

# THESES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention ; SCIENCES

PAR

**JEAN DELABRE**

Licencié ès Sciences - Ingénieur I. C. L.

**1<sup>ère</sup> THÈSE** - Contribution à l'étude de la solubilité dans le citrate d'ammonium de quelques phosphates de chaux.

**2<sup>ème</sup> THÈSE** - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 29 Mars 1941 devant la commission d'examen.

JURY

MM. CHAUDRON

Président

ROUELLE

LEFEBVRE

Examineurs

DECARRIÈRE

IMP. A. DURANT

43, RUE D'ARTOIS, 43

LILLE

— 1941 —





**THESES**  
PRÉSENTÉES  
**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE LILLE**  
POUR OBTENIR  
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

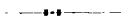
PAR

**JEAN DELABRE**

Licencié ès Sciences - Ingénieur I. C. L.



- 1<sup>ère</sup> THÈSE** - Contribution à l'étude de la solubilité dans le citrate d'ammonium de quelques phosphates de chaux.
- 2<sup>ème</sup> THÈSE** - Propositions données par la Faculté.



Soutenues le 9 Mars 1941 devant la commission d'examen.

JURY	}	MM. CHAUDRON	}	Président
		ROUELLE		Examineurs
		LEFEBVRE		
		DECARRIÈRE		



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

— 1941 —

**MM.**

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

**Professeurs honoraires**

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

**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
LEFFEBVRE.....	Chimie appliquée et Chimie de la Houille
HOCQUETTE.....	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 MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FEMME ET A MES FILLES

A MON FRÈRE

AUX MIENS





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

*Hommages respectueux et reconnaissants*



CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DE LA SOLUBILITE DANS  
LE CITRATE D'AMMONIUM  
DE QUELQUES PHOSPHATES  
DE CHAUX

---



## INTRODUCTION

---

On sait que la détermination de la valeur d'un engrais phosphaté se fait, en France, en dosant l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

Il était important de déterminer le sens que l'on doit attribuer à cette solubilité dans les conditions imposées par la méthode officielle.

Dans le cas du phosphate bicalcique on peut se demander si la solubilité dépend soit de l'état physique qui modifie la vitesse d'attaque - et dans ce cas un phosphate considéré comme peu soluble peut être tout simplement un corps lentement soluble - soit de la présence dans le phosphate d'un constituant rigoureusement insoluble qu'il était important de déterminer.

Au cours de notre travail sur le phosphate bicalcique nous avons eu l'occasion d'étudier ces deux cas.

D'une part nous avons montré que la solubilisation du phosphate bicalcique anhydre par le citrate d'ammoniaque était une réaction lente. D'autre part nous avons démontré la présence dans le phosphate bicalcique fluoré d'un composé insoluble dans le citrate d'ammoniaque, la fluo apatite.

Elargissant nos recherches nous avons montré qu'il était possible d'empêcher la formation de fluo apatite par addition d'oxyde de fer ou d'aluminium et dans ces conditions de rendre le phosphate fluoré complètement soluble dans le citrate.

Dans l'exposé de notre travail nous avons adopté le plan suivant :

Chapitre I - Méthodes d'analyses employées

Chapitre II - Solubilité dans le citrate d'ammoniaque du phosphate bicalcique anhydre.

Chapitre III - Influence du fluor sur la solubilité dans le citrate d'ammoniaque du phosphate bicalcique.

Nous prions Monsieur Chaudron Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lille, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Directeur du Laboratoire Central de Traitements Chimiques de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique de bien vouloir recevoir nos sincères remerciements et l'expression de notre vive reconnaissance pour nous avoir proposé cette étude et pour nous avoir dirigé et conseillé au cours de ce travail.

Nous avons été aidé dans notre tâche par Monsieur Herlemont Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille avec qui nous avons bien souvent collaboré. Son expérience nous a permis de mener à bien les nombreux problèmes analytiques qui se sont posés, aussi tenons nous à le remercier bien vivement.

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

Monsieur Jolibois, Professeur à l'École Supérieure des Mines et Monsieur Massenet, Directeur de la Société d'Étude pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais chimiques et de la Société Potasse et Engrais chimiques, se sont beaucoup intéressés à nos recherches. Nous nous permettons ici de leur exprimer notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il nous ont toujours témoigné.

---





## CHAPITRE I

### MÉTHODES D'ANALYSES EMPLOYÉES

---

— *Mesure de la solubilité des phosphates de chaux dans le citrate d'ammoniaque.*

— Choix de la méthode.

La détermination de la valeur des engrais phosphatés se fait en dosant l'acide phosphorique soluble soit dans l'acide citrique dans le cas des scories de déphosphoration, soit dans le citrate d'ammoniaque dans le cas le plus fréquent et qui est celui qui nous occupera particulièrement dans ce travail.

L'acide citrique peut donner trois sels avec l'ammoniaque : le citrate monoammonique, le citrate biammonique, le citrate triammonique.

Ces trois sels sont des solvants des phosphates de chaux. Les compositions de ces liqueurs varient dans chaque pays depuis le citrate d'ammoniaque acide jusqu'au citrate d'ammoniaque alcalin en passant par le citrate neutre. Chaque pays a fixé dans des méthodes officielles le mode de préparation et la composition de ces liqueurs. Les caractéristiques d'emploi présentent des divergences très nettes affectant les facteurs suivants :

- a) Rapport de dilution:  $\frac{\text{volume du solvant (en cm}^3\text{)}}{\text{poids du phosphate (en gr)}}$   
variant de 40 à 200
- b) La température: variant depuis la température ordinaire jusqu'à 65°
- c) La durée du contact: variant de 1 à 24 heures.
- d) L'agitation: permanente, intermittente ou nulle.
- e) La finesse du phosphate.
- f) Enfin, comme nous venons de le dire la composition du citrate.

Cela explique les résultats parfois contradictoires résultants des travaux effectués avec ces méthodes d'ailleurs très conventionnelles.

Pour effectuer notre travail, nous avons choisi la méthode officielle française qui emploie le citrate d'ammoniaque alcalin. Ce choix n'est pas arbitraire. GRAIRE (1) considérant que l'on peut classer les engrais phosphatés en trois groupes distincts:

- 1°) engrais rapidement assimilables,
- 2°) engrais lentement assimilables,
- 3°) engrais assimilables à de très longs délais.

a montré que cette méthode est celle qui permet d'effectuer le mieux ce classement.

*Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le  
citrate d'ammoniaque*

(Méthode Officielle française) (2)

1° — Réactifs.

a) *Citrate d'ammoniaque.*

400 grammes d'acide citrique cristallisé sont dissous dans une capsule, à froid, par une quantité suffisante d'ammoniaque de densité 0,92. On complète au volume de 1 litre avec de l'ammoniaque.

Ce mode de préparation donne un citrate triammonique alcalin, renfermant environ 55 à 58 grammes d'ammoniaque libre par litre.

b) *Réactif magnésien.*

Le réactif magnésien se prépare en dissolvant 150 grammes de chlorure de magnésium cristallisé et 150 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans une quantité d'eau suffisante pour faire le volume d'un litre. — 10 cm<sup>3</sup> de cette liqueur précipitent 50 centigrammes d'acide phosphorique.

2° — Méthode

0 gr. 750 de phosphate précipité sont déposés dans un mortier en verre; on en forme une pâte en les broyant avec quelques gouttes de citrate d'ammoniaque alcalin. Puis on ajoute 15 à 20 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque et on délaie la pâte dans ce liquide. On décante dans un ballon de 150 centimètres cubes en évitant d'entraîner les parties qui auraient pu échapper au broyage. Cet-

te opération est répétée avec de petites quantités de citrate jusqu'à ce que tout le phosphate mis en suspension soit entraîné dans le ballon de 150 centimètres cubes. On emploie en tout 60 centimètres cubes de citrate alcalin. Le mortier, le pilon et l'entonnoir qui ont servi à faciliter le transvasement, sont lavés dans 20 à 30 centimètres cubes d'eau distillée; les eaux de lavage étant introduites dans le ballon jaugé.

Le ballon bien bouché est agité mécaniquement pendant trois heures dans un agitateur à culbuteur tournant à environ 40 tours par minute. On laisse reposer du jour au lendemain, puis on agite encore trois heures à l'appareil rotatif.

Le volume du liquide est amené à 150 centimètres cubes à l'aide d'eau distillée. On agite et on filtre. Sur 100 centimètres cubes du filtrat, on précipite l'acide phosphorique à l'aide du réactif magnésien.

Aux 100 centimètres cubes prélevés, on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque et 10 cm<sup>3</sup> de liqueur magnésienne.

On agite vivement avec une baguette de verre, sans toucher les parois du vase, afin d'éviter la formation d'un dépôt adhérent sur le verre. On couvre avec une plaque de verre ou bien on place sous une cloche et on laisse reposer.

Au bout de 12 heures, l'acide phosphorique est entièrement précipité à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

On recueille le précipité sur un petit filtre, on détache la partie adhérente au vase à l'aide d'une baguette de verre portant un caoutchouc à l'une de ses extrémités, et l'on fait tomber le précipité sur le filtre au moyen d'eau contenant un tiers de son volume d'ammoniaque, mélange qui sert également pour achever le lavage. Celui-ci doit être fait avec une quantité d'eau ammoniacale d'environ 50 centimètres cubes, en ayant la précaution de mettre en suspension le précipité qui est sur le filtre, à l'aide du jet de la pissette amenant l'eau ammoniacale. Il ne faut pas craindre de le remplir deux ou trois fois entièrement d'eau ammoniacale.

Après dessiccation, on incinère, mais ici il faut des précautions spéciales pour obtenir un pyrophosphate blanc. Le filtre séché contenant la matière est replié sur lui-même et placé dans une capsule tarée qu'on met au bord du moufle, de façon à produire une distillation lente de la matière organique du papier; il faut éviter de laisser celui-ci s'enflammer. Lorsque la carbonisation est complète, on porte au rouge vif, ou mieux encore au rouge blanc, jusqu'à ce que tout le charbon ait disparu.

Ce lavage et ce mode d'incinération permettent d'obtenir un pyrophosphate de magnésie blanc ou presque blanc, alors que par les procédés habituellement suivis, il reste noir ou gris très foncé. On a quelquefois recommandé, dans ce dernier cas, de le rendre blanc en l'arrosant d'acide nitrique et en

le calcinant à nouveau; cette pratique est à rejeter car elle expose à des pertes.

Le poids obtenu multiplié par 0,6379 donne l'acide phosphorique d'un demi gramme de matière analysée.

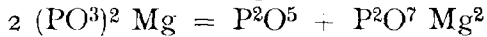
Nous avons utilisé cette méthode en y apportant les quelques modifications suivantes :

Nous avons toujours employé exactement 30 cm<sup>3</sup> d'eau distillée pour laver mortier, pilon et entonnoir, au lieu de 20 à 30 cm<sup>3</sup> indiqué, De cette façon, on obtient seulement des résultats bien constants avec un phosphate donné, comme l'a montré l'expérience.

Pour des raisons de commodité dans le travail, nous n'avons pas toujours utilisé l'agitation mécanique. Nous nous contentions d'agiter à la main de temps en temps pendant 1 heure et laissons reposer une nuit. Cette façon de faire donne une erreur de 0,5 % en moins pour les phosphates solubles (de 50 à 100 % de solubilité), et de 1 à 2 % pour les phosphates moins solubles; erreur négligeable dans les deux cas .

Enfin, dans la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, nous avons toujours ajouté le réactif magnésien avant l'ammoniaque, à l'inverse de la méthode officielle. En effet, il faut éviter la présence d'un excès d'ammoniaque au moment de la formation du précipité (3), sans quoi le précipité qui se forme a pour composition  $(PO_4)^{2-} Mg (NH_4)^+$ .

A la calcination ce précipité donne d'abord du métaphosphate  $(PO^3)^2Mg$  qui se transforme en pyrophosphate et anhydride phosphorique



ce qui fausse le dosage.

Enfin, pour avoir des précipités très purs, nous avons toujours effectué des doubles précipitations.

*Dosage de l'acide phosphorique total.*

1°) Attaque par l'acide chlorhydrique.

On attaque 2 grammes de phosphate dans un bécher avec 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à chaud et l'on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis 25 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante, on chauffe pendant un quart d'heure et l'on transvase dans une fiole jaugée de 200 cm<sup>3</sup>. On filtre après avoir rendu le liquide homogène et l'on prélève 100 cm<sup>3</sup> qui représentent 1 gramme de matière. Dans le cas de phosphates très riches il vaut mieux opérer sur 50 cm<sup>3</sup> seulement. On ajoute 40 cm<sup>3</sup> de citrate d'ammoniaque, on précipite par la mixture magnésienne et on termine comme dans le cas précédent.

*Dosage du fluor.*

Le fluor est un élément qui accompagne très souvent les phosphates naturels.

Nous verrons que dans les phosphates naturels et les phosphates précipités, la présence de ce corps est une des principales causes d'insolubilité dans le citrate d'ammoniaque.

Il convenait donc de le doser très exactement.

De très nombreuses méthodes ont été indiquées par divers auteurs. Les unes donnent des résultats peu satisfaisants, d'autres plus exactes comme celles de REYNOLDS, ROSS, JACOB ( 4 ) sont longues et délicates à manier.

En collaboration avec M. H. HERLEMONT (5) nous avons mis au point une méthode donnant des résultats corrects.

On sait que la méthode classique de dosage du fluor indiquée par A. CARNOT (6) consiste à attaquer les produits fluorés par l'acide sulfurique en présence de silice; le fluorure de potassium, et l'on pèse le fluosilicate de potassium ainsi obtenu. Ce procédé de dosage donne toujours des résultats trop faibles; les hypothèses généralement admises pour expliquer cette erreur sont, soit la formation d'un composé oxyfluoré  $\text{SiOF}^2$  (7) stable dans les conditions de l'expérience, soit le départ d'une petite quantité d'acide fluorhydrique libre.

Nous avons remplacé la silice par du ferro-silicium à 75 pour 100 de silicium, qui s'attaque plus facilement que la silice. Nos expériences permettent, en outre, d'expliquer la cause d'erreur de la méthode Carnot.

Nous avons opéré comme l'indique cet auteur; nous nous sommes appliqués tout particulièrement à éviter toute trace d'humidité (8).

On introduit tout d'abord dans la fiole d'attaque la prise d'essai de la matière fluorée conte-



nant au maximum 0, gr 5 de fluor et 2 g. environ de ferro-silicium en poudre. Après un séchage parfait de l'appareil par un courant d'air sec, on verse au moyen d'une ampoule à robinet l'acide sulfurique concentré (66° Bé) et l'on chauffe progressivement jusque vers 140°. On termine comme il est indiqué dans le Traité Carnot.

Dans le tableau n° 1, nous avons résumé les résultats de quelques analyses faites en employant successivement la méthode à la silice et la méthode au ferro-silicium :

Il est important de remarquer que l'emploi du ferro-silicium conserve tous ses avantages même en présence d'une grande quantité de silice dans le produit à analyser ; le dosage de fluor contenu dans le fluorure de calcium donne les mêmes résultats suivant qu'on le traite pur ou mélangé de silice. Ces expériences infirment donc nettement la formation d'un composé stable du genre  $\text{SiOF}_2$ .

Si l'on fait passer le gaz provenant de l'attaque d'un fluorure en présence de silice, dans un ballon contenant du ferro-silicium et de l'acide sulfurique, on constate qu'il se forme une nouvelle quantité de fluorure de silicium et l'on arrive ainsi sensiblement au résultat exact.

D'autre part, bien que la méthode ne soit pas pratique, on peut effectuer le dosage du fluor en titrant à la soude les gaz dissous dans l'eau du laqueur final. On dose ainsi, en même temps, l'acide fluorhydrique libre et celui qui est combiné au si-

Produits analysés	Méthode à la Silice	Méthode au ferro-silicium	Ecart entre les deux méthodes pour 100 de F
Fluorure de calcium pur . . . . .	89,2 CaF <sub>2</sub> %	99,9 CaF <sub>2</sub>	10,7
Apatite naturelle . . . . .	2,87 F %	3,24 F %	11,4
Cryolithe artificielle . . . . .	44,7 »	51,3 »	12,8
Phosphate de chaux naturel (Maroc)	4,1 »	4,5 »	8,6
Phosphate d'Egypte . . . . .	3,5 »	3,9 »	11,7
Phosphate industriel . . . . .	0,54 »	0,58 »	6,9

Tableau I

licium. Dans ces conditions, on obtient exactement les mêmes résultats, que l'attaque soit conduite en présence de silice ou en présence de ferro-silicium.

On peut donc conclure que le ferro-silicium à 75 pour 100 de Si est beaucoup plus attaquant que la silice et permet d'éviter un départ prématuré d'acide fluorhydrique. Ce perfectionnement nous a permis de doser le fluor avec exactitude dans un très grand nombre de corps, en particulier dans les phosphates de chaux.

— *Dosage de la silice.*

Le dosage de la silice dans les engrais phosphatés ou dans les solutions de phosphates renfermant du fluor ne peut se faire par la méthode ordinaire d'insolubilisation à cause d'un départ de silice à l'état de fluorure de silicium.

CARNOT emploie la méthode classique (9) et ajoute au résultat trouvé une quantité de  $\text{SiO}_2$  calculée et correspondant au fluor. Cette façon de procéder ne peut évidemment donner que des résultats approximatifs.

Nous avons alors mis au point une méthode qui nous a été suggérée par un travail de TRAVERS (10).

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les méthodes de dosage dans une solution de phosphate monocalcique renfermant peu de fluor et dans un phosphate brut, riche en fluor.

— Dosage de la silice dans le phosphate monocalcique.

*Principe* — La silice est précipitée à l'état de  $\text{SiF}_6\text{K}^2$  et dosée pondéralement ou volumétriquement.

*Mode opératoire* — Dans un bécber paraffiné, on introduit 100 à 300cc de solution de phosphate monocalcique dont on amène l'acidité à 1,3, 1,5 HCl %. On ajoute 1 gr. environ de KF puis du KCl 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 2 ou 3 fois avec de l'alcool à 50 %. Le filtre bien égoutté est introduit dans un bécber avec environ 100cc d'eau. On fait bouillir, on filtre bouillant, puis on lave avec de l'eau bouillante. Le filtrat est additionné d'une quantité égale d'alcool à 95°. Après mélange et repos d'environ 3 heures, on filtre  $\text{SiF}_6\text{K}^2$  sur creuset de Gooch taré. On lave à l'alcool, sèche et pèse.

On peut vérifier la pureté du produit obtenu, par titrage à l'ébullition à l'aide de KOH N/5 décarbonatée, en présence de phénolphtaléine, comme l'a indiqué HILEMAN (11).

La précipitation de  $\text{SiF}_6\text{K}^2$  au sein d'une solution concentrée de KCl au lieu d'alcool a pour but d'éviter une précipitation trop abondante de  $\text{CaF}_2$  et de phosphate monocalcique.

On utilise l'insolubilité de  $\text{SiF}_6\text{K}^2$  dans une solution de KCl de 15 à 20 %. L'acidité de 1,3 à

1,5 HCl% donne une quantité suffisante de HF pour l'attaque de  $\text{SiO}^2$  et cependant assez faible pour ne pas décomposer de  $\text{SiF}^6\text{K}^2$  dans les conditions de l'expérience.

La double précipitation a l'avantage d'éliminer la petite quantité de  $\text{CaF}^2$  restée insoluble et de libérer la faible quantité d'acide absorbée par le précipité difficile à laver complètement.

— *Dosage de la silice dans les phosphate fluorés.*

1 à 2 gr de phosphate finement porphyrisé sont attaqués à froid par 50 à 75cc 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 100cc 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 à 1,3 , 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  $\text{SiO}^2$  dans le monocalcique .

— *Dosage de la chaux.*

Nous avons utilisé pour ce dosage la méthode indiquée par divers auteurs et en particulier par CARNOT (12), c'est-à-dire précipitation par l'oxalate d'ammoniaque en milieu acétique après élimination de la silice, du fluor, du fer et de l'aluminium. Le précipité d'oxalate de calcium était calciné en creuset de platine à  $1.300^{\circ}$  et finalement on pesait CaO.

— *Dosage du fer et de l'aluminium.*

Ces deux corps étaient dosés à l'état de phosphate de fer et de phosphate d'aluminium.

Après élimination de la silice et du fluor dans la solution renfermant le fer et l'aluminium en présence de  $P^2O^5$ , on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à obtention d'un léger louche. Ce louche est dissout par le moins possible d'acide chlorhydrique. De cette façon on a une solution très légèrement acide. On verse dans cette solution 30 à 40cc d'acétate de soude à 20%. On laisse décanter le précipité de phosphate de fer et d'aluminium qui se forme, on filtre, on redissout le précipité et on reprécipite à nouveau en présence d'un peu de phosphate de soude.

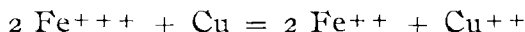
Finalement, on sépare le phosphate de fer et d'aluminium et on lave abondamment avec une solution renfermant par litre 15 gr. d'acétate d'ammoniaque et 5cc d'acide acétique.

Le précipité est séché et calciné avec précaution pour éviter toute décrépitation. On pèse après refroidissement  $\text{PO}_4\text{Fe}$  ou  $\text{PO}_4\text{Al}$  ou bien le mélange de ces deux corps.

Lorsque le fer et l'aluminium sont présents en même temps dans la solution, on dose le fer (d'où l'aluminium par différence) par la méthode suivante que nous avons mise au point spécialement pour ces travaux.

— *Dosage du fer (13)*

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



Cette réduction est quantitative si l'on a soin d'éviter la formation, en dehors de la réaction d'un grand 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 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 cm<sup>3</sup>) de tournure de cuivre pur. Cette tournure est décapée par de 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 con-

tact pendant 5 minutes pour les teneurs en fer inférieures à 200 mg.

On fait alors écouler la solution ferreuse refroidie dans un erlenmeyer contenant un peu d'eau et une pincée de bicarbonate de sodium pour créer une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , on lave deux ou trois fois le cuivre avec de l'eau et on procède au titrage.

— *Dosage de l'eau de cristallisation.*

Il est intéressant en vue de contrôler sa pureté de doser l'eau de cristallisation dans le phosphate bicalcique :  $\text{P}^2\text{O}^5$  2 CaO,  $\text{H}^2\text{O}$ , 4  $\text{H}^2\text{O}$ .

Ce dosage est très simple : il suffit de faire la perte de poids à  $200^\circ$ . La seule précaution est d'opérer sur un phosphate séché dans le vide. En effet, le séchage à l'étuve amène dès la température de  $80^\circ$  un départ appréciable d'eau de cristallisation comme nous le verrons plus loin.

---



## Bibliographie du Chapitre I

---

- (1) GRAIRE, *Chimie et Industrie* 1932
- (2) *Journal Officiel de la République Française*,  
30 Août 1934, p. 8999
- (3) MATHIEU, *Manuel d'Analyse Chimique* p.  
318
- (4) REYNOLDS, ROSS, JACOB, *Assoc. Offic.  
Agric. Chemiste.*, 11, 225, 1928
- (5) H. HERLEMONT et J. DELABRE, *C.R.  
Acad. Sc.*, 1933, p. 1502
- (6) A. CARNOT, *Analyse des substances miné-  
rales* 2, p. 294
- (7) DANIEL, *Z. Anorg. Chem.*, 38, 1904, p. 290
- (8) BAYLE et AMY, *C.R. Acad. Sc.*, 1929, 188  
p. 792
- (9) A. CARNOT, *Analyses des substances miné-  
rales*, 2, p. 545
- (10) TRAVERS, *Annales de Chimie Analytique*,  
t. 4, 1922, p. 14
- (11) HILEMAN, *Zeit. für Anorg. Chem.*, t. 51,  
1906, p. 159
- (12) A. CARNOT, *Analyses des substances mi-  
nérales* 2, p. 546
- (13) J. DELABRE et H. HERLEMONT, *Bull.  
Soc. Chim.* (5) 1 (1934), p. 1459



## CHAPITRE II

### SOLUBILITÉ DANS LE CITRATE D'AMMONIAQUE DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE.

---

On peut préparer le phosphate bicalcique anhydre de deux façons:

I° — en précipitant à une température convenable une liqueur d'acide phosphorique par un lait de chaux.

II° — en déshydratant par chauffage du phosphate bicalcique hydraté.

I — *Phosphate bicalcique anhydre obtenu par précipitation.*

Le tableau n° 2 donne la solubilité citrate de phosphates préparés à diverses températures et séchés sous vide. Le temps de précipitation était de 6 heures.

On peut conclure de ces essais:

a) on ne fait pas de phosphate bicalcique anhydre à 36°.

Nous avons même constaté qu'en 20 heures, on fait encore du phosphate hydraté à 36°. Ceci rejoint les observations de LUGG (1) qui a constaté que le phosphate bicalcique ne se déshydrate dans l'eau qu'au dessus de 40°

Tableau 2

Température	36°	60°	80°
H <sup>2</sup> O de cristallisation	20, 83	0	0
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total . . . . .	41, 15	51, 74	52, 26 <i>théorique 52,18</i>
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> soluble citrate. . . . .	41, 10	43, 60	41, 05
Soluble citrate pour 100 de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	100	84, 3	78, 5

b) à 60°, on ne prépare que de l'anhydre. Nous avons d'ailleurs constaté que la formation d'anhydre s'amorçait, dans nos conditions de travail, en dessous de 50°. A 50°, nous avons un phosphate à 17,94% d'eau de cristallisation.

c) La solubilité des phosphates bicalciques anhydres est moins élevée que celle des phosphates hydratés et d'autant plus basse que la température de précipitation était plus élevée.

D'autre part, si l'on prend de jour en jour, la solubilité citrate de ces phosphates, on constate qu'elle baisse graduellement pour se maintenir finalement, au bout d'une quinzaine de jours à 42 %, pour le phosphate précipité à 60° et à 30 % pour le phosphate précipité à 80°.

C'est cette chute de solubilité que nous appellerons désormais «vieillessement».

II — *Phosphate bicalcique anhydre obtenu par déshydratation du phosphate bicalcique hydraté.*

1°) Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté sec.

Le phosphate bicalcique hydraté séché au vide sulfurique est porté dans une étuve amenée à la température désirée.

La température est maintenue durant toute l'opération.

Le tableau n° 3 résume quelques-unes des mesures effectuées en fonction du temps (le phosphate initial renfermait 20,85 H<sup>2</sup>O cristallisation et était soluble 100 %).

On constate à la lecture de ce tableau:

a) que les températures de 40° et 80° ont peu d'influence sur la déshydratation et sur la solubilité. BASSET (2) a d'ailleurs indiqué que le phosphate bicalcique ne commençait à perdre de l'eau que vers 100°. A 150° l'effet est brutal le phosphate étant presque déshydraté.

b) on constate d'autre part une limite dans le vieillissement limite atteinte d'autant plus vite que la température est plus élevée.

2°) Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté humide.

Du bicalcique hydraté sec additionné de 20 % d'eau était mis en tube scellé et porté un certain temps à la température voulue. La quantité d'eau ajoutée était suffisante pour saturer l'atmosphère

Temps	40°		80°		150°	
	H <sub>2</sub> O cristallisation pour 100 de phosphate	Solube citrate pour 100 de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cris. %	Sol. cit.	Cris. %	Sol. cit.
2 h.	20, 80	100	19, 80	100	1, 72	87, 5
4 h.	20, 80	100	19, 6	100	0, 94	75, 2
6 h.	20, 80	100	19, 6	99, 1	0, 84	48, 3
14 h.	20, 80	100	19, 6	99, 0	0, 60	46, 1
96 h.	20, 60	100	18, 3	93, 1	0, 5	45, 6
10 j.	20, 6	100	17, 6	92, 3	0, 4	45, 6
30 j.	20, 5	100	17, 5	91, 8	0, 4	45, 5

Tableau 3

Les résultats de nos essais sont les suivants, après 6 heures de chauffage puis séchage au vide des phosphates :

	38°	60°	77°
H <sup>2</sup> O de cristallisation....	19,45	18,80	1,26
Solubilité citrate pour % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	85,4	84,9	52

La solubilité de ces phosphates abandonnés secs à l'air ou en flacon bouché à la température ambiante ne change pas avec le temps, sauf pour celui préparé à 77° qui atteint d'ailleurs vite ( en 8 jours ) sa limite de vieillissement avec une solubilité de 36 %.

Il faut toutefois indiquer que cette déshydratation en milieu humide est accompagnée d'un phénomène d'hydrolyse donnant des phosphates mono et tricalciques comme l'ont signalé JOLY et SORREL (3) RINDELL (4), BUCH (5), et plus récemment SANFOURCHE et HENRY (6), Cette hydrolyse est d'autant plus importante que la température est plus élevée, elle atteint son maximum à la température de 100°.

C'est pourquoi nous n'avons pas déshydraté de phosphate bicalcique en milieu humide à des températures supérieures à 77°

Dans des conditions de travail plus favorables à l'hydrolyse que les nôtres, (1gr 25 de phosphate

pour 3 gr d'eau au lieu de 1 gr phosphate pour 0g, 2 d'eau), SANFOURCHE a constaté que l'hydrolyse affecte:

2,84 % du phosphate mis en œuvre à 75° en 6 heures.

7,02 % du phosphate mis en œuvre à 100° en 2 heures.

Par conséquent dans nos expériences le phénomène d'hydrolyse ne porte que sur une très faible partie du phosphate étant donnée la petite quantité d'eau mise en œuvre et ce phénomène n'a donc dans ces conditions, que peu d'influence sur la solubilité citrate.

En conclusion de tous les essais précédents, on constate:

1°) que la solubilité citrate du phosphate bicalcique anhydre préparé par les procédés que nous venons de voir, est toujours inférieure à la solubilité du phosphate bicalcique hydraté;

2°) que la solubilité initiale est différente suivant le mode de préparation;

3°) que cette solubilité diminue rapidement en fonction du temps, en fonction de la température de formation et en fonction de la température de vieillissement.

Étant donné ces résultats peu cohérents et le fait que ces phosphates sont identiques au point de vue chimique (le rapport Ca O/ P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> toujours très voisin de 2 caractérisant le phosphate bical-



ciques, diagrammes de rayons X semblables). nous avons pensé que nous avions affaire à des états différents.

*Préparation de phosphate bicalcique anhydre très soluble dans le citrate d'ammoniaque.*

Nous avons établi une technique permettant de préparer un phosphate de chaux riche en phosphate bicalcique anhydre et très soluble citrate:

Nous avons préparé un phosphate bicalcique hydraté pur (précipité par CaO de  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ). Ce phosphate ne laissait aucun résidu dans le citrate.

Il renfermait :

41,06 % $\text{P}_2\text{O}_5$		Théorique 41,28
20,55 % $\text{H}_2\text{O}$ cristallisation		Théorique 20,93

Ce phosphate est divisé en 2 parties:

- 1<sup>re</sup> Partie (Phosphate A) est porté 30' à 145°
- 2<sup>e</sup> Partie (Phosphate B) est porté 10' à 145°

Après le traitement, on analyse A et B

	A	B
$\text{P}_2\text{O}_5$ total %	44, 26	41, 32
$\text{P}_2\text{O}_5$ Citrate %	44, 15	41, 30
Sol. Citrate % $\text{P}_2\text{O}_5$	100 env.	100
$\text{H}_2\text{O}$ cristallisation %	13, 30	19, 90

Ces deux phosphates sont ensuite laissés en flacons ouverts à une température d'environ 40°. De

temps à autre, on prélève un échantillon, on sèche au vide et on analyse.

RÉSULTATS. —

Tableau 4

Temps		A	B
21 h.	H <sup>2</sup> O Cristallisé. %	13,1	18,00
112 h.	H <sup>2</sup> O Cristallisé. %	9,4	16,00
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	46,22	43,1
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> sol. citrate %	46,18	43,00
	Sol. citrate %		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	100 env	100 env
230 h.	H <sup>2</sup> O Cristallisé. %	5,2	11,00
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	48,35	44,91
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> sol. citrate %	47,90	44,91
	Sol. citrate %		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	99,00	100
400 h.	H <sup>2</sup> O Cristallisé. %	1,4	1,30
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	48,10	48,50
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> sol. citrate %	48,20	48,30
	Sol. citrate %		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	100	99,50
840 h.	H <sup>2</sup> O Cristallisé. %	0,4	0,4
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	51,4	51,3
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> sol. citrate %	51,1	50,9
	Sol. citrate %		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	99,5	99,00

L'analyse complète de ces derniers phosphates montre qu'il s'agit bien d'un bicalcique anhydre en effet le rapport moléculaire:

$$\text{CaO}/\text{P}^2\text{O}^5 = 2,04 \quad (\text{Théorique } 2)$$

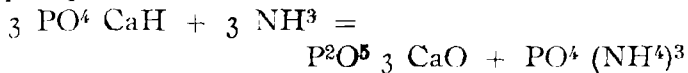
#### COORDINATION DES RESULTATS TROUVÉS.

En vue d'expliquer «d'insolubilité citrate» de certains phosphates bicalciques anhydres, nous avons étudié en fonction du temps la solubilité citrate d'un bicalcique précipité à 80°, condition qui donne de l'anhydre pur. Les résultats sont les suivants :

24 H.	70,5 %	solubilité citrate
(Temps de la méthode officielle)		
48 H.	90,5 %	» »
72 H.	100 %	» »

Par conséquent, il est inexact de parler d'insolubilité citrate de l'anhydre. L'anhydre est complètement soluble dans le citrate, mais la réaction est lente, ce que confirme d'ailleurs le fait que si la prise d'essai de phosphate est réduite, la solubilité augmente et peut devenir intégrale en 24 heures.

Nous expliquons cette réaction lente de la façon suivante : la solution de citrate employée étant un mélange de citrate triammonique et d'ammoniacque, on aurait une réaction de l'ammoniacque sur le phosphate :



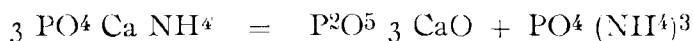
Dans un deuxième temps, il y a solubilisation lente du phosphate tricalcique.

D'autre part, rappelons que le phosphate triammonique est peu soluble en milieu ammoniacal.

Il est très difficile de contrôler ce processus de réaction. Toutefois, on peut constater facilement la présence dans le résidu amorphe de quelques beaux cristaux (sans doute  $\text{PO}_4^{\ominus}(\text{NH}_4^{\oplus})_3$ ).

Signalons une autre hypothèse émise par GRAIRE et SANFOURCHE (7) dans la solubilisation du phosphate bicalcique, il se formerait  $\text{PO}_4^{\ominus}(\text{NH}_4^{\oplus})_3$  et du phosphate ammoniaco-calcique  $\text{PO}_4^{\ominus}\text{Ca NH}_4^{\oplus}$ .

On peut objecter que le  $\text{PO}_4^{\ominus}\text{Ca NH}_4^{\oplus}$  s'hydrolyse très facilement et donne:



ce qui revient à admettre notre hypothèse.

De toute façon, il est net qu'il s'agit d'une réaction lente. Il reste donc à expliquer pourquoi notre anhydre préparé par déshydratation lente se solubilise complètement en 24 heures.

Nos essais précédents ont montré que le phosphate bicalcique anhydre préparé par précipitation ou par déshydratation rapide du phosphate hydraté était peu soluble dans le citrate, dans les conditions d'analyse de la méthode officielle alors qu'un anhydre préparé par déshydratation lente était complètement soluble dans les mêmes conditions.

Nous avons pensé que ces différences de solubilité étaient la conséquence d'états physiques dif-

férents; les essais entrepris ont montré que cette hypothèse était exacte.

Notons tout d'abord que la densité apparente du phosphate bicalcique soluble est plus petite que celle du phosphate bicalcique insoluble. D'autre part les diagrammes de rayons X effectués sur ces phosphates montrent que les cristaux sont plus gros dans le cas du phosphate insoluble. De plus ces diagrammes prouvent que ces deux phosphates sont identiques.

L'essai d'absorption d'eau en fonction du temps pratiqué dans les mêmes conditions montre (voir tableau ci-dessous) que la surface totale du phosphate anhydre soluble est plus grande que celle du phosphate insoluble pour un même poids de matière mise en expérience.

Tableau 5

Temps	Phosphate soluble	Phosphate insoluble
	augmentation de poids (en gr) pour 100 gr phosphate	
1 jour	5,5	3,5
2 jours	9,3	5,4
4 jours	12,9	6,9
7 jours	14,0	7,6
9 jours	15,0	8,0

La solubilisation dans le citrate d'ammoniaque est donc une réaction lente :

a) réaction lente parce que le phosphate se double en phosphate d'ammoniaque et en phosphate tricalcique.

Or, nous avons montré récemment que la solubilisation du phosphate tricalcique dans le citrate est complète, mais assez lente.

b) réaction lente dépendant de la grosseur des cristaux de phosphate, ce que prouve l'expérience suivante:

— un phosphate bicalcique anhydre est soluble à 58 % dans le citrate (donc peu soluble)

— ce même phosphate soigneusement broyé est soluble à 95 %.

Ces deux essais ont été exécutés dans les conditions de la méthode officielle.

La conclusion à tirer de tous ces résultats est nette: le phosphate bicalcique anhydre est complètement soluble dans le citrate d'ammoniaque, quel que soit l'état de ce phosphate et quel que soit le procédé de préparation, à condition de laisser en contact un temps suffisant le phosphate bicalcique anhydre et le citrate.

Il apparait donc ici un défaut assez grave de la méthode officielle qui classe au point de vue commercial comme engrais secondaire un phosphate très riche en  $P^2O^5$

---

## Bibliographie du Chapitre II

---

- 1 - LUGG. Trans. Faraday Soc. 27, 297, 1931.
  - 2 - BASSET. Z. anorg. Chem. 53-34, 1907.
  - 3 - JOLY et SOREL. C. R. Ac. Sc. 118, 738,  
1891
  - 4 - RINDELL. C.R. Ac. Sc. 134, 112, 1902
  - 5 - BUCH. Z. anorg. Chem. 52-325, 1097
  - 6 - SANFOURCHE et HENRY. C. R. Ac. Sc.  
194, 1941, 1932
  - 7 - SANFOURCHE. Bull. Soc. Chim. (4), 53-54  
1507, 1933 .
-





## CHAPITRE III

### INFLUENCE DU FLUOR SUR LA SOLUBILITÉ CITRATE DU PHOSPHATE BICALCIQUE.

---

Nous avons vu que du phosphate bicalcique préparé à la température ordinaire à partir de phosphate monocalcique pur et de chaux pure était toujours bien soluble dans le citrate d'ammonium.

Mais si ce bicalcique est préparé à partir de chaux pure et de phosphate monocalcique provenant de l'attaque d'un phosphate naturel, par l'acide chlorhydrique, par exemple, on constate très souvent des diminutions très nettes dans la solubilité du phosphate précipité. Les résultats plus ou moins bons dépendent uniquement du phosphate monocalcique utilisé dont la composition varie suivant la nature du phosphate brut et surtout suivant la façon dont est menée l'attaque de ce phosphate; cette composition dépend de la température d'attaque et de la quantité d'acide employé pour un poids donné de phosphate.

Le réseau de courbes de la figure 1 donne un exemple de la composition des phosphates monocal-

ciques obtenus par l'attaque d'un phosphate naturel à 20° par des quantités croissantes d'acide chlorhydrique.

Très vite il nous apparut que parmi toutes les impuretés contenues dans le phosphate monocalcique, le fluor était celle qui provoquait la diminution de la solubilité citrate et que le soluble citrate était d'autant plus bas que la teneur en fluor était plus élevée. Nous entreprîmes alors une étude systématique de l'influence du fluor

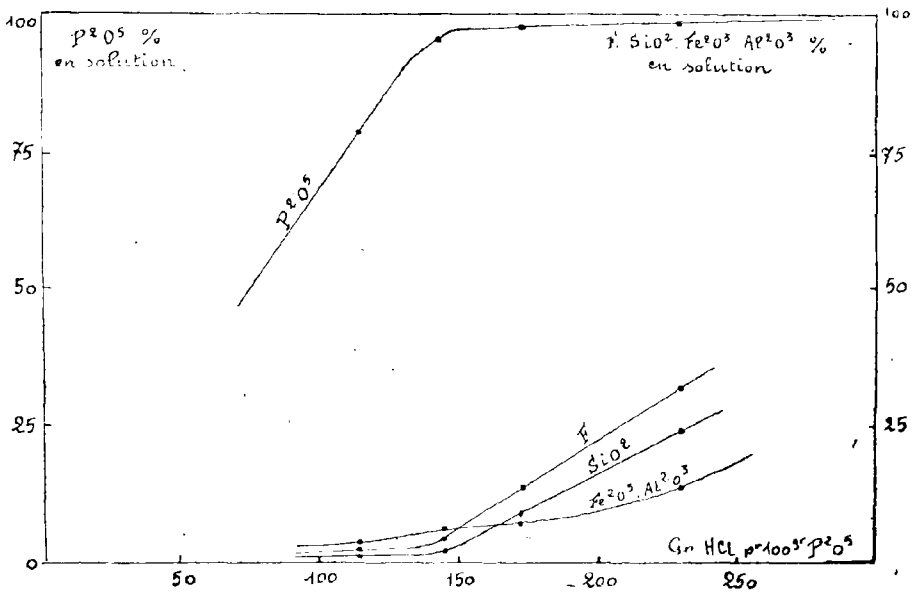


Figure 1 - Attaque d'un phosphate naturel (phosphate marocain) par l'acide chlorhydrique en vue d'obtenir une solution de phosphate monocalcique.

*Nature de l'insoluble citrate.*

Pour mener à bien cette étude systématique, nous avons cherché tout d'abord quelle était la nature de la partie insoluble dans le citrate d'ammoniaque.

Les résidus, séparés soigneusement du citrate, qui les imprégnait, par des lavages rapides à l'eau distillée, puis ensuite à l'alcool, séchés au vide sulfurique furent soumis à l'analyse. La constance des résultats obtenus montre que ce résidu est constitué par un corps bien défini qui s'identifie à la fluo apatite.

Exemple d'analyse d'un insoluble citrate		Fluo apatite
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> %	41,78	42,26
CaO%	54,10	55,55
F %	3,74	3,77
F % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	8,95	8,92

Les courbes d'analyse dilatométrique (fig. 2 (2-4) prouvent l'identité de ces deux corps.

On peut toutefois se demander si la fluo apatite existe bien dans le phosphate bicalcique précipité, si elle n'est pas le résultat d'une réaction entre le citrate d'ammoniaque, le phosphate bicalcique et

le fluor. Le réseau de courbes dilatométriques (fig 2) prouve bien que la fluo apatite existe à côté du phosphate bicalcique.

Nous donnerons d'ailleurs un peu plus loin une autre preuve de l'existence de la fluo apatite à côté du phosphate bicalcique.

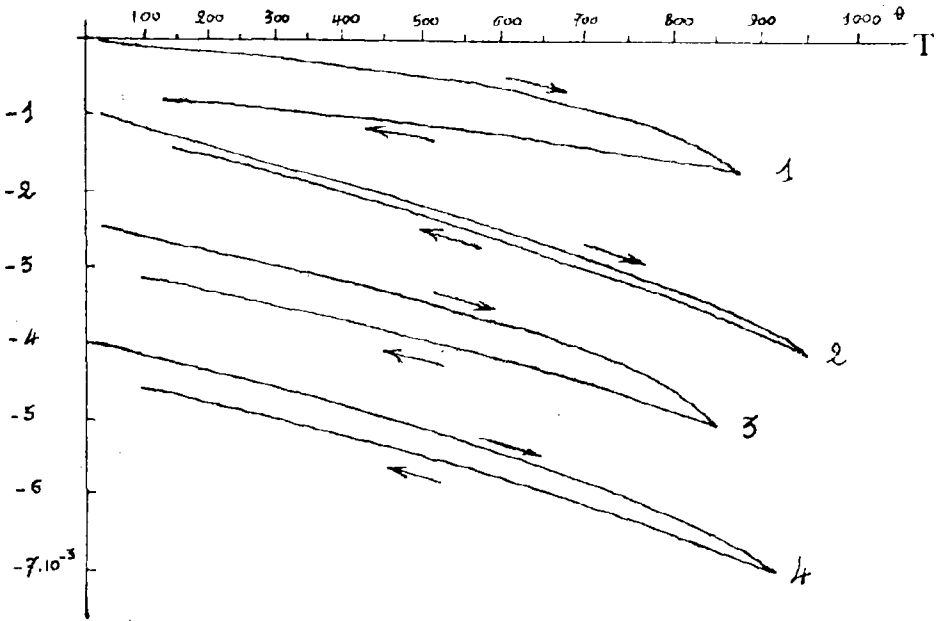


Figure 2 - Courbes dilatométriques de divers phosphates de chaux.  
1 — Phosphate bicalcique pur (pyrophosphate de Ca)  
2 — Fluoapatite pure.  
3 — Bicalcique renfermant de la fluoapatite.  
4 — Résidu dans le citrate de l'essai de solubilité du bicalcique 3.

Ainsi donc le résidu insoluble citrate des phosphates bicalciques préparés à partir de liqueur renfermant du fluor est bien de la fluo apatite



-- *Influence du fluor.*

La solubilité citrate des phosphates bicalciques fluorés dépend essentiellement de deux facteurs :

- 1° — la teneur en fluor du phosphate précipité
- 2 — la température de précipitation.

Les tableaux de chiffres n° 6 montrent bien l'importance de ces facteurs.

(Voir tableau 6, pages suivantes)

Température		Fluor. % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>					
21°	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	3, 60	4, 90	7, 45	8, 48	12, 32	
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	41, 08	40, 91	40, 83	40, 12	39, 68	
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	28, 83	24, 58	18, 63	17, 45	16, 71	
	CaO %	70, 20	60, 1	45, 6	43, 51	42, 1	
26° 5	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	40, 84	41, 25	43, 8	44, 12	45, 00	
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	2, 99	4, 21	6, 02	7, 91	9, 83	
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	41, 25	41, 30	41, 32	41, 10	41, 08	
	CaO %	27, 16	22, 34	15, 03	7, 19	1, 53	
31°	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	66, 00	54, 10	36, 3	17, 50	3, 7	
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	39, 90	42, 94	46, 1	49, 38	52, 6	
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	2, 98	4, 19	6, 28	8, 01	9, 56	
	CaO %	40, 57	40, 61	40, 57	40, 22	40, 06	
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	24, 63	21, 17	11, 74	5, 39	0, 51	
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	60, 71	52, 13	28, 96	13, 41	1, 27	
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	41, 30	42, 88	50, 06	49, 53	54, 00	
	CaO %						

Tableau 6

Température	Fluor % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>							
	3, 24	4, 32	6, 31	7, 95	9, 33			
36°	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	40, 44	40, 80	41, 20	40, 35	40, 32		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	23, 60	17, 14	6, 25	2, 14	0, 38		
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	58, 36	42, 01	15, 17	5, 32	0, 95		
	CaO %	42, 50	44, 42	51, 2	52, 75	54, 30		
40°	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total %	3, 21	4, 62	7, 01	8, 1	9, 36		
	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> citrate %	41, 08	41, 22	41, 34	40, 65	40, 34		
	Sol. Citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	23, 73	16, 03	2, 93	1, 84	0, 36		
	CaO %	57, 76	38, 90	7, 09	4, 52	0, 90		
		42, 44	48, 46	53, 50	53, 88	54, 25		

Tableau 6

Ces résultats sont traduits par les courbes de la Fig. 3

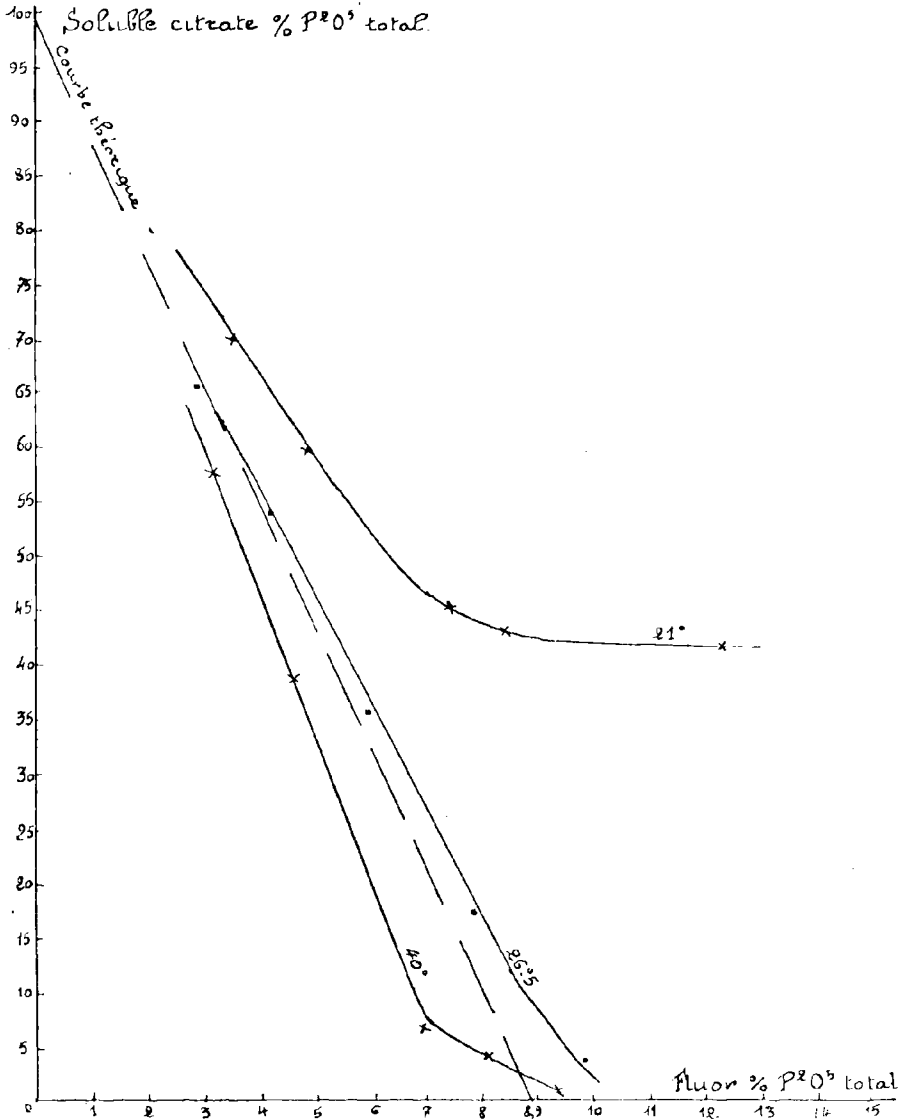


Figure 3 - Solubilité citrate de phosphates bicalciques fluorés précipités à diverses températures.



A ces courbes nous avons superposé ce que nous appellerons la courbe théorique: celle-ci représente la solubilité citrate théorique de mélanges de phosphate bicalcique et de fluor apatite; elle est déterminée par deux points représentant le phosphate bicalcique pur de solubilité 100% et la fluor apatite pure de solubilité pratiquement nulle comme l'ont montré FRANCK, FULDNER, BREDIG (1).

On constate qu'à 26°5 la courbe est très voisine de la courbe théorique. On peut conclure que la formation de la fluor apatite est quantitative à environ 26°5, la température de réaction complète ne devant pas dépasser 31°.

Au delà de cette température toutes les courbes se superposent et vont en s'écartant de la courbe théorique, quand la teneur en fluor augmente. Cela s'explique par le fait qu'il est de plus en plus difficile au citrate de réagir sur les parties solubles au fur et à mesure que la fluor apatite augmente. Un essai de solubilisation citrate au broyeur a été fait, ce qui relève la solubilité et nous donne des courbes sensiblement parallèles à la courbe théorique et très près de cette courbe.

Au dessous de cette température, les courbes, au contraire, se relèvent quand F croit et d'autant plus que T décroît, ce qui indique une réaction incomplète ou très lente.

Des expériences faites à 10°, 15° et 24°, résumées ci-dessous montrent bien cette réaction lente.

(Nous étions partis de la même liqueur initiale renfermant environ 5 gr. F pour 100 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> et avons opéré dans les mêmes conditions).

	10°	15°	24°
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> soluble citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	89,5	84,9	54,1

— *Influence de l'alumine.*

Toutes les expériences précédentes ont été faites à partir d'acide phosphorique pur et de chaux pure.

Si on précipite par des chaux naturelles du phosphate bicalcique fluoré, on constate, dans certains cas, que la solubilité citrate est plus élevée que la solubilité que l'on pouvait prévoir et même que parfois tout se passe comme s'il n'y avait pas de fluor ou bien comme si celui-ci était «bloqué» dans le précipité. L'analyse de ces chaux montre que les plus favorables au «blocage» du fluor étaient celles les plus riches en alumine. Nous avons donc étudié l'action de l'alumine sur la solubilité citrate du phosphate bicalcique fluoré.

Dans une première série d'expériences nous avons déterminé la quantité d'alumine nécessaire à la température ordinaire 21° pour bloquer une quantité de fluor correspondant à la teneur en fluor de la fluo apatite. La courbe de la figure 4 résume ces essais.

L'alumine était introduite dans la liqueur phosphorique et fluorhydrique sous forme de chlorure d'aluminium. On précipitait ensuite par la chaux.

Nous voyons que pour une certaine teneur nous avons une solubilité voisine de 100%. Les précipités prélevés au voisinage du point représentant un blocage complet ont été analysés.

Les rapports  $F/Al^2O^3$  sont toujours constant et voisins de 2,60. Ce rapport correspond à la formation de cryolithe calcique:  $Al F^3, 2 Ca F^2, 2 H^2O$ , appelée evigtokite corps que l'on trouve dans la nature (1).

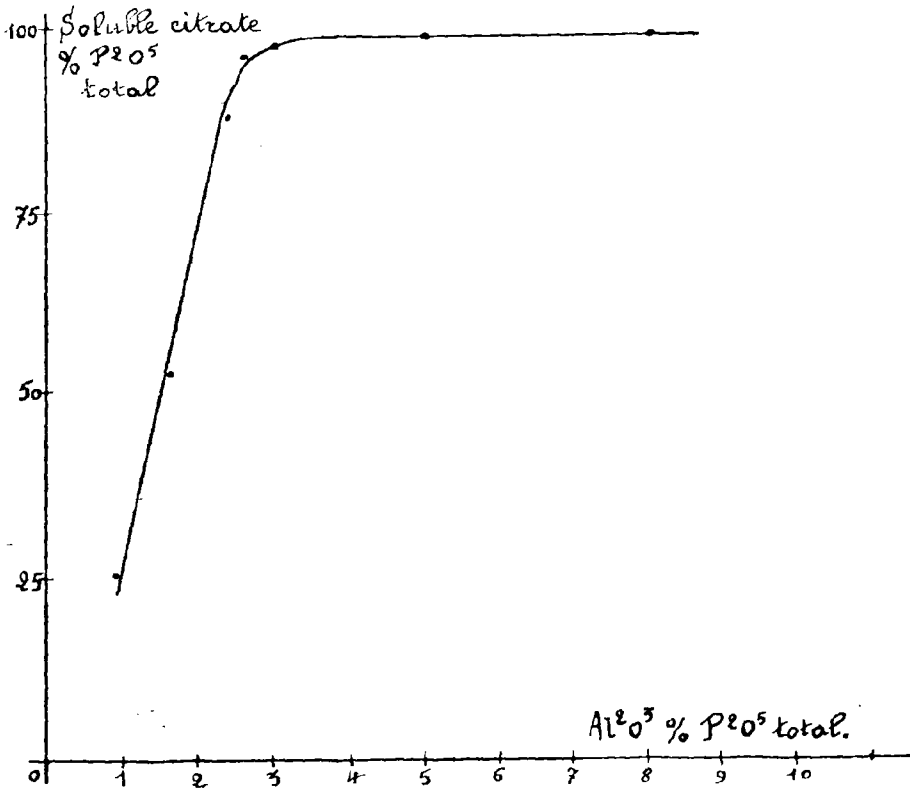


Figure 4 - Influence de l'alumine sur la solubilité citrate d'un phosphate bicalcique fluoré précipité à 21°

A mesure que s'élève la température, le « blocage » est moins efficace, la solubilité citrate baisse. Les courbes de la Fig. 5 en rendent compte.

Les résultats transposés sur ces courbes ont été obtenus à partir de liqueur phosphorique renfermant 2,1 F%  $P_2O_5$ .

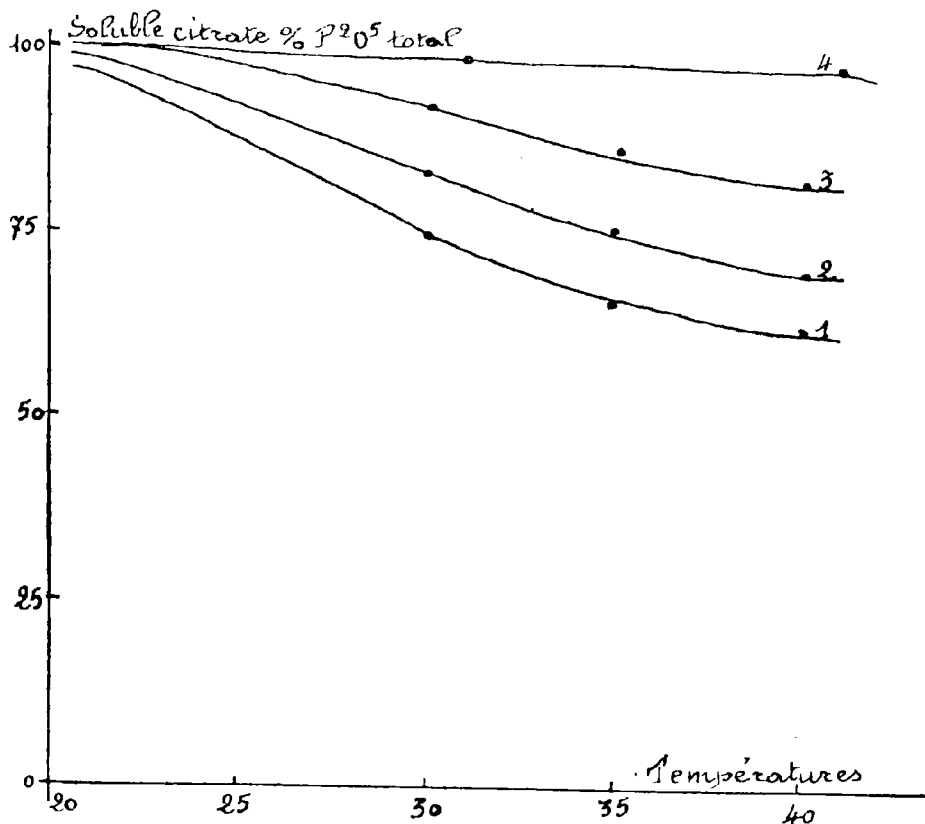


Figure 5 - Influence de l'alumine sur la solubilité citrate de phosphates bicalciques fluorés précipités à diverses températures.

La courbe 1 représente la solubilité des phosphates obtenus sans addition de  $Al^2O^3$

La courbe 2 représente la solubilité des phosphates obtenus avec addition de 0,81  $Al^2O^3$  %  $P^2O^5$  total soit la quantité théorique pour bloquer le fluor à la température ordinaire.

La courbe 3 représente la solubilité des phosphates obtenus avec addition de 2,44  $Al^2O^3$  soit 3 fois la quantité théorique.

On voit qu'au dessus de 20°, la vitesse de formation de la fluo-apatite est plus grande que la vitesse de formation de la cryolithe calcique. Même en triplant la dose d'alumine, on ne peut remonter à 100 % de solubilité.

Toutefois, il est possible d'obtenir une excellente solubilité aux températures supérieures à 25° en bloquant le fluor par une quantité d'alumine correspondant à la cryolithe calcique. Il suffit d'introduire l'alumine en même temps que la chaux au lieu d'introduire l'aluminium (sous forme de chlorure d'aluminium) dans la liqueur phosphorique. Le lait de chaux était additionné de chlorure d'aluminium ou bien d'hydrate d'aluminium, après neutralisation de la première fonction de  $PO^4 H^3$ . Introduite sous cette forme, une quantité théorique d'alumine est suffisante pour bloquer le fluor même à 40° (voir Fig. 5, courbe 4).

Cette différence d'action de l'alumine suivant qu'elle est ajoutée à la liqueur à précipiter ou au lait de chaux, peut s'expliquer de la façon suivante :

Dans le premier cas, le rapport  $F/Al_2O_3$  est toujours constant et égal à 2,6; dans le second cas, ce rapport est sûrement bien inférieur à 2,6, condition nécessaire pour bloquer le fluor. Cette hypothèse est confirmée par le fait que plus on emploie de lait de chaux dilué (et par suite une suspension diluée d'alumine), moins le blocage est efficace.

En résumé, nous avons constaté l'influence heureuse de faibles quantités d'alumine sur la solubilité citrate de phosphates bicalciques fluorés. Les phosphates obtenus conservent leur solubilité dans le temps ce que nous avons vérifié à de nombreuses reprises.

— *Influence de l'oxyde de fer.*

Quelques essais de blocage faits avec de l'oxyde de fer nous ont montré que cet oxyde avait une

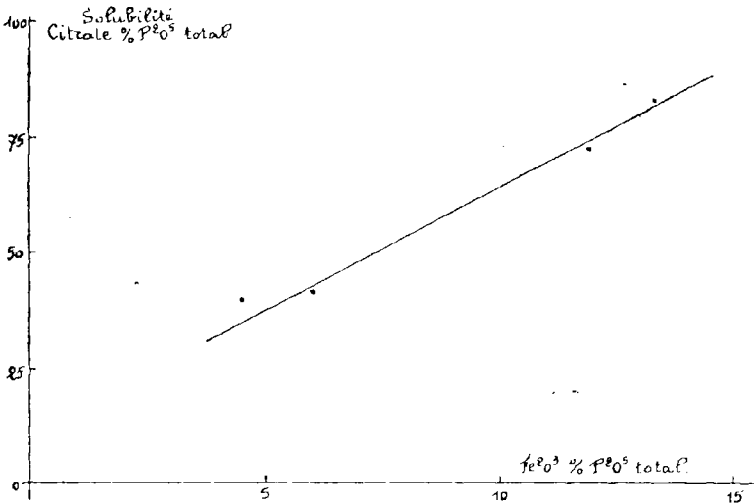


Figure 6 - Influence de l'oxyde de fer sur la solubilité citrate d'un phosphate bicalcique fluoré précipité à 20°

action moindre que l'alumine, ainsi que le prouve la courbe de la Fig. 6, Cette courbe représente la solubilité à 20° de phosphates obtenus par précipitation d'une liqueur phosphorique renfermant suffisamment de fluor pour obtenir la fluo-apatite avec addition croissante de F<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

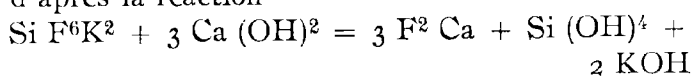
Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de corps définis renfermant à la fois du fer, du calcium, du fluor.

— *Influence de la silice et du potassium.*

Dans les liqueurs de phosphates monocalciques provenant de l'attaque des phosphates naturels riches en silice, le fluor se trouve principalement en solution sous forme d'acide fluo-silicique ou de son sel de calcium soluble. Nous avons pensé qu'il était possible de transformer ces sels en fluo silicate de potassium insoluble par addition de chlorure de potassium avant précipitation par la chaux. Le tableau ci-dessous montre que le blocage s'effectue à 21° (solubilité de phosphates précipités, par la chaux, de liqueurs phosphoriques renfermant une quantité de fluo-silicate de potassium correspondant à 4,2 F% P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>).

	21°	40°
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	39, 58	41, 55
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> sol. citrate	38, 75	17, 10
Soluble citrate % P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> total	98, 00	41, 1

La mauvaise solubilité à 40° s'explique par le fait que le fluo silicate peut réagir sur la chaux d'après la réaction



Ca F<sup>2</sup> formé, donnant ensuite de la fluo apatite.

---



### Bibliographie du Chapitre III

---

- 1 - FRANCK. Congrès Chimie Industr. 1934
  - 2 - P. PASCAL. Traité de Chimie minérale t. 7,  
p. 350.
-



## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

---

Nous avons mis au point diverses méthodes d'analyses

- a) méthode de dosage du fluor
- b) méthode de dosage du fer en présence de l'aluminium
- c) méthode de dosage de la silice en présence de fluor et d'acide phosphorique.

Enfin quelques modifications apportées à la méthode de mesure de la solubilité des phosphates dans le citrate d'ammoniaque nous ont permis d'obtenir des résultats constants pour un même échantillon.

### — *Phosphate bicalcique anhydre*

Nous avons montré que la solubilité du phosphate bicalcique anhydre dans le citrate d'ammoniaque alcalin (méthode officielle) dépend de la grosseur des cristaux, ce qui explique les anomalies parfois constatées. Le phosphate bicalcique anhydre, quelque soit son état physique, est complètement soluble dans le citrate d'ammoniaque si l'on prolonge le contact entre le phosphate et le

réactif. Il y aurait donc lieu de modifier la méthode officielle pour cet engrais extrêmement riche en acide phosphorique.

— *Phosphate bicalcique hydraté.*

Nous avons démontré que le fluor est la principale cause d'insolubilité de ce phosphate qui à l'état pur est complètement soluble dans le citrate d'ammoniaque.

1°) le corps qui se forme au sein du phosphate bicalcique lors de la précipitation par la chaux de la liqueur mère renfermant l'acide phosphorique et le fluor est de la fluo apatite  $(P^2O^5 \ 3 \ CaO)^3 \ Ca \ F^2$  corps totalement insoluble dans le citrate d'ammoniaque.

2°) la formation de la fluo apatite est une réaction limitée qui croît rapidement avec la température. Entre 26° 5 et 31° cette formation est quantitative.

3°) L'insolubilité des phosphates fluorés précipités au dessus de 26° 5 est sensiblement proportionnelle à la teneur en fluor. Ceci est valable jusqu'à environ 50°, température à laquelle se forme déjà du phosphate bicalcique anhydre s'il n'y a pas suffisamment de fluor pour faire exclusivement de la fluo apatite.

4°) Nous avons enfin démontré l'influence favorable sur la solubilité citrate des phosphates bicalciques fluorés de l'oxyde de fer et particulièrement de l'alumine. Dans le cas de l'aluminium

nous avons constaté un véritable blocage du fluor par formation de cryolithe calcique et nous avons précisé les conditions dans lesquelles doivent se faire les additions d'alumine.

---



SECONDE THESE

---

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA  
FACULTE

---

ELECTROANALYSE LENTE

ELECTROANALYSE RAPIDE

---

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  
Pr le Recteur  
Le Doyen délégué  
A. DUEZ