). وتبين فيما يلي مواصفات طيف الأشعة السينية لهذه النواتج.

3.

$d(A^\circ)$	I/I_0	$d(A^\circ)$	I/I_0
5,840	f	2,371	m
5,534	m	2,321	m
4,583	m	2,238	m
4,240	tf	2,106	f
4,104	f	2,040	f
3,424	m	1,996	m
3,255	f	1,947	m
2,976	f	1,853	m
2,893	tf	1,789	m
2,771	f	1,773	m
2,690	f	1,733	m
2,636	f	1,718	m
2,506	m		

تتفق مواصفات هذا المخطط تمامًا مع مواصفات مخطط الأشعة السينية للفوسفات المسخنة على درجة 410 مئوي، كما وتتفق نتائج التحليل الكيميائي للملح المسخن على درجة 410 مئوي مع نفس الملح المسخن على درجة 1250 مئوي، ونبين فيما يلي نتائج التحليل الكيميائي للفوسفات المسخنة على درجة 410 مئوي:

$$\begin{aligned} \text{PO}_4 &= 24,30 \% \\ \text{Mg} &= 14,00 \% \\ \text{K} &= 61,53 \% \end{aligned}$$

وتتفق هذه النتائج مع النتائج المحسوبة للفوسفات KMgPO_4 التي هي:

$$\text{K} = 24,6 \% : \text{Mg} = 15,3 \% : \text{PO}_4 = 60,00 \%$$

إذن الفوسفات المائية $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تتحول بالتسخين إلى KMgPO_4 وهي الشكل المستقر للفوسفات المزدوجة لليوتاسيوم والمغنزيوم على درجات الحرارة المرتفعة.

لقد تبين لنا أن تسخين الفوسفات $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ما بين درجة 105 و 110 مئوي يعمل على تحويل البناء المتبلر لهذا الملح إلى بناء غير متبلر، ولتحديد نسب مكونات الملح غير المتبلر، أجرينا التحليل الكيميائي على عينة من هذا الملح المسخن على درجة 105 مئوي فحصلنا على النتائج التالية:

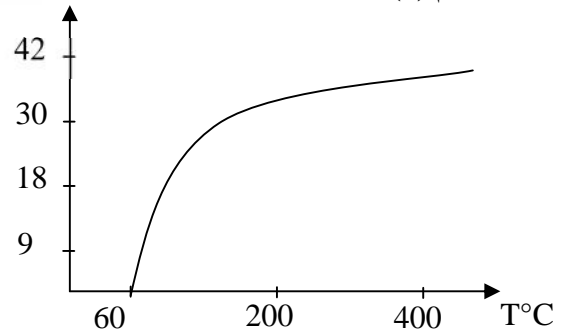
$$\text{K} = 21,8 : \text{Mg} = 12,22 : \text{PO}_4 = 53,52$$

وهذا الملح عبارة عن فوسفات مزدوجة لليوتاسيوم والمغنزيوم المائية في طريقها لتحرير ما بها من ماء التبلر لتشكل الفوسفات المزدوجة لليوتاسيوم والمغنزيوم اللامائية، وذلك لأن العلاقة الأيونية بين مكونات الطور عديم التبلر هي:

$$\frac{\text{K}}{\text{Mg}} = 1,11 : \frac{\text{K}}{\text{PO}_4} = 0,99 : \frac{\text{Mg}}{\text{PO}_4} = 0,89$$

وهذه القيم مماثلة للقيم الخاصة $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ إن تشكل الطور اللامتبلر نتج عن تخريب الشبكة البلورية للملح بسبب فقد جزيئات الماء وأن إعادة بناء الشبكة البلورية في الملح اللامائي لا يتم إلا بعد تأمين طاقة حرارية عالية. يتحول الملح اللامتبلر عند تسخينه على درجة 350 مئوي إلى ملح متبلر، مواصفات مخطط أشعته السينية يختلف عما وجدناه بالنسبة للفوسفات KMgPO_4 والفوسفات

مئوية/ساعة، والنتائج التي حصلنا عليها نوضحها في الشكل رقم (1).



1. الاستقرار الحراري للفوسفات

يبين الشكل رقم (1) أن الفوسفات $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تبدأ بالتفكك عند الدرجة 80 مئوي ويتسارع هذا الفقد حتى الدرجة 130 مئوي ثم يأخذ بالتباطؤ حتى الدرجة 410 مئوي، حيث تستقر المادة فلا يحصل أي تغيير في طبيعتها رغم التسخين حتى الدرجة 1250 مئوي.

لقد بلغ الفقد من وزن العينة المدروسة 40,5 وهو يمثل ماء الإماهة، وتتفق هذه القيمة مع ما بينه التحليل الكيميائي لهذا الملح وهو 40,7. بين التحليل النيوي بالأشعة السينية لعينة من الفوسفات $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ سخنت حتى الدرجة 1250 مئوي أن خطوط الطيف تختلف عن خطوط طيف الفوسفات قبل التسخين، ونبين فيما يلي مواصفات مخطط الأشعة السينية للفوسفات المسخنة على الدرجة 1250 مئوي.

4. 1250°C

$d(\text{Å}^\circ)$	I/I_0	$d(\text{Å}^\circ)$	I/I_0
6,320	f	2,273	f
4,491	f	2,230	f
4,246	f	2,137	m
4,082	f	2,099	m
3,822	f	1,961	tf
3,615	tf	1,931	m
3,240	f	1,897	f
3,172	f	1,857	m
3,102	tf	1,797	tf
3,055	f	1,773	tf
2,928	f	1,733	f
2,728	f	1,689	f
2,672	m	1,654	tf
2,533	f	1,634	tf
2,459	f	1,598	tf
2,405	m	1,586	tf

$Mg_3(PO_4)_2$ ، هذه الأخيرة لا بدّ وأنها تطورت اعتباراً من ملح مغنيزي لم تشر إليه الأشعة السينية لأنه غير متبلر.

عليه: فإن هدف هذا البحث هو تحضير الطور الأولي غير المتبلر المولد للفوسفات ثلاثية المغنيزيوم وتحديد هويته وخواصه.

لقد تمكنا من تحضير الطور الأولي المولد للفوسفات ثلاثية المغنيزيوم، فحصلنا حسب الطريقة [المتبعة على ملح متبلر أو على هلامات غروية قابلة للتبلر عند معاملتها بالماء المقطر.

بين التحليل البنيوي والتحليل الكيميائي لنواتج التفاعلات أنها تتكون من الفوسفات المزدوجة للبيوتاسيوم والمغنيزيوم المائية التي لم يسبق أن أُشير أو نشر عنها أي شيء منذ عام 1883.

لقد درسنا الاستقرار الحراري لهذا الملح الجديد، كما درسنا بواسطة الأشعة السينية والتحليل الكيميائي طبيعة المواد الناتجة عن تسخين الفوسفات $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ على درجات حرارة مختلفة فوجدنا: أن هذه الفوسفات تحتوي 40,5% من وزنها ماء، وأنها تتحول عند الدرجة 105 مئوي إلى ملح عديم التبلر يعود ويتبلر من جديد عند حصوله على طاقة حرارية أعلى، وتفقد الفوسفات $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ كامل محتواها من الماء عند الدرجة 410 مئوي لتكون الفوسفات $KMgPO_4$ التي لا يطرأ عليها أي تغيير حتى عند التسخين على درجة (1250) مئوي.

[1] B. Dibbe, *Les carbonates des sols calcaires et leur comportement en présence de phosphates de potassium*, thèse, Université de Rennes, 1973.

[2] G. Aubert, C.Guillemin et R. Pierrot, *Précis de minéralogie*, Masson, Paris, 1978.

[3] A. Parfenoff C. Pomerol et J. Tourenq, *Les minéraux en grains méthodes d'études et détermination*, Masson, Paris, 1970.

[4] A.M. Bateman, *The formation of mineral deposits*, New York : John Wiley

$KMgPO_4 \cdot 6H_2O$

جدول 5. مواصفات مسحوق الفوسفات عند درجة 350°C

d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀
6,210	m	2,067	m
4,548	m	2,012	m
4,277	f	1,931	m
4,018	f	1,893	m
3,189	f	1,765	f
3,102	tf	1,679	f
3,000	tf	1,601	f
2,837	m	1,531	f
2,708	m	1,519	f
2,627	tf	1,463	f
2,411	m	1,428	f
2,279	tf	1,421	f
2,203	m	1,251	f
2,184	f	1,212	f
2,137	m	1,186	f

لقد وجدنا أن نسب مكونات الفوسفات الناتجة عن التسخين على درجة 350 مئوي مماثلة لنسب مكونات الفوسفات الناتجة عن التسخين على درجة 1250 مئوي، ونعتقد في هذا المجال أن الفوسفات الناتجة عن التسخين على درجة 350 مئوي نوع من الفوسفات الذي يتطور بزيادة درجة الحرارة ليعطي الفوسفات التي حضرها روز Rose من مفاعلة بيروفوسفات المغنيزيوم مع كربونات البيوتاسيوم.

: 5.

بين التحليل البنيوي بالأشعة السينية أن نواتج تفاعل الفوسفات ثنائية البيوتاسيوم K_2HPO_4 مع دولوميت $CaMg(CO_2)$ الترب الكلسية عبارة عن فوسفات مزدوجة للبيوتاسيوم والكالسيوم $K_3CaH(PO_4)_2$ والفوسفات ثنائية الكالسيوم $CaHPO_4$ وكربونات البيوتاسيوم K_2CO_3 .

وفي هذا المجال لم تشر الأشعة السينية إلى وجود أي ملح مغنيزي في النواتج الأولية للتفاعل. لقد وجدنا أن معاملة النواتج الأولية للتفاعل بكميات وافرة من الماء المقطر يعمل على إزالة كل المركبات السابقة وظهور كل من البيروكسيل أبائيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ والفوسفات ثلاثية المغنيزيوم

de Doctorat, Gand, Belgique, 1974.

- [10] U.S.D.A., *Supplement to soil classification system (7th approximation)*, Soil Survey Staff, Soil Conservation Service, Washington, multigr, p. 207.
- [11] B. Dekkiche, *Caractéristique micromorphologie de quelques sols du R. MEL*, semaine de micromorphologie du sol, I.N.A. Alger, 1983.
- [12] Ph. Duchaufour, *Précis de pédologie*, 3^{ème} éd., Masson et Cie. Paris, 1970.
- [13] FAO, *Soil survey investigation for irrigation*, soil bulletin n°24, Rome, 1979, p. 31-32.
- [14] F. Kurdi et B. Dibbe, *Fundamentals in soil chemistry and fertility*, Publication of University of Damascus, 1977.
- [15] A.X. Frazier, J.P. Smith, J.R. Lehr et W.E. Brown, *Inor. Chim.*, Vol. 1, n°4, 1962, p. 949-951.
- [16] بديع ديب، الخصوبة وتغذية النبات، مطبعة ابن حيان، دمشق – سورية، 1986.
- and sons, London : Chapman and Hall, 1951.
- [5] M. Pouget, *Contribution à l'étude des croûtes et encroûtements gypseux de nappe dans le sud tunisien*, Cah. ORSTOM, série pédologie Vol. VI N°3-4, p. 309-366.
- [6] J. Vieilleron, *Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux*, Cah. ORSTOM, série pédologie, Vol. XVII N°3, 1979, p. 195-221.
- [7] W.D. Kemper, J. Olsen et C.J. Demoooy, *Dissolutionrate of gypsum in flowing water*, Soil SCI. Soc. Amer. Proc. Vol. 39, 1975, p. 458-463.
- [8] OM. Mousli, *Evaluation and classification of gypsiferous soils and their suitability for irrigated agriculture*, Report of an export consultation, FAO, Roma, 27 february – 2 march 1979, p. 106-165.
- [9] B. Dekkiche, *Contribution à l'étude des sols du Hodna et corrélation géochimique des eaux de la nappe*, Thèse