

N° D'ORDRE

231

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Mention ; SCIENCES

PAR

H. V. HERLEMONT O. I.

Ingénieur I. C. L. - Licencié-es-Sciences
Chef de travaux de Chimie Appliquée à la
Faculté des Sciences de Lille.

- 1^{re} THÈSE** - Quelques nouvelles méthodes d'analyse de phosphates naturels.
- 2^e THÈSE** - Propositions données par la Faculté.

~~2-17-1940~~
2-17-1940

Soutenues le ~~Mai~~ **Mai** devant la commission d'examen.

JURY	{	M. M. G. CHAUDRON	Président
		E. ROUELLE	Examinateurs
		H. LEFEBVRE	

IMP. A. DURANT
43, RUE D'ARTOIS, 43
LILLE

— 1940 —

N° D'ORDRE

23

THESES
PRÉSENTÉES
**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Mention : SCIENCES

PAR

H. V. HERLEMONT O. I.

Ingénieur I. C. L. - Licencié-es-Sciences
Chef de travaux de Chimie Appliquée à la
Faculté des Sciences de Lille.

- 1^{re} THÈSE** - Quelques nouvelles méthodes d'analyse de phosphates naturels.
2^e THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le ~~27~~ ²¹ 1940 devant la commission d'examen.

JURY { M. M. G. CHAUDRON Président
 { E. ROUELLE } Examineurs
 { H. LEFEBVRE }

IMP. A. DURANT
43, RUE D'ARTOIS, 43
LILLE

— 1940 —

MM.

Doyen MAIGE, Professeur de Botanique générale et appliquée.
Assesseur PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.

Professeurs honoraires

CHATELET	PAUTHENIER	SWYNGEDAUF
BARROIS	BEGHIN	MALAQUIN
BRUHAT	CHAZY	JOUNIAUX
FOSSE	PARISELLE	BERTRAND
PASCAL	FLEURY	CHAUDRON

Maître de conférences honoraire

QUINET

Professeurs

GAMBIER.....	Calcul différentiel et intégral
LERICHE.....	Géologie générale et géographie physique
DEHORNE.....	Zoologie générale et appliquée
KAMPE de FERIET...	Mécanique des Fluides
CHAPELON.....	Analyse supérieure et calcul des probabilités
GALLISSOT.....	Mathématiques appliquées et Astronomie
CAU.....	Physique générale
LAMPREY.....	Radiotélégraphie
MAZET.....	Mécanique rationnelle et expérimentale
DOLLE.....	Hydrogéologie, Hygiène de l'eau et du sol
DUPARQUE.....	Pétrographie générale et appliquée
ROUELLE.....	Physique et Electricité industrielle
LEFEBVRE.....	Chimie appliquée et Chimie de la Houille
HOCQUETTR.....	Biologie végétale et agricole
WIEMANN.....	Chimie générale et chimie organique

Professeurs sans chaires

FRANCOIS.....	Chimie générale
DECARRIERE.....	Chimie générale

Maîtres de Conférences

MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
LAINÉ.....	Physique
HEIM de BALSAC.....	Zoologie
ROIG.....	Physique
CORSIN.....	Paléobotanique et paléontologie houillère

Chargé de cours

DUTERTRE.....	Géologie générale et géographie physique
---------------	--

Chef du Secrétariat : Melle BLANCARD de LERY.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

*"O vous dont le travail a mis dans mon buffet
Le meilleur du pain blanc dont j'entretiens ma vie
Sur la route du bien, derrière vous suivie,
O vous, à qui je dois le chemin que j'ai fait !*

. . . .

. . . .
*J'inscris vos noms aimés au socle de ce livre
Car je vous dois la pierre où ma main l'a sculptée,"*

. . . .

(H. Herlemont - Les Chrysanthèmes - Poème - 1912)

A MA FEMME ET A MON FILS

AUX MIENS

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage d'affectueuse reconnaissance

QUELQUES NOUVELLES MÉTHODES
D'ANALYSE DES PHOSPHATES
NATURELS.

INTRODUCTION

On sait que le fluor est un des éléments essentiels de la constitution de la majorité des phosphates naturels.

Au cours d'expériences sur les transformations industrielles de ces phosphates en vue de leur utilisation dans le domaine agricole, nous avons été frappés par la divergence des résultats obtenus dans le contrôle analytique des teneurs en fluor quel que soit le choix fait parmi les très nombreuses méthodes de dosage de cet élément.

D'autre part, l'étude de la constitution des phosphates étant un sujet actuellement à l'ordre du jour, il importait de posséder une méthode de dosage de cet élément sur laquelle on puisse compter.

Dans ce but, divers auteurs: K. DANIEL, en Allemagne puis REYNOLDS et JACOB en Amérique ont effectué une étude systématique des causes d'erreurs constatées au cours du dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium mais n'ont pas apporté la véritable solution à ce problème.

Reprenant cette étude par une voie différente, nous mettons en lumière, au cours de la première partie de ce travail, les causes exactes de ces erreurs, pour en tirer une méthode offrant toutes les garanties désirables d'exactitude.

L'analyse des produits naturels fluorés posait un autre problème analytique: celui du dosage de la silice qui ne peut pas être fait, dans ces conditions, par la méthode habituelle d'insolubilisation en milieu acide.

Nous nous sommes inspirés d'une étude de TRAVERS destinée au dosage de la silice en présence d'un grand excès de sels alcalins ou d'alumine, pour présenter, dans la deuxième partie, une méthode appliquée à l'analyse des phosphates naturels quelle que soit leur teneur en fluor.

Il était également intéressant d'envisager le dosage rapide du fer, qui en présence d'acide phosphorique et d'alumine est toujours extrêmement long.

Enfin, la troisième partie de notre travail, qui envisage l'application de ces méthodes à l'analyse des phosphates, nous a conduit par l'étude de la variation de la teneur en fluor des os au cours de la fossilisation, à envisager la gènèse de la formation des phosphates, et, comme application industrielle, à l'étude de la solubilisation dans le citrate d'ammoniaque en fonction de la variation de la teneur en fluor d'un phosphate fluoré soumis à l'action de la vapeur d'eau à haute température.

L'exposé de notre travail comprendra donc trois chapitres:

- I — Dosage du Fluor.
 - A — Historique.
 - B — Nouvelle méthode de dosage.
 - a — Étude du dégagement du fluorure de silicium.
 - b — Technique de la méthode.
- II — Nouvelles méthodes de dosages de la silice et du fer.
 - A — Dosage rapide du fer à l'état ferrique en présence de P^2O^5 et Al .
 - B — Dosage de la silice dans les produits fluorés.
- III — Application des nouvelles méthodes:
 - A — à l'Analyse des phosphates naturels.
 - B — à l'Étude de la variation du fluor au cours de la fossilisation des os.
 - C — à l'action de la vapeur d'eau à haute température sur les phosphates..
 - D — à l'Analyse des phosphates autres que ceux de calcuim.

Ce travail nous a été inspiré par M. Georges CHAUDRON, Professeur Honoraire de la Faculté des Sciences de Lille, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Directeur du Laboratoire Central des Traitements Chimiques de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifiques, qui ne nous ménagea ni ses conseils, ni ses encouragements, et, c'est à l'homme autant qu'au savant, que nous sommes heureux d'exprimer notre affectueuse reconnaissance.

Nous prions Messieurs les Professeurs LEFEBVRE et ROUELLE qui ont bien voulu faire partie de notre Jury, d'agréer, nos vifs remerciements.

Nous nous permettons d'exprimer notre respectueuse gratitude à M. JOLIBOIS, Professeur à l'École Supérieure des Mines et à M. MASSENET, Directeur de la Société d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques et de la Société Potasse et Engrais Chimiques, pour l'intérêt qu'ils nous ont toujours témoigné.

Qu'il nous soit enfin permis de remercier notre ami, M. J. DELABRE, pour l'aide précieuse et désintéressée qu'il nous a apportée au cours de ce travail.

CHAPITRE I

I. — DOSAGE DU FLUOR

A — Historique.

Les méthodes de dosage du fluor peuvent être sommairement ramenées aux deux types suivants:

1° — Solubilisation du fluor par fusion alcaline en présence d'une quantité notable de silice et précipitation du fluor à l'état de composé insoluble ou par colorimétrie.

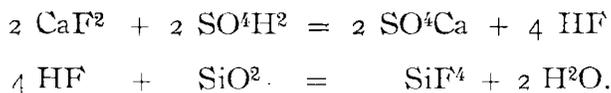
2° — Séparation du fluor par dégagement à l'état de SiF_4 et dosage gazométrique, pondéral, volumétrique ou colorimétrique après absorption appropriée.

Dans les méthodes du premier type, d'assez grosses difficultés proviennent de ce que la solubilisation pour être complète exige, en général, plusieurs fusions alcalines qui donnent finalement une quantité considérable de sels alcalins dans la solution desquels les composés fluorés, dits insolubles, ont une solubilité qui est loin d'être négligeable. La présence de silice introduite ou préexistante est une gêne pour la suite du dosage.

La solution obtenue contient, outre le fluor, la silice et quelques métaux solubles en solution alcaline, la plupart des anions, ce qui n'est pas sans influencer l'exactitude des résultats.

La propriété caractéristique du fluor, de donner avec la silice un gaz facilement absorbable par des réactifs appropriés semble donner de gros avantages aux méthodes de second type.

En effet, le fluor est complètement séparé des éléments qui l'accompagnent, les réactions étant les suivantes;



Le dosage peut alors être terminé comme dans le premier cas par des réactifs appropriés, mais, sur une solution de fluor à l'état pratiquement pur.

Cependant, les différents auteurs s'accordent pour constater que la méthode par dégagement de SiF^4 comporte des causes d'erreurs par défaut, causes d'erreurs inhérentes au mode d'attaque lui-même.

Dans ce travail, nous nous proposons de montrer les raisons qui provoquent ces causes d'erreurs, et les procédés employés pour les faire disparaître.

Nous indiquerons comme contribution à l'étude des phosphates quelques applications de la méthode ainsi modifiée.

Dosage proprement dit —

Le fluor étant ou solubilisé ou séparé, comme nous venons de le voir, peut être dosé par des méthodes gravimétriques, pondérales, volumétriques, colorimétriques ou électrométriques.

1° Méthodes Gravimétriques.

a — *À l'état de fluorure de Calcium.*

KOHLRAUSH (1) indique comme solubilité du F^2Ca dans l'eau 0 gr, 0163 par litre à 18 ° et 0 gr, 0172 à 26 ° 1, AUMÉRAS (2) 0 gr, 018 à 25 °, solubilité probablement beaucoup plus considérable en présence d'un grand excès de sels alcalins.

ROSE (3) précipite le fluor d'une solution neutre par addition du $CaCl^2$ à l'ébullition, lave, calcine et pèse le précipité. Ce dernier est difficile à laver et à filtrer, de nombreux auteurs se sont efforcés de favoriser le lavage du précipité et d'éviter les inconvénients de la solubilité dans l'eau.

KANDILAROW (4) a préconisé l'emploi de membranes filtrantes étudiées par ZSIGMONDY (5).

STARCK et THORIN (6) précipitent le fluorure avec une quantité connue d'oxalate et pèsent le mélange obtenu.

CARRIERE et ROUANET (7) CARRIERE et JANSSENS (8), préfèrent précipiter CaF^2 en milieu ammoniacal.

Alors que la méthode en milieu neutre comporte des erreurs par défaut comme le mentionnent ADOLPH (9), TRAVERS (10), STARCK (11), CARNOT (12), SEEMAN (13), et KOCH (14), d'après ROSE (3), la méthode en milieu ammoniacal comporterait des erreurs par excès qui, d'ailleurs, compenseraient les erreurs par défaut dues à la solubilité du précipité.

LASNE (15), JANNASCH et ROTTGEN (16) pèsent F^2Ca après décomposition par la chaleur du fluosilicate obtenu à partir de SiF_4 .

b — A l'état de fluochlorure de plomb.

De formule $FCIPb$ (F^2Pb , Cl^2Pb) ce corps est une poudre blanche, fusible vers 600° sans décomposition.

La solubilité est d'après DAMIENS (17) à 20° de 0 gr, 325 par litre; d'après COLANI (18) 0,211 à 0° et 1,081 à 100° . Cette solubilité est augmentée en présence d'acide chlorhydrique, azotique et même acétique.

Méthode de dosage indiquée par STARCK (11) qui traite le fluorure alcalin en solution neutre par une solution saturée de $PbCl^2$. Le précipité de fluochlorure obtenu est lavé avec une solution saturée de $PbCl^2$ puis à l'eau pure, séché à $140-150^\circ$ et pesé.

ADOLPH (9) effectue les lavages du précipité à l'aide d'une solution saturée du fluochlorure de plomb.

HAWLEY (19) puis REYNOLDS, ROSS et JACOB (20) utilisent cette méthode pour l'analyse des minerais et des phosphates naturels.

WAGNER et ROSS (21) utilisent cette forme de dosage par action de SiF_4 sur un sel de plomb.

Le rapport qui existe entre le poids du fluor et celui du précipité est favorable à l'emploi de cette méthode, mais l'obligation de laver le précipité avec une solution saturée d'un sel de plomb, introduit néanmoins un coefficient notable d'insécurité.

c — A l'aide du fluorure de thorium.

De formule F^4Th , $4 \text{H}_2\text{O}$, insoluble dans l'eau, ce composé a été utilisé par PISANI (22) pour le dosage du fluor, à partir d'un fluorure alcalin légèrement acidifié par l'acide nitrique ou mieux acétique et additionné de nitrate de thorium.

Après lavage par décantation, le fluorure de thorium est calciné à une température supérieure à 400° , la pesée est faite sous la forme de ThO_2 .

D'après GOOCH et MATSUSUKE-KOBAYASHI (23) il y aurait lieu d'éviter l'excès de réactif dans lequel le composé est soluble.

ADOLPH (9) annonce des erreurs de 2 à 3 % qu'il attribue à la formation d'un fluorure double ($\text{ThF}_6 \text{Na}_2$) ou K_2 .

ROSENHEIM, V. SAUTER et J. DAVIDSON (24), KAUFFMANN (25) signalent d'autres part l'existence d'autres fluorures doubles: F^9KTh , $6 \text{H}_2\text{O}$, F^5KTh , H_2O et $\text{F}^{36}\text{K}^8\text{Th}^7$, $6 \text{H}_2\text{O}$.

d — Par le fluo acétate de lanthane.

Cette méthode de MEYER et SCHULTZ (26) consiste à précipiter le fluor en solution acide par l'acétate de lanthane en présence d'un grand excès d'acétate d'ammonium, à l'état de fluo-acétate de lanthane qui est pesé après séchage à 110°. Un contrôle est obtenu par pesée du produit calciné, sous la forme d'oxyfluorure $F^3La.La^2O^3$.

Cependant, les conclusions d'un travail de J. FISCHER (27) confirmé par P. CIAMMARINO (28) indiquent que la méthode à l'acétate de lanthane conduit à des résultats défectueux.

Le précipité d'acéto-fluorure de lanthane ne renfermerait pas les composés F^3La et $(CH^3COO)^2 La$ dans le rapport 1/1 mais dans le rapport 1/0,5. La quantité de fluorure de lanthane contenue dans le précipité calciné, ne serait que de 50% du chiffre théorique.

e — Par le SiF^6K^2 —

C'est sous cette forme que A. CARNOT (12) et BURCK (29) dosent le fluor.

CARTER (30) indique comme solubilité de ce sel dans l'eau, pour 25°, 1gr, 770 par litre.

PIERRAT (31) indique pour divers mélanges hydroalcooliques à 25° :

Titre de l'alcool: 0,947 0,gr 0096 SiF^6K^2 par li.
 0,424 0,05
 0 0,9

Solubilité dans différents mélanges, indiquée par
A. A. VASILER et N. MARTYANOVA (32).

Pour 100 cc, de liquide:

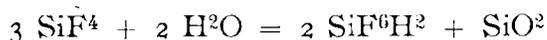
Eau pure	0,gr 115 SiF ⁶ K ²
Alcool éthylique a 50%	0,004
Solution NO ³ K concentrée.....	0,005
Solution KCl conc.....	0,005
Alcool à 50% + KCl	0,0022
Alcool à 50% + 2% KCl + occ. 5HCl ..	0,002

SiF⁶K² se forme par action de SiF⁴ sur une solu-
tion aqueuse concentrée de KF.



après addition d'alcool de façon à obtenir environ
50°. SiF⁶K² est reçu sur creuset de Gooch, séché
à 110° et pesé.

A cette méthode de dosage peut-être rattachée la
pesée directe du fluorure de silicium, comme l'a
indiqué FRESSENIUS (33) d'après la réaction:



TRAVERS (10) obtient SiF⁶K² en faisant agir
en milieu chlorhydrique le silicate de potassium
sur le fluorure alcalin.

La méthode de dosage du fluor à l'état de fluo-
silicate de potassium à l'avantage, comme nous le
verrons ultérieurement, de permettre un contrôle
titrimétrique facile de la pureté du précipité obte-
nu.

2° — Méthodes Volumétriques.

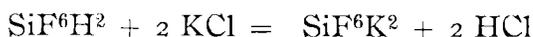
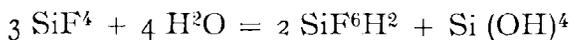
a — *Par gazométrie.*

OETTEL (34) mesure sur le mercure le volume de SiF^4 dégagé par attaque sulfurique des composés fluorés en présence de SiO^2 . Procédé repris par BOHM (35).

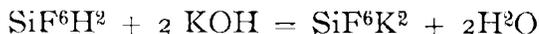
b — *Par titrimétrie.*

Le dosage titrimétrique du fluor est réalisable par les techniques fondamentales suivantes auxquelles se rattachent de très nombreuses variantes plus ou moins heureuses:

PENFIELD (36) fait agir le fluorure de silicium sur une solution alcoolique à 5% de KCl et titre l'acide chlorydrique formé d'après les réactions :



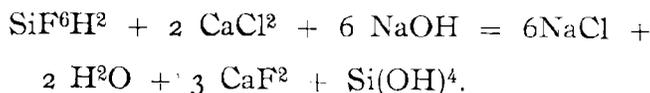
TREADWELL (37) titre par la potasse l'acide fluo-silicique formé par action sur l'eau du fluorure de silicium.



H. OFFERMANN (38) après STOLBA (39) titre également par la potasse en présence de cochenille comme indicateur, l'acide fluo-silicique formé par action sur l'eau du fluorure de silicium, mais jusqu'à destruction complète de cet acide.

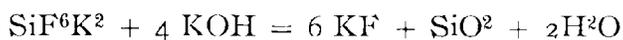


Méthode modifiée par SCHUCHT et MOLLER (40) suivant la réaction.

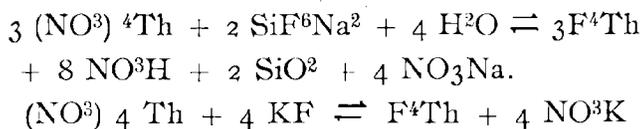


en présence de méthyl-orange.

Enfin, également par acidimétrie, TRAVERS (10) fait agir la potasse titrée sur le fluo-silicate de potassium en présence de phtaléine du phénol.



H. H. WILLARD et C. B. WINTER (41) titrent les fluorures et les fluo-silicates solubles en solution alcoolique par une solution titrée de nitrate de thorium en utilisant le mélange de nitrate de zirconium et de rouge d'alizarine comme indicateur.



de nombreux éléments gênent ce titrage entre autres Ca-Ba-Fe-Al P²O⁵, et la distillation préalable du fluor sous la forme de SiF⁴ s'impose dans la majorité des cas.

Une étude des facteurs et ions qui gênent ce titrage a été donnée par D. S. REYNOLDS et W. L. HILL (42).

Enfin, ROWLEY R J. et CHURCHILL H. V. (43), FRERS J. N. et LANCKNER H. (44) utilisent avec le nitrate de zirconium, l'alizarine sulfonate de soude et obtiennent un terme de réaction plus net en solution aqueuse qu'en milieu alcoolique (technique de WILLARD et WINTER) (41).

G. A. MARKOVA (45) emploie dans la même méthode l'alizarine zincique.

3° — Méthodes colorimétriques.

STEIGERS (46) a montré que l'on pouvait tirer un procédé de dosage dans l'affaiblissement de la coloration jaune-orange de l'acide pertitanique en présence du fluor. MERWIN (47) a modifié cette méthode en tenant compte du fait que les sels alcalins en grande quantité, et c'est le cas dans la mise en solution du fluor par fusion alcaline, agissent aussi sur la teinte.

N. K. SMITT (48) utilise la décoloration du sulfocyanate ferrique par formation de complexes incolores avec le fluor.

Enfin, S. E. HARRIS et W. G. CHRISTIANSEN (49) utilisent le mélange alizarine sulfonate de soude et nitrate de zirconium pour effectuer le dosage colorimétrique de traces du fluor.

4° — Méthodes Electrométriques.

W. D. TREADWELL et A. KOHL (50) ont proposé le dosage électrométrique du fluor dans les

fluorures alcalins en utilisant une électrode de chlorure d'argent comme potentiel de comparaison et une électrode de platine platinée comme sonde.

Voir également PICCARD et BUFFAT (51) qui effectuent le dosage du fluor dans les composés organiques en chauffant la substance dans le vide avec du potassium à une température d'environ 400°. Le titrage du fluorure alcalin obtenu est effectué par le CaCl_2 en employant la conductibilité électrique comme indicateur. (Méthode DUTOIT et DUBOUX).

**

Les difficultés que l'on rencontre dans le dosage du fluor ont incité de nombreux chercheurs à mettre au point de nouvelles méthodes ou à adapter aux cas particuliers les méthodes existantes.

Nous n'avons mentionné sommairement que les principes fondamentaux de celles-ci ainsi que ceux des principales variantes dont le nombre est considérable.

Nous espérons, par le travail qui suit, avoir apporté une contribution heureuse à ce dosage.

**

I - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - KOHLRAUSCH - Z. Physica. Chem. 64 - 129
- 1908
- 2 - AUMERAS - J. Chim. Phys. N 24 548 - 1927
- 3 - ROSE - Traité Chim. Anal. Ed. Fse 1 - 759 -
1861
- 4 - KANDILAROW - Ber. 61 - 1667 - 1928.
- 5 - ZSIGMONDY et BACHIMAN - Z. Anorg.
Chem. 103 - 119 - 1918
- 6 - G. STARCK et E. THORIN - Z. f. Analyt.
Chem. p. 14 - 1912
- 7 - CARRIERE et ROUANET - C. R. 189 - 1281
- 1929
- 8 - CARRIERE et JANSSENS - C. R. 190 - 1127
- 1930
- 9 - ADOLPH - J. Am. Chem. Soc. 37 - 2500 - 1915
- 10 - TRAVERS - C. R. 173 - 836 - 1921
- 11 - STARCK - Z. Anorg. Chem. 70 - 173 - 1911
- 12 - CARNOT - C. R. 114 - 750 - 1892
- 13 - SEEMAN - Z. Anal. Chem. 44 - 343 - 1905
- 14 - KOCH - J. Am. Chem. Soc. 29 - 1126 - 1907
- 15 - LASNE - Bull. Soc. Chim. (2) - 50 - 167 1888
- 16 - JANNASCH et ROTTGEN - Z. Anorg.
Chem. 9 - 267 - 1895
- 17 - A. DAMIENS - Traité Chim. Min. de PAS-
CAL - I p. 442

- 18 - A. COLANI - *Traité Chim. Min. de PASCAL* - IX p. 188
- 19 - HAWLEY - *Ind. Eng. Chem.* 18 - 573 - 1936
- 20 - REYNOLDS, ROSS et JACOB - *Ass. Off. Agric. Chem.* 11 - 225 - 1928.
- 21 - WAGNER et ROSS - *Ind. Eng. Chem.* 9 - 1116 - 1917
- 22 - PISANI - *C. R.* 162 - 791 - 1916.
- 23 - GOOCH et MATSUSUKE — KOBAYASHI - *Chem. News.* 117 - 255 - 1919.
- 24 - ROSENHEIM, V. SANTER et DAVIDSON - *Z. Anorg. Chem.* 35 - 432 - 1903
- 25 - KAUFFMANN - *Zur. Kenntnissfiniger neuer Thorsalze Rostock* - 1911
- 26 - MEYER et SCHULZ - *Z. Angew* 38 - 203 1925.
- 27 - J. FISCHER - *Z. Anal. Chem.* 104 - 344 - 1936
- 28 - P. GIAMMARINO - *Z. Anal. Chem.* 108 - 196 - 197 - 1937.
- 29 - BURCK - *J. Am. Chem. Soc.* 23 - 825 - 1901.
- 30 - CARTER - *J. Ind. Eng. Chem.* 22 - 887 - 1930.
- 31 - PIERRAT - *C. R.* 172 - 1041 - 1921.
- 32 - A.A. VASILER et N. MARTYANOVA - *Z. Anal. Chem.* 6 - 103 - 1935.
- 33 - FRESENIUS - *Traité d'anal. Chim. Quant* 7° Ed. Fse. I - 361.
- 34 - F. OETTEL - *Z. Anal. Chem.* 25 - 505 - 1886.

- 35 - BOHM - Oester Chem. Ztg (2) 10 - 61 - 1907.
- 36 - PENFIELD - Amer. Chem. J. I. 27 - 1879
- 37 - TREAWELL - Anal. Quant. II - 432 - 2° Ed. Fse. 1919
- 38 - H. OFFERMANN - Z. f. Anal. Chem. 578 - 1896.
- 39 - STOLBA - Z. f. Anal. Chem. 396 - 1863.
- 40 - TREADWELL - Anal. Quant. II 435 - 2° Ed. Fse. 1919.
- 41 - H. WILLARD - C. B. WINTER - Ind. Eng. Chem. I - 7 - 10 - 1933.
- 42 - D.S. REYNOLDS et W. L. HILL - Ind. Eng. Chem. (An. Fnd.) 21 - 7 - 1939.
- 43 - ROWLEY et CHURCHILL - Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) 9 - 551 - 552 - 1937.
- 44 - FRERS et LANCKNER - Z. Anal. Chem. 110 - 251 - 262 - 1937.
- 45 - G.A. MARKOVA - ZADOVSKAYA Lab. 6 - 807 - 811 - 1937.
- 46 - STEIGERS - J. Am. Chem. Soc. 30 - 219 - 1908.
- 47 - STEIGERS et MERWIN - Chem. Z. 792. 1921.
- 48 - N. K. SMITT - Chem. Trade J. 71 - 325 - 1922.
- 49 - HARRIS et CHRISTIANSEN - J. Am. Pharm. Asso. 25 - 306 - 310 - 1936.
- 50 - TREADWELL et KOHL - Helvetica Chimica Acta 500 - 1925.
- 51 - PICCARD et BUFFAT - Helvetica Chimica Acta 6 - 1047 - 1923.

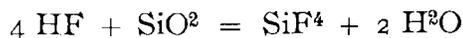
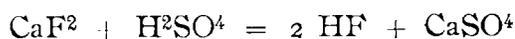
B - NOUVELLE METHODE D'ANALYSE DES PRODUITS FLUORES

a — Etude du dégagement de SiF_4 .

Il est reconnu que le mode d'attaque des produits fluorés en vue du dosage du fluor par dégagement sous la forme de SiF_4 donne dans la majorité des cas des résultats très variables et en tous cas toujours trop faibles, apportant l'incertitude dans la pratique de ce dosage.

Les grandes lignes de la technique du dosage sont les suivantes:

La matière fluorée est mélangée avec de la silice et chauffée dans une fiole portant un tube de dégagement et pouvant être balayée par un courant d'air sec.



Le fluorure de silicium dégagé est reçu dans une solution appropriée qui permet d'en effectuer le dosage ou est mesuré volumétriquement sur le mercure.

Les différents travaux qui ont été entrepris pour élucider cette question aboutissent aux trois conclusions suivantes:

1° — Influence de la nature de la silice employée.

Différents auteurs et K. DANIEL (1) en particulier avaient souligné cette influence. Travail repris, étudié en détail et confirmé par REYNOLDS et JACOB (2).

2° — Influence de l'humidité.

M.P. DRAWE (3) indique que la première condition est d'éviter toute trace d'humidité dans la fiole d'attaque et dans le circuit des gaz. Cette particularité est indiquée par BAYLE et AMY (4), et nous l'avons confirmée en modifiant l'appareil BERZELIUS - CARNOT (5), adopté au cours de ce travail.

3° — Formation du composé SiOF^2 .

Dans un travail très détaillé sur l'inexactitude des méthodes par dégagement de fluorure de silicium, K. DANIEL a émis l'hypothèse qui n'avait pu être confirmée jusqu'ici de la formation du composé SiOF^2 .

C'est à la lumière de ces trois conclusions que nous avons mis au point une méthode précise de dégagement de SiF^4 .

Emploi du ferro-silicium.

Il s'agissait de trouver un corps silicié stable plus facilement attaquable que la silice par l'acide fluorhydrique et qui permette d'éviter la forma-

tion d'oxyfluorure de silicium, si l'hypothèse de l'existence de ce corps se confirmait.

Le silicium étant difficilement attaquant par l'acide fluorhydrique, notre choix s'est porté sur une solution métallique de silicium partiellement transformée en siliciure, telle que le ferro-silicium riche en silicium.

Nous avons effectué le dosage à partir de fluorure de calcium précipité et chimiquement pur.

Le fluorure de silicium dégagé était recueilli et pesé puis titré sous forme de fluosilicate de potassium suivant la technique indiquée ultérieurement.

Le remplacement de la silice par du ferro-silicium à 75 % en l'absence de toute trace d'humidité, nous a permis d'obtenir des résultats théoriques alors que les essais effectués avec la même technique, en remplaçant le ferro-silicium par diverses formes de silice, nous ont donné des erreurs par défaut de l'ordre de 5 à 10 %.

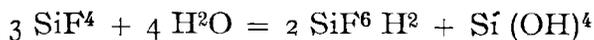
Ces résultats semblent à première vue confirmer l'hypothèse de la formation du composé SiO F_2 , mais les essais que nous avons effectués après l'obtention de ces résultats, nous obligent à rejeter définitivement cette hypothèse et à affirmer que la faiblesse des résultats obtenus avec la silice en l'absence de toute trace d'humidité est due uniquement à un départ prématuré d'acide fluorhydrique.

En effet, la ferro-silicium est attaquée régulièrement à une température beaucoup plus basse que la silice, et le gaz fluorhydrique qui a pu se former en milieu anhydre à cette température ne risque pas d'échapper à sa transformation en fluorure de silicium; en outre, quelle que soit la quantité de silice ajoutée au dosage en présence de ferro-silicium, on obtient des résultats théoriques.

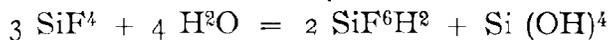
D'autre part, le passage des gaz provenant de l'attaque à la silice dans de l'acide sulfurique chargé de ferro-silicium en poudre et porté à la même température que la fiole d'attaque, nous a donné une diminution de l'erreur variant entre 60 et 90 % suivant la vitesse de passage des gaz de balayage qui diluent considérablement les gaz de la réaction.

Enfin, l'absorption par l'eau des gaz dégagés dans les deux méthodes et le titrage par la soude nous ont donné les mêmes résultats théoriques; les réactions sur l'eau de l'acide fluorhydrique et sur le fluorure de silicium donnant, dans ce cas, les mêmes réactions de dosage.

a — Pour la méthode au ferro-silicium:



b — Pour la méthode à la silice avec départ prématuré de HF:



et



Dans les deux cas, $\frac{\text{SiF}_6\text{H}_2}{6}$ pour 1 fluor dégagé.

b' -- Technique de la méthode

Après l'essai des différentes méthodes d'absorption et de titrage du fluorure de silicium mentionnées précédemment, nous avons retenu comme donnant la plus grande sécurité, celle préconisée par A. CARNOT (6) et BURCK (7) qui consiste à absorber le fluorure de silicium par une solution de fluorure de potassium et à peser le fluosilicate de potassium formé.

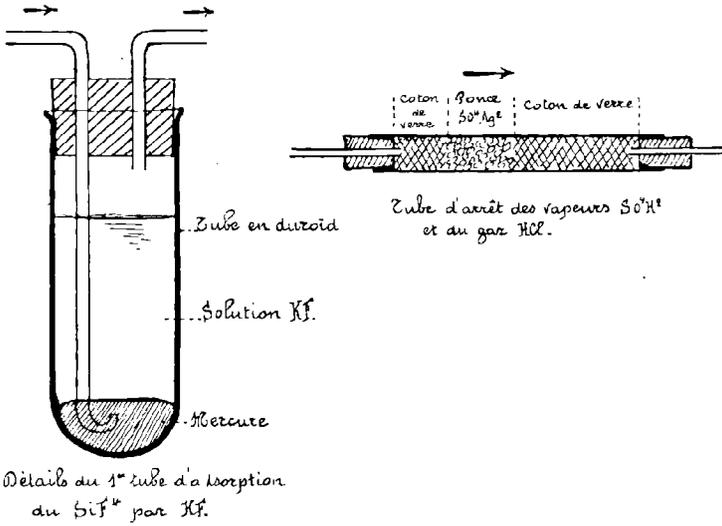
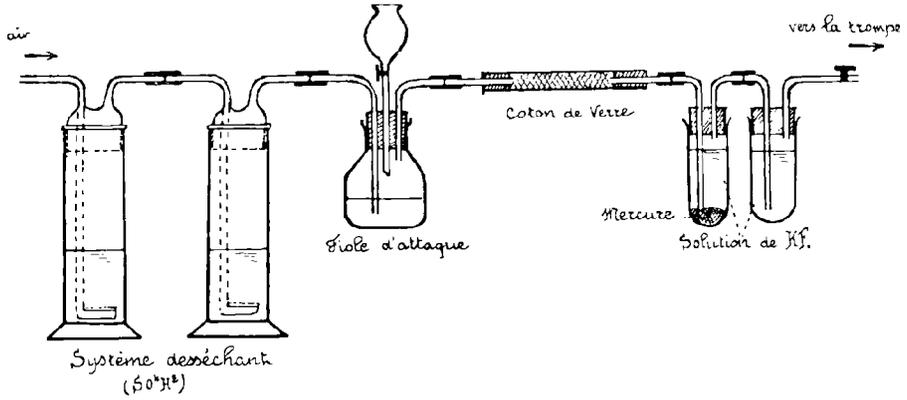


Cette méthode a en outre l'avantage de permettre un contrôle titrimétrique facile de la pureté du précipité obtenu.

L'appareillage que nous avons utilisé en collaboration avec Monsieur J. DELABRE (8) pour mettre au point cette méthode, est celui utilisé par FRIESEN et A. CARNOT (5), auquel nous avons apporté plusieurs modifications.

Il consiste en un système desséchant à l'acide sulfurique, une fiole d'attaque d'environ 125cc. portant un entonnoir à robinet et suivie d'un tube d'environ 10 cm de longueur dans lequel est tassé du coton de verre destiné à arrêter les vapeurs d'acide sulfurique, puis de deux tubes en Duroid d'environ 50cc destinés à contenir la solution absorbante, le tout réuni à une trompe.

Schéma de l'appareil



Le tube d'abduction de fluorure de silicium dans la solution de fluorure de potassium, légèrement vaseliné, recourbé et effilé plonge dans du mercure pour éviter l'obstruction par le fluosilicate de potassium et surtout empêcher l'humidification des parties de l'appareil où circule le fluorure de silicium.

Le premier tube absorbant, contient environ 25 cc. d'une solution neutre de fluorure de potassium à 25 %, le second 10 à 15 cc. de la même solution diluée à 20, 25 cc.

La fiole d'attaque est posée sur un carton d'amiante, elle est doublée d'une fiole semblable contenant environ 50 cc. d'acide sulfurique dans lequel plonge un thermomètre.

Cette disposition permet de suivre la température d'attaque.

La prise d'essai ne doit guère dépasser 0,1 gr de fluor. Elle est introduite dans la fiole de 125 cc. avec 2 gr de ferro-silicium finement pulvérisé et quelques morceaux de ce dernier, destinés à faciliter l'agitation, après un desséchage parfait de toutes les parties de l'appareil qui seront en contact avec le fluorure de silicium.

On fait passer pendant environ 1 heure un courant d'air sec à raison de 2 bulles environ par seconde, on introduit, à l'aide de l'entonnoir à robinet 50 cc. d'acide sulfurique concentré et pur et l'on chauffe.

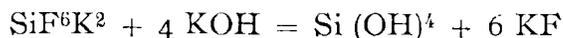
On maintient pendant environ 1 heure une température voisine de 100° qu'on élève finalement vers 130°-140° en ayant soin d'agiter de temps en temps, pour permettre une attaque homogène.

L'opération dure environ 1 heure $\frac{1}{2}$. On transvase dans un bécher en Duroïd la solution contenue dans les deux tubes, en évitant d'y faire passer du mercure; on lave plusieurs fois les tubes avec de l'eau, on ajoute finalement un volume de d'alcool à 95° égal au volume de liquide obtenu et on laisse le précipité se déposer..

On filtre sur creuset de Gooch taré, on lave le précipité sur filtre avec le moins possible d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, puis à l'alcool, on dessèche à 100°-110° jusqu'à poids constant.

Contrôle titrimétrique.

Le contrôle de la pureté du précipité obtenu est effectué d'après la réaction suivante :



en présence de phtaléine du phénol comme indicateur.

Le précipité est dissous dans l'eau bouillante et sa solution titrée à chaud par une liqueur N/10 de potasse ou de soude.

Ce titrage doit être effectué assez lentement surtout vers la fin, car la silice gélatineuse formée au cours du titrage absorbe facilement les produits de la réaction.

Présence de matière organiques

Lorsque la substance fluorée contient des matières organiques, leur réaction sur l'acide sulfurique chaud peut donner naissance à du gaz sulfureux capable d'agir sur le fluorure de potassium et de mettre en liberté de l'acide fluorhydrique.

Si ces matières organiques sont en petites quantités, il suffit d'ajouter l'acide sulfurique d'un peu d'acide chromique qui les oxydera au cours du dosage.

Dans le cas de grande quantité, le meilleur procédé est de soumettre la matière à une calcination à l'air à température très modérée et d'ajouter également à l'acide sulfurique un peu d'acide chromique qui parachèvera l'oxydation.

Présence des chlorures

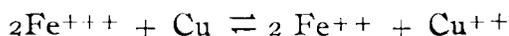
Lorsque la matière fluorée renferme des chlorures, le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit pendant l'attaque sulfurique met en liberté de l'acide fluorhydrique lorsqu'il arrive au contact de la solution de fluorure de potassium. Ces deux acides attaquent le mercure.

Pour éviter cet inconvénient, on fait précéder le tube d'arrêt des vapeurs sulfuriques par un tube contenant de la pierre ponce imbibée de sulfate d'argent.

CHAPITRE II

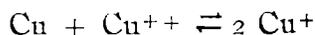
A - METHODE RAPIDE DE REDUCTION DES SELS FERRIQUES EN VUE DU DOSAGE MANGANIMETRIQUE (9)

La réduction des sels ferriques en milieu sulfurique peut être effectuée très rapidement par le cuivre suivant la réaction globale:



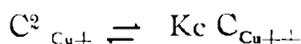
Cette réaction est quantitative si l'on a soin d'éviter la formation, en dehors de la réaction du dosage, d'un excès de sulfate de cuivre.

En effet, FORSTER et SEIDEL (10) et FORSTER et BLANKERBERG (11), ont montré que le cuivre se dissout à chaud dans une solution de sulfate de cuivre avec formation de sel cuivreux suivant la réaction réversible:



qui, dans le cas du dosage envisagé agit sur la liqueur de permanganate faussant d'autant les résultats.

URBAIN et SENECHAL (12) qui ont étudié cette réaction ont montré qu'à la condition d'équilibre:



Kc est voisin à froid de $5 \cdot 10^{-5}$ mais augmente avec la température.

La réduction du Sulfate ferrique se produit vraisemblablement par l'intermédiaire du sulfate cuivreux suivant la réaction:



La faible quantité d'oxyde existant à la surface du cuivre employé suffit à amorcer la réaction.

Les conditions d'équilibre indiquant que le sulfate de cuivre monovalent se forme surtout à chaud et se dissocie par refroidissement, il y a lieu d'effectuer la réaction à chaud et le titrage par le permanganate après refroidissement.

On évitera la formation d'un excès de sulfate de cuivre en utilisant du cuivre non oxydé et en effectuant le dosage en présence d'une quantité d'acide sulfurique aussi faible que possible.

Pratiquement, pour un dosage rapide, voici comment il convient d'opérer.

On remplit un tube à robinet (d'un diamètre de 1,5 à 2 cm et d'une capacité de 40 à 60 cm³) de tournure de cuivre pur.

Cette tournure est décapée par l'acide sulfurique à 0,5 % qu'on laisse en contact en dehors de l'utilisation du cuivre.

La solution de sel ferrique contenant au plus 3 % d'acide sulfurique est chauffée vers 70-80° et versée sur le cuivre avec lequel on la laisse en contact pendant 5 minutes pour les teneurs en fer inférieures à 200 milligrammes. On fait alors écouler la solution ferreuse refroidie dans un erlenmeyer contenant un peu d'eau et une pincée de bicarbonate de soude pour créer une atmosphère de gaz carbonique; on lave deux ou trois fois le cuivre avec de l'eau et on procède au titrage. On peut également recevoir la solution ferreuse directement dans un excès connu de liqueur titrée de permanganate légèrement sulfurique et effectuer un titrage en retour.

B - DOSAGE DE LA SILICE EN PRESENCE DE FLUOR

Le dosage de la silice dans les produits fluorés et en particulier dans les phosphates naturels, ne peut être effectué par la méthode habituelle d'insolubilisation en milieu acide.

La présence du fluor provoque en effet un départ de silice à l'état de fluorure de silicium.

A. CARNOT (13) emploie la méthode classique et ajoute au résultat une quantité de silice correspondant à la teneur en fluor. Ce mode opératoire exige le dosage préalable du fluor, et ne donne en général que des résultats approximatifs.

A la suite d'un travail de TRAVERS (14), nous avons mis au point une méthode précise de dosage basée sur le principe suivant:

La silice est transformée en silicate alcalin par fusion en creuset d'argent avec de la potasse caustique. Dans la solution aqueuse du produit obtenu rendue légèrement chlorhydrique, on ajoute du fluorure de potassium et 15 à 20 % de chlorure de potassium: on obtient une solution qui contient tous les éléments pour former le fluosilicate de potassium et dans laquelle ce dernier est insoluble. Après filtration et pesée, la pureté du précipité est contrôlée par titrimétrie.

A titre d'exemple, voici le mode opératoire du dosage de la silice dans une solution de monocalcique renfermant une très petite quantité de fluor et dans un phosphate naturel riche en fluor.

DOSAGE DE LA SILICE DANS LE PHOSPHATE MONOCALCIQUE FLUORE.

Dans un b cher paraffiné, on introduit 100 à 300 cc. de phosphate monocalcique dont on amène l'acidité de 1,3 à 1,5 HCl %. On ajoute environ 1 gr de fluorure de potassium puis du chlorure de potassium de façon que la solution en contienne de 15 à 20 %. On mélange, on laisse décanter 3 heures environ puis on filtre sur entonnoir paraffiné. On lave le précipité deux ou trois fois avec de l'alcool à 50 %. Le filtre bien égoutté est introduit dans un b cher avec environ 100 cc d'eau.

On fait bouillir, on filtre bouillant, puis on lave à l'eau bouillante. Le filtrat est additionné d'une égale quantité d'alcool à 95 . Après mélange et repos d'environ trois heures, on filtre SiF_6K^2 sur creuset de Gooch taré. On lave à l'alcool, sèche et pèse.

La pureté du précipité est vérifiée par titrimétrie.

La précipitation de SiF_6K^2 au sein d'une solution concentrée de KCl au lieu d'alcool a pour but d'éviter une précipitation trop abondante de CaF_2 et de phosphate monocalcique.

L'acidité de 1,3 à 1,5 HCl % donne une quantité suffisante de HF pour l'attaque de SiO_2 et cependant assez faible pour ne pas décomposer SiF_6K_2 dans les conditions de l'expérience.

La double précipitation à l'avantage d'éliminer la petite quantité de CaF_2 restée insoluble et de libérer la faible quantité d'acide absorbée par le précipité difficile à laver complètement.

DOSAGE DE LA SILICE DANS LES PHOS- PHATES FLUORES.

Un à deux grammes de phosphate finement porphyrisés sont attaqués à froid par 50 à 75 cc. d'HCl à 10 % dans une capsule de platine. On filtre sur filtre sans cendres sur entonnoir et dans un bécber paraffiné.

Le filtre et son contenu (quartz principalement) sont soumis à une fusion à la potasse (5 à 6 gr) jusqu'à destruction complète du filtre, c'est-à-dire fusion tranquille. On reprend à froid par l'eau et on transvase le liquide refroidi dans un bécber paraffiné. on lave le creuset de façon à avoir finalement environ 100 cc. de liquide.

On filtre sur entonnoir paraffiné et on recueille le liquide dans le premier filtrat refroidi pour éviter dans cette neutralisation partielle la fusion de la paraffine. On amène l'acidité de 1,3 à 1,5 HCl %, on ajoute environ 1 gr de KF et KCl pour avoir une concentration de 15 à 20 %. On mélange, on laisse déposer environ 3 heures et on continue le dosage comme celui de SiO_2 dans le monocalcique.

II REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Dosage du fluor.

- 1 - K. DANIEL - Z. f. Anorg. Chem. 38 p. 257
1904.
- 2 - REYNOLDS et JACOB - Ind. Eng. Chem.
(An. Ed.) p. 371 - 373 - 1931.
- 3 - M. P. DRAWE - Z. f. Ang. Chem. p. 1371
1912
- 4 - BAYLE et AMY - C.R. 188 p. 792. 1929
- 5 - Ad. CARNOT - Anal. des subst. Min. 2p. 394
- 6 - A. CARNOT C. R. 114 - 750 - 1892.
- 7 - BURCK. J. Am. Chem. Soc. 23. 825 - 1901.
- 8 - H. HERLEMONT et J. DELABRE - C. R.
p. 1502 - 1933.
Congrès de Ch. Ind. 1933 p. 233.

Dosage du fer.

- 9 - J. DELABRE et H. HERLEMONT - Bull.
Sté Chim. (5) 1 p. 1459 - 1934.
- 10 - FORSTER et SEIDEL 2 Anorg. Chem.
14. 116 - 1897.
- 11 - FORSTER et BLANKERBERG - Ber. 39
4429. 1906.
- 12 - URBAIN et SENECHAL - Introd. à la Ch.
des Complexes Paris 1913.

Dosage de la silice.

- 13 - A. CARNOT. Analyse des Subst. min. 2 p.
546
- 14 - TRAVERS - C. R. p. 173 - 836 - 1921.

CHAPITRE III

A - QUELQUES APPLICATIONS DES NOU- VELLES METHODES DE DOSAGE.

Voici des résultats comparatifs obtenus sur divers produits fluorés, en utilisant, pour la méthode classique, un mélange de quartz et de silice calcinée, et, pour l'essai au ferro-silicium, un produit commercial à 75 % de silicium, le mode opératoire étant le même dans les deux cas.

Produits analysés	Méthode classique % de F	Méthode ferro- silicium % de F	Ecart entre les méthodes % de F
Fluorure de Ca pur (48, 67 % F)	43, 41	48, 62	10, 7
Apatite naturelle	2, 87	3, 24	11, 42
Cryolithe	44, 73	51, 30	12, 80
Phosphate naturel (Maroc)	4, 15	4, 54	8, 59
Phosphate naturel (Kosseir)	3, 47	3, 93	11, 70
Phosphate naturel (Constantine) .	3, 75	3, 92	5, 4
Phosphate naturel (Gafsa)	3, 47	3, 60	3, 61
Phosphate bicalcique	0, 54	0, 58	6, 90

A la suite de nombreux travaux qui ont été effectués sur les phosphates naturels en vue d'établir la constitution et l'origine, il nous a semblé intéressant de reprendre l'analyse d'un certain nombre d'entre eux, pour préciser en particulier le rapport existant entre l'acide phosphorique et le fluor..

L'analyse d'un très grand nombre d'échantillons de phosphates naturels provenant des régions mondiales les plus différentes, ont montré en effet que le fluor est un constituant caractéristique de ces cosps.

Il a été établi, d'autre part, par des mesures physiques et chimiques que la neutralisation complète de l'acide phosphorique par la chaux, par exemple, donnait, en général, des corps ayant une constitution apatitique.

Cette neutralisation faite en présence du fluor donne un corps de formule:



qui est la formule même de l'apatite naturelle.

Le rapport entre P^2O^5 et F donne dans ce cas:

$$3 \ P^2O^5 / 2F = 11,21$$

Voici la teneur en P^2O^5 et F des principaux phosphates provenant des gisements mondiaux les plus différents:

	F%	P ² O ⁵ %	$\frac{P^2O^5}{F}$
Algérie			
Constantine	3, 92	28, 11	7, 17
Dyr	3, 34	23, 40	7, 03
Tebessa	3, 45	26, 13	7, 57
M'Zaita	3, 64	28, 61	7, 86
Tunisie			
Gafsa riche	3, 60	28, 94	8, 04
Gafsa pauvre	3, 50	27, 09	7, 74
M' Dilla	3, 70	28, 57	7, 72
Maroc			
Boujniba	4, 56	33, 76	7, 40
Kourigha	4, 45	32, 20	7, 24
Egypte			
Kosseir	3, 93	31, 91	8, 12
Amérique			
Florida Land Pebble...	3, 92	31, 90	8, 39
Tennessee blue rock...	3, 60	30, 72	8, 53
Russie			
Kola	3, 26	39, 37	12, 07
Apatite naturelle	3, 25	40, 64	12, 50

Parmi toutes ces analyses, seul, le phosphate russe a un rapport P²O⁵/F très voisin de celui de l'apatite naturelle.

Tous les autres phosphates contiennent une plus grande quantité de fluor par rapport à P^2O^5 .

Malgré la valeur assez régulière des rapports P^2O^5/F qui font correspondre la constitution de ces phosphates à la formule $(P^2O^5 \ 3 \ CaO) \ 2CaF^2$ pour laquelle le rapport $P^2O^5/F = 7,47$, les recherches effectuées sur les phosphates par de nombreux auteurs tendent à démontrer l'existence, à côté de la fluo-apatite, $(P^2O^5 \ 3CaO) \ 3CaF^2$, de CaF^2 libre ou tout au moins séparé de la fluo-apatite.

Nous montrerons plus loin, dans une étude de l'action de la vapeur d'eau à haute température sur le phosphate de Kola, l'existence simultanée de ces deux corps

La constance de ce rapport s'expliquerait plutôt par des considérations géologiques dont l'étude qui suit nous fournira quelques éléments.

Il est utile de rappeler à ce sujet qu'un certain nombre de phosphates de gisements secondaires contiennent une quantité de Fluor très inférieure à la formule apatitique, comme ceux des Antilles par exemple; le phosphate de l'île de Curaçao n'en contient que 0,69 % $P^2O^5/F = 56,5$; d'autres, comme ceux de Dalmatie n'en contiennent que des traces.

B - VARIATION DU FLUOR AU COURS DE LA FOSSILISATION DES OS.

A la suite des travaux de ADLER, KLEIN et LINDSAY (1), complétés par BEHRMAN et GUSTAFSON (2), sur l'élimination du fluor des eaux par l'emploi du phosphate tricalcique spécialement préparé, il nous a semblé intéressant d'étudier les modifications que subissent les ossements divers au cours de la fossilisation et en particulier en ce qui concerne la teneur en fluor, et de rechercher si ces modifications ne seraient pas de nature à aiguiller les recherches sur l'origine des phosphates naturels de formes apatitique.

Une partie du matériel expérimental a été mis à notre disposition par M. ANTHONY, Professeur au Muséum et par M. DUTERTRE, Chargé du cours de Géologie Générale à la Faculté des Sciences de Lille. C'est pour nous un agréable devoir de les remercier de leur extrême obligeance.

Technique opératoire.

Les échantillons pulvérisés sont soumis à une calcination modérée pour détruire les matières organiques, puis homogénéisés.

Le fluor et la silice sont dosés par les méthodes antérieurement décrites.,

L'acide phosphorique et la chaux sont dosés par la méthode classique après élimination du fluor par attaques chlorhydriques successives.

P^2O^5 est dosé à l'état de $P^2O^7 Mg^2$

CaO est dosé à l'état de CaO en passant par l'oxalate en milieu très légèrement acétique.

Resultats obtenus.

Voici les résultats obtenus, classés par périodes géologiques, en allant de la plus ancienne à la période actuelle.

Voir tableau page suivante.

Période	Nature	Provenance	P ² O ⁵ %	CaO %	CaO / P ² O ⁵	F %	P ² O ⁵ / F	SiO ² %
Tertiaire (Éocène)	Dents de squalé	Maroc	35, 49	52, 50	1, 47	4, 32	8, 22	0, 43
	Dents de Lamniens	CASSEL	36, 64	51, 76	1, 41	3, 368	10, 88	0, 44
	Chameau ? (tissu spongieux) — id — (tissu compact) Petit bœuf	St Cloud — id — — id —	26, 83 36, 49 36, 87	41, 30 51, 48 54, 00	1, 53 1, 41 1, 46	0, 47 0, 298 0, 58		18, 83 0, 24 0, 21
Actuelle	Chameau	Bactriane (1800)	39, 56	52, 32	1, 32	0, 30		0, 04
	Dents de Morue	os frais	41, 50	51, 30	1, 23	0, 82		0, 12
	Morue	— id —	42, 06	52, 20	1, 24	0, 775		0, 09
	Lotte	— id —	41, 70	48, 40	1, 16	0, 49		0, 11
	Bœuf	— id —	40, 24	55, 78	1, 38	0, 05		0, 03
	Mouton	— id —	39, 77	52, 40	1, 32	0, 07		0, 03

Rapports théoriques. — Fluor-apatite (P²O⁵ 3CaO)³ CaF² P²O⁵/F = 11,21

Oxyapatite (P²O⁵ 3CaO)³ CaO CaO/P²O⁵ = 1, 31

Discussion.

On remarque à la lecture de ce tableau :

1° — L'accroissement de la teneur en fluor avec la fossilisation pour des ossements de même nature.

Remarque faite par A. CARNOT (3) qui indique que seuls, les os des périodes primaires et secondaires seraient « saturés » en fluor

Nos déterminations confirment celles de BAYLE, AMY et RONDEAU du NOYER (4) dans un travail récent sur « Essai de détermination de l'âge des os en cours de fossilisation ». Nous y relevons parmi de nombreuses analyses les écarts maxima entre des os frais et des os de la période la plus avancée de l'époque néolithique: 0, 27 % de F et 0, 998 %, avec cependant certaines divergences entre les teneurs en Fluor des os d'une même époque. La nature du terrain joue certainement un rôle essentiel à cet égard.

2° — L'augmentation du rapport $\text{CaO}/\text{P}^2\text{O}^5$ avec la fossilisation, indiquant un accroissement de la teneur en carbonate de calcium, confirme également le travail des auteurs précités.

3° — La différence de teneur en fluor pour la période actuelle entre les ossements de mammifères et ceux de poissons est environ 10 fois plus forte que ces derniers.

Sans vouloir apporter des arguments définitifs quant à l'origine des phosphates, ce travail n'étant qu'un prélude à cette étude, d'ailleurs très vaste et déjà très discutée, il est à remarquer que les géologues ont depuis longtemps reconnu que bon nombre de gisements de phosphates des assises sédimentaires avaient dû se former sur le fonds des mers des temps anciens.

En effet, à la suite de la célèbre expédition du «Challenger», Sir JOHN MURRAY (5) en construisant en 1898 sa carte des variations annuelles de la température des eaux de surface des océans, remarqua que des concrétions phosphatées furent draguées dans tous les points de la carte où l'on observe de grands écarts de température de l'eau superficielle qui amènent une grande destruction d'animaux.

Les nombreux restes d'animaux qui accompagnent un grand nombre de phosphates naturels, consistant en dents de poissons, de squales, os tympaniques de cétacés etc., sont déjà une justification importante de cette manière de voir.

Les analyses du tableau qui précède indiquent comme teneur en fluor des os actuels de poissons de 0,42 à 0,82 %, pourcentages très éloignés de ceux des phosphates naturels qui sont compris entre 3,26 et 4,56 %, et, pour lesquels, M. MICHOLAS, dans une thèse sur leur constitution (6) a fait nettement ressortir leur forme apatitique de formule : $(P^2O^5_3CaO)^3 CaF^2$ dont la teneur théorique en fluor est de 3,76 %. Par contre, la fixation lente du fluor que nous avons cons-

tatée nous amène précisément à cette forme apatitique avec l'analyse des dents de Lamniens de la période tertiaire (Éocène) dont la teneur en fluor est de 3,368 %, et dépasse même ce chiffre dans les dents de squalé avec 4,32 % de fluor.

Cette observation vient à l'appui de la thèse de l'origine marine. Rappelons cependant les diverses interprétations qui ont été données sur l'origine des phosphates et donc nous trouvons un résumé dans un mémoire de J. J. H. TEALL (7). Certains auteurs, et en particulier LASNE (8), pensent que le phosphate est amené en solution dans la mer par les grands fleuves et qu'il provient d'une dissolution de l'apatite, cette apatite se déposant à la faveur du départ de l'anhydride carbonique. Il base cette hypothèse sur le fait de la localisation du phosphate en amas puissants à l'époque Sénonienne qui contraste avec la dissémination caractéristique des époques antérieures.

RENARD et CORNET (9) puis CAYEUX (10) voient la source des phosphates dans les organismes marins. Ce dernier, dans l'étude des gisements de phosphates du bassin de Paris, arrive à cette conclusion que: tous les gisements de Crétacé supérieur ont pris naissance aux périodes de grandes ruptures d'équilibre de la mer.

Enfin, de MERCEY (8) admet une action éruptive locale pour expliquer la formation des craies phosphatées, mais LASNE (8) fait remarquer à ce sujet qu'on ne trouve pas trace de phosphates dans les roches calcaires sous-jacentes aux assises phosphatées.

Les diverses interprétations qui précèdent n'ont de valeur qu'en ce qui concerne le phosphate de chaux et son évolution jusqu'à la forme apatitique que nous avons signalée. Il y a lieu de remarquer en effet que la majorité des phosphates naturels renferment une quantité de fluor très supérieure à cette constitution: 4,56 % pour le phosphate Marocain avec un rapport de P^2O^5/F de 7,40 au lieu de 3,76 % F avec un rapport P^2O^5/F de 11,21 pour la formule de l'apatite et on ne voit pas très bien, en dehors de la formation de cette forme apatitique, quel a pu être le centre d'attraction du fluor, susceptible d'en fixer une quantité aussi importante.

Les éruptions volcaniques, conséquences des nombreux bouleversements de l'écorce terrestre sont probablement à l'origine de cet excès du métalloïde. Le MAROC, par exemple, qui contient de nombreux et importants gisements de phosphates dont le rapport P^2O^5/F est de 7,40 comme nous venons de le voir, a été le théâtre, au début de l'ère secondaire, de nombreuses éruptions et il est connu que les déjections volcaniques sont riches en fluor. A. GAUTIER et CLAUSMANN (11) dans un travail sur le dosage de cet élément dans les eaux minérales ont confirmé ce fait en démontrant que les eaux les plus riches en fluor étaient celles d'origine éruptive.

Le processus de la fixation de l'excès de fluor pourrait alors s'expliquer par les mouvements des eaux.

Nous pensons donc que l'étude sur la formation des phosphates doit viser deux origines, l'une marine pour l'acide phosphorique et une partie du calcium, l'autre intérieure en ce qui concerne la plus grande partie du fluor.

C - ACTION DE LA VAPEUR D'EAU A
HAUTE TEMPERATURE SUR LE PHOS-
PHATE DE KOLA. (phosphate russe)

JACOB, REYNOLDS et RADER (12) puis JACOB, REYNOLDS et MARSHALL (13) ont étudié l'action de la vapeur d'eau à haute température en présence de Silice sur de nombreux phosphates d'origine américaine en vue de détruire la forme apatitique, de volatiliser le fluor pour les rendre assimilables par les plantes.

Le rapport P^2O^5/F de ces phosphates étant voisin de 8,5, il était intéressant de répéter l'opération sur le phosphate de KOLA d'origine Russe dont le rapport $P^2O^5/F = 12,07$ est très voisin de celui de l'apatite naturelle égal à 12, 5 et du rapport théorique de la formule $(P^2O^5 \ 3 \ CaO)^3 \ CaF^2$ égal à 11, 21.

Mode opératoire — Nous avons utilisé pour ces essais un four semblable à celui dont les auteurs précités se sont servis (Fig. 1). Ce four est composé de deux systèmes chauffants, le premier C, destiné à porter le courant d'air chargé de vapeur d'eau aux environs de 900°, comporte un enroulement de nichrome, le second E, destiné au chaut-

fage de la matière, comporte un enroulement périphérique de nichrome B sur alundun et un enroulement central de molybdène A, permettant d'élever et de maintenir la température à environ 1.400° , température à laquelle le phosphate n'est pas encore fritté. Un tube de Silice laboratoire D traverse les deux fours.

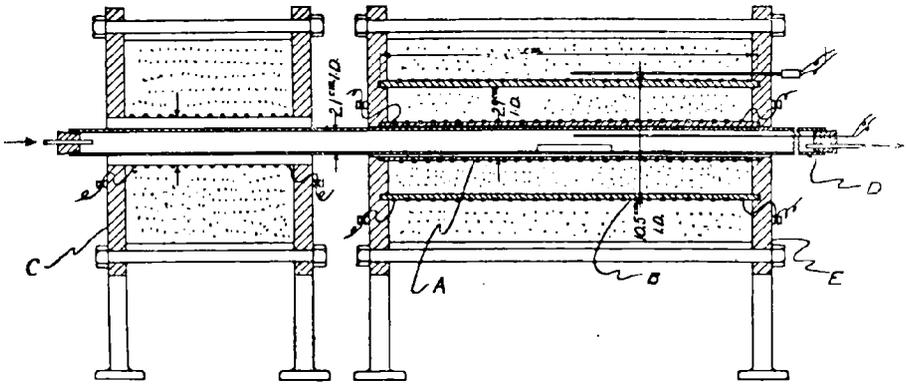


FIGURE 1.

Le phosphate soumis aux essais est préalablement rendu poreux de la façon suivante:

Le produit est passé humide au broyeur à billes de BOREL après avoir été additionné de SiO_2 , de façon, à ce qu'il en contienne environ 4 %, puis de 0,5 % de dextrine, et de 0,5 % de carbonate d'ammoniaque. La bouillie obtenue est mise sous la forme de granulés, desséchés et calcinés à basse température.

La dextrine est destinée à faciliter la granulation et le carbonate d'ammoniaque à produire, par sa volatilisation préalable, la porosité nécessaire à une action efficace de la vapeur d'eau.

Le produit poreux est introduit dans le four où il est maintenu vers 1400° dans un courant d'air humide; il y est laissé des temps variant de 5 minutes à 1 heure et demie.

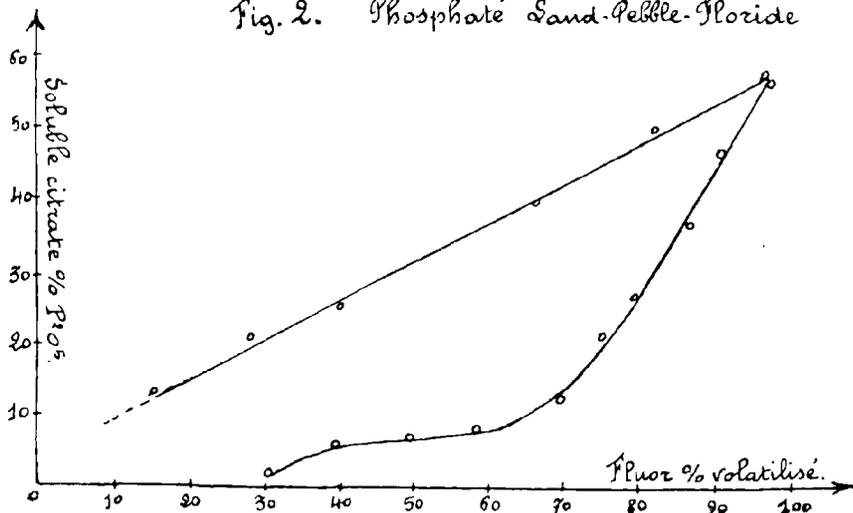
Après chaque opération de chauffage, le phosphate subit une trempe à l'air et on détermine chaque fois sur le produit broyé, sa teneur en fluor et sa solubilité dans le citrate d'ammoniaque.

A chacune de ces opérations, le produit est à nouveau additionné de dextrine et de carbonate d'ammoniaque, puis granulé de façon à renouveler les surfaces de réaction.

Résultats obtenus — Les résultats obtenus sur un phosphate américain Pebble Land Florida permettent de tracer la courbe suivante (fig. 2) dans laquelle la solubilité maxima de 54 % dans le citrate d'ammoniaque correspond à la solubilité du tricalcique trempé.

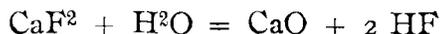
Courbe page suivante.

Fig. 2. Phosphate Sand-Pebble-Floride

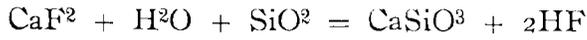


Si on ne considère que la teneur en fluor correspondant à P²O⁵ pour former l'apatite, on obtient une montée régulière de la courbe de solubilité citrate en fonction de la volatilisation du fluor. Par contre, si l'on considère le fluor total (apatite + CaF² libre), la courbe a son point de départ déporté vers la droite et comporte un ralentissement dans la montée dû à une décomposition plus accentuée du CaF² libre, décomposition sans influence sur la solubilité citrate.

FREMY (14) a indiqué en effet que l'action de la vapeur d'eau au rouge vif décompose le fluorure de calcium d'après la réaction :



D'après TREADWELL et HALL (15), la décomposition par la vapeur d'eau à haute température serait favorisée par la présence de la silice suivant les réactions:



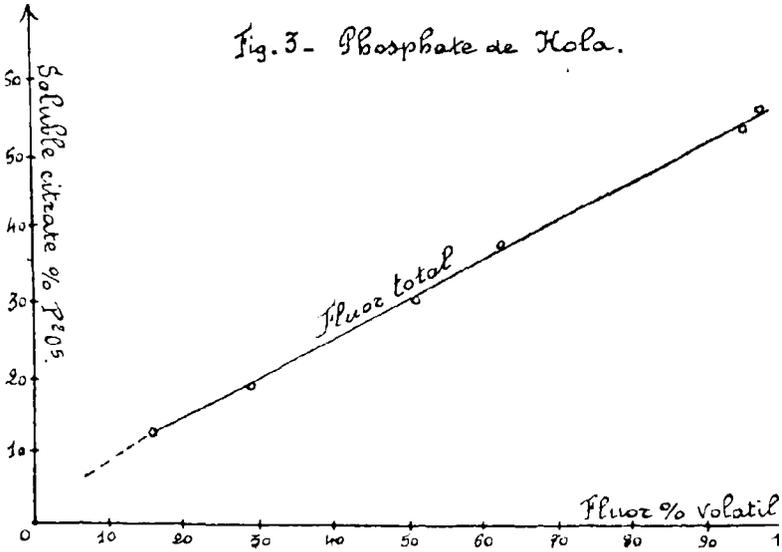
Nous avons constaté la décomposition rapide à 1400° du fluorure de calcium pur dans ces conditions.

Dans l'étude du phosphate de KOLA, les différents essais effectués nous ont donné les résultats suivants :

Temps de chauffage	Solubilité citrate % de P ² O ⁵	Fluor volatilisé . %
5 min.	12 %	15 %
10	19	29
20	30	51
30	36	63
60	53	96
90	55	98

résultats interprétés par la courbe suivante:

Courbe page suivante.



On constate une montée régulière de la courbe (fig. 3) donnant une solubilité citrate proportionnelle à la quantité de fluor volatilisé. Résultats auxquels on pouvait s'attendre, l'analyse du KO-LA indiquant une fluo-apatite relativement pure.

Cette étude démontre en outre l'existence simultanée, signalée précédemment, de deux corps distincts en fonction de la teneur totale en fluor: la fluoapatite (démontrée d'autre part) et vraisemblablement du CaF^2 libre.

D - ANALYSE DE PHOSPHATES NATURELS (autres que ceux de Calcium)

En dehors de l'analyse des phosphates de Calcium naturels, il était intéressant de vérifier la présence du fluor dans d'autres phosphates naturels, ceux de fer et de plomb par exemple, et quel était dans ce cas la valeur du rapport P^2O^5/F .

L'analyse des deux phosphates de fer nous a donnée :

Vivianite de Fernando

FeO	15,77 %
Fe ² O ³	27,96
P ² O ⁵	27,28
F	0,74
H ² O	27,20
Insoluble	0,91
Solubilité citrate	100 %

Triplite de Limoges

Fe ² O ³	36,56 %
MnO	21,69
P ² O ⁵	31,67
F	7,5
CaO	1,65
Insoluble	0,89
Soluble citrate	2,7 du P ² O ⁵ total

Le premier est un phosphate ferreux partiellement oxydé, dont la teneur en fluor est nettement déficitaire par rapport aux rapports précédemment étudiés.

Par contre, le second échantillon contient une quantité assez considérable de F qui donne comme rapport:

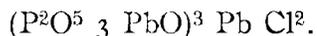
$$P^2O^5/F = 4.22.$$

L'analyse d'un échantillon de phosphate de plomb ne révèle pas la présence de fluor.

Pyromorphite de Saône et Loire.

P ² O ⁵	15,3 %
Cl	2,4
Pb (en PbO)	81
F	néant

Cette analyse révèle un chlorophosphate de plomb de formule chloroapatitique:



dont le le rapport $P^2O^5/Cl = 6,2$

alors que le rapport théorique est égal à 6.

Corps obtenu par M. M. JOLIBOIS et G. CHAUDRON (16) par action du chlorure de plomb sur le phosphate naturel de calcium.

III - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - ADLER, KLEIN et LINDSAY - Ind. Eng. Chem Ind. Ed. p. 163 - 5 - 1938.
- 2 - BEHRMAN et GUSTAFSON - Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. p. 1011 - 13 - 1938
- 3 - A. CARNOT. An. des Mines (9) 3 p. 155 - 195 - 1893.
- 4 - BAYLE, AMY et RONDEAU du NOYER Bull. Soc. Chim. T. 6 p. 1011 - 1939.
- 5 - MURRAY - Géographical journal Ang. p. 113 - 1898.
- 6 - MICKOLAS - Thèse Lille 1939.
- 7 - J. J. H. TEALL - Natural History of phosphatic deposits.
- 8 - LASNE - Bull. Soc. Géol. de France T. XX p. 211 et 218 - 1892.
- 9 - RENARD et CORNET - Bull. Ac. Roy. Belgique T. 21 p. 126 - 1891.
- 10 - L. CAYEUX - Contribution à l'étude des terrains sédimentaires. Lille 1897 - et Bull. Soc. Géolog. 4e S. p. 752 - 1905.
- 11 - A. GAUTIER et CLAUSMANN - C. R. 8 juin 1914.
- 12 - JACOB, REYNOLDS et RADER - Ind. Eng. Chem. T. 26 p. 406 - 1934.
- 13 - JACOB, REYNOLDS et MARSCHALL - Bureau of Chem. and Soils - 1935.

- 14 - FREMY - Annal. Chim. Phys. (3) - 47 -
5 et 17 - 1856.
- 15 - TREADWELL, et HALL - Anal. Chem.
4 th. Eng. Ed. Vol. 1 p. 50. Wiley 1916.
- 16 - P. JOLIBOIS et G. CHAUDRON - C. R.
T. 192. p. 1650 - 1931.

CONCLUSIONS

A — Nous avons au début du premier chapitre fait ressortir le nombre considérable de méthodes visant au même but et montré l'imprécision des résultats obtenus jusqu'ici dans le dosage du fluor.

Après avoir fait un choix judicieux parmi ces différentes méthodes et adopté celles qui utilisent la formation du fluorure de silicium, nous avons déterminé les causes d'erreurs attachées à ce groupe de méthodes et démontré que l'hypothèse de K. DANIEL, qui semblait admise depuis 1910 sur la formation, comme origine des erreurs, de SiOF^2 , était inexacte.

Partant de ces données nouvelles, nous avons imaginé un nouveau mode de traitement des produits fluorés et mis au point une méthode rigoureuse de dosage de l'élément fluor.

B — Le fluor se trouvant dans un grand nombre de produits naturels, il importait de modifier le dosage de la silice dans ces produits. Nous avons appliqué à des cas particuliers la méthode préconisée par TRAVERS.

Le dosage volumétrique du fer à l'état ferrique et en petite quantités a fait l'objet d'une mise au point qui permet son dosage précis et rapide.

C — Appliquant ces méthodes à l'analyse de produits fluorés :

1° — Nous avons déterminé la teneur exacte en fluor d'un certain nombre de phosphates naturels qui font actuellement l'objet de fabrications industrielles importantes.

2° — Dans l'étude de la teneur en fluor des os en cours de fossilisation, nous croyons avoir apporté une contribution à la recherche sur l'origine des phosphates.

3° — Par action de la vapeur d'eau à haute température sur le phosphate de Kola (Russie) en vue de rendre son acide phosphorique assimilable par les plantes, nous avons montré l'accroissement de la solubilité dans le citrate de ce phosphate en fonction de la volatilisation du fluor et, par comparaison avec une étude faite sur un certain nombre d'autres phosphates, nous avons confirmé la présence simultanée dans la majorité des phosphates naturels de fluoapatite et de fluorure de Calcium libre.

D — Nous avons enfin amorcé l'étude des phosphates naturels autres que ceux de Calcium en mentionnant quelques résultats d'analyses.



SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA
FACULTÉ

ELECTROANALYSE PAR LA MÉTHODE
DES POTENTIELS CONTROLÉS.
POLAROGRAPHIE

Vu et approuvé:

LILLE, le 8 juillet 1939

Le doyen de la Faculté des Sciences:

A. MAIGE

Vu et permis d'imprimer:

LILLE, le 11 Juillet 1939.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

Le Doyen délégué

A. DUEZ

IMP. A. DURANT
43, RUE D'ARTOIS, 43
LILLE
— 1940 —