Exclu du prêt

50376
1961
6

50.376
1961
6

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Paul ROGEZ
Ingénieur E.N.S.C.L.
Licencié-ès-Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la neutralisation par l'ammoniaque des phosphates de calcium : comportement des phosphates bicalciques.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 JUIN 1961 devant la Commission d'examen

MM. H. LEFEBVRE Président

G. TRIDOT
F. MARION } Examinateurs

A mon Maitre

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A MA FEMME

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur TRIDOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, qui a dirigé nos travaux. Nous tenons à lui exprimer ici toute notre gratitude pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués au cours des trois années passées dans son laboratoire.

Nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté la présidence de notre Jury de Thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur MARION d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je tiens à remercier également les Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais pour l'aide matérielle qui m'a été apportée.

Que Madame LEMAN et tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma reconnaissance pour le climat de travail et d'amitié que j'ai rencontré auprès d'eux.

Laboratoire de Chimie Appliquée
Faculté des Sciences de Lille

La chimie des phosphates de calcium présente une certaine complexité, comme en témoignent les nombreuses études s'y rapportant et intéresse la minéralogie (Apatites naturelles) la biologie (constituants principaux des os) et la grande industrie chimique minérale pour la fabrication des engrais phosphatés et des superphosphates.

Les phénomènes d'hydrolyse sont particulièrement importants et influencés par de nombreux facteurs. Les composés en résultant peuvent présenter entre eux de grandes différences suivant les conditions où ils se forment. Notamment le phosphate bicalcique, qui existe sous les deux états : hydraté (Brushite) et anhydre (monétite), subit dans l'eau des réactions de dédoublement avec formation d'un composé plus basique dénommé d'une façon générale, phosphate tricalcique et passage en solution d'ions phosphoriques dont le comportement varie suivant le milieu réactionnel. Ces études d'hydrolyse ont été particulièrement étudiées par RINDELL, BUCH et ultérieurement SANFOURCHE et ses collaborateurs. La nature des phases solides précipitées et leur structure ont attiré l'attention de JOLIBOIS, CHAUDRON, GUERIN, BRASSEUR, MELON, DALLEMAGNE et de leurs collaborateurs.

D'autres auteurs se sont intéressés aux phosphates de calcium, en étudiant l'action de l'ammoniac en vue de substituer le cation ammonium à l'hydrogène des orthophosphates acides. Mais l'intervention de l'hydrolyse conduit à un phosphate tricalcique avec passage en solution de phosphates d'ammonium.

HACKSPILL et CLAUDE (1) en essayant de préparer du phosphate diammonique à partir de phosphate bicalcique sont arrivés à cette conclusion. BASSET (2) a montré qu'en l'absence d'eau, l'ammoniac ne réagit pas sur les phosphates bicalciques.

Citons également la série des Travaux de FLATT et collaborateurs concernant les diagrammes d'équilibre du système NH_4^+, Ca^{++}, H^+, NO_3^-, PO_4^{---}; H_2O.

En outre, de nombreuses études d'intérêt purement industriel se rapportent à l'ammonisation dont le but est : l'introduction d'ions ammonium dans les engrais phosphatés par neutralisation des dernières traces d'acide.

Notre étude consiste en la neutralisation par l'ammoniaque de solutions d'acide phosphorique, d'acide nitrique et de nitrate de calcium. Dans un premier chapitre nous étudions, en fonction du rapport Ca/P les différentes espèces chimiques et surtout les conditions de leur formation.

Le rôle du phosphate bicalcique est prépondérant et son hydrolyse conditionne le terme de l'évolution. Il se trouve en présence d'ions phosphates, d'ions ammonium, d'ammoniaque libre et de phosphate tricalcique.

Il nous a semblé intéressant de connaitre son comportement en présence de ces différents facteurs pris séparément ou ensemble. Dans un deuxième chapitre, nous étudions le comportement des phosphates bicalciques, hydraté et anhydre en milieu hydro-ammoniacal et l'influence des ions étrangers ou communs.

Dans le dernier chapitre les phases solides rencontrées lors des réactions sont identifiées et leur évolution thermique étudiée.

Ce mémoire comprend 4 parties :

I - Techniques expérimentales et méthodes analytiques.

II - Neutralisation par l'ammoniaque de solutions contenant les ions phosphates, nitrates et calcium.

III- Comportement des phosphates bicalciques en milieu hydro-ammoniacal :

- III A : sel hydraté
- III B : sel anhydre

IV - Etude des phases solides obtenues par hydrolyse ammoniacale des phosphates bicalciques.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET METHODES ANALYTIQUES

L'étude du comportement du phosphate bicalcique en milieu hydro-ammoniacal nécessitant une température constante, nous avons été conduits à utiliser un thermostat aménagé de manière à provoquer une agitation intense et constante des récipients contenant les mélanges étudiés.

Les phases solides sont identifiées par l'analyse chimique, la diffraction des rayons X et la spectrographie Infra-rouge.

Leur évolution thermique est suivie par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

THERMOSTAT -

La suspension de phosphate bicalcique dans une solution ammoniacale doit être agitée en vase clos et à température constante. Pour cela il faut opérer dans des tubes en pyrex, de 200 cm^3 de volume, fermés par des rodages ; les bouchons de caoutchouc conservent toujours, même après lavage énergique, des traces de produit des opérations précédentes.

Ces tubes sont fixés en leur milieu, perpendiculairement à un axe qui tourne horizontalement à environ 50 tours par minute. Nous obtenons de cette manière la meilleure agitation et éliminons ce facteur important en le maintenant constant. Les volumes de solution sont de l'ordre de 50 cm^3 et il n'est pas à craindre de centrifugation avec la vitesse de rotation adoptée.

Le tout est immergé dans l'eau maintenue à température constante, 20° $\pm$ 0,1 au moyen d'un thermomètre à contact commandant le circuit de chauffage. Une circulation d'eau permet de refroidir le bain quand la température ambiante est supérieure à celle désirée.

ANALYSE THERMOPONDERALE ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE -

Les pertes de poids par pyrolyse à l'air sont suivies avec une thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique. Cette technique est suffisamment connue pour que nous ne revenions pas sur son principe. Cependant il est utile de préciser que des programmes de chauffe très lents (4°/heure) ont été utilisés pour les études de déshydratation s'effectuant à basse température afin que les équilibres aient le temps de s'établir.

Parallèlement à l'analyse thermopondérale, les effets thermiques des échantillons lors de la pyrolyse sont suivis par analyse thermique différentielle avec enregistrement graphique des écarts de température, les extrémités du thermocouple différentiel étant reliées à un galvanomètre enregistreur A.O.I.P.

THERMOBALANCE SOUS VIDE -

Pour étudier la pyrolyse sous vide, nous avons été amenés à construire une thermobalance permettant de suivre les pertes de poids en continu lors du chauffage de l'échantillon.

Le principe utilisé est bien connu (3), nous l'avons adapté aux besoins du laboratoire de la façon suivante.

La figure 1 montre les détails du montage :

Le ressort (R) en acier est placé à l'intérieur d'un réfrigérant qui maintient sa température constante et évite les dilatations dues aux effets thermiques qui seraient une source d'erreur difficile à apprécier.

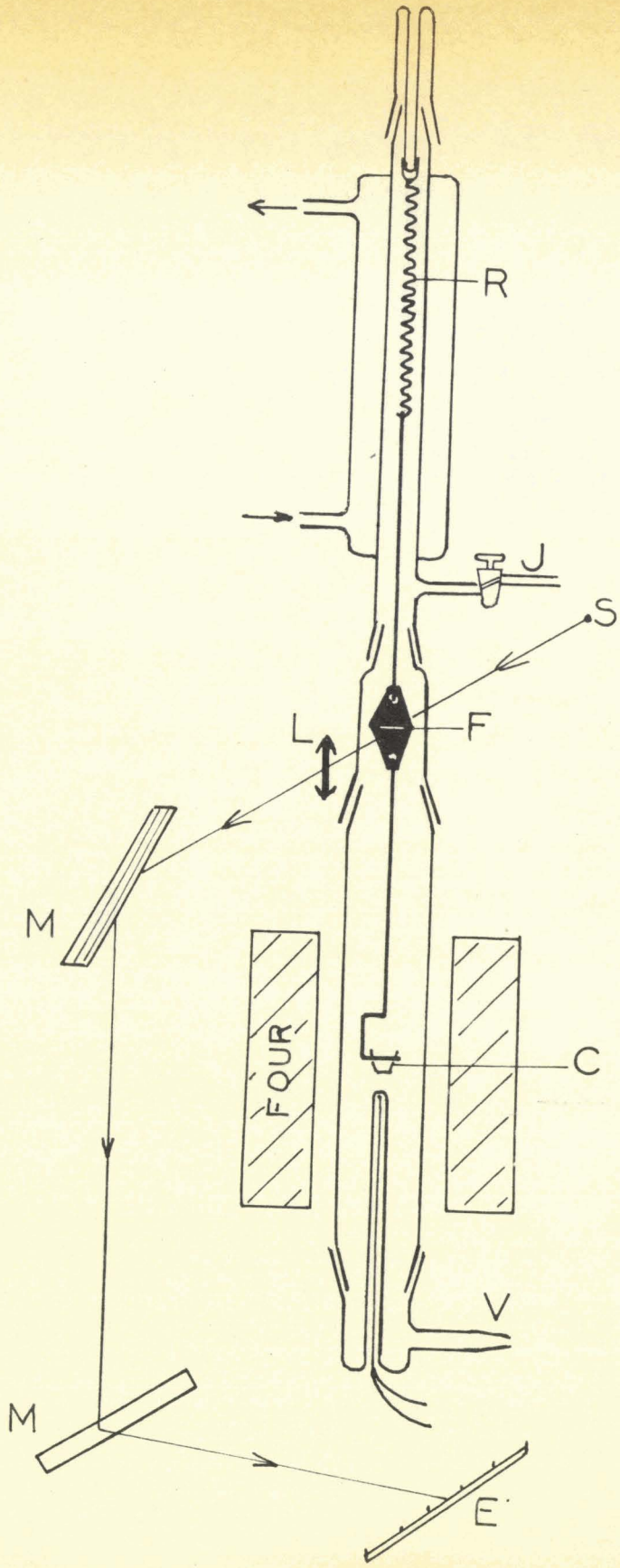


Fig.1 Thermobalance sous vide

Une tige de silice d'environ 70 cm éloigne le ressort du four et permet de suspendre le creuset. L'allongement reste faible (2 mm pour un poids de 80 mg) et varie linéairement en fonction des gains de poids ($\Delta l = A \Delta P$) dans le domaine d'utilisation.

La prise d'essai peut varier de 0 à 500 mg et le maximum de perte qui peut être enregistrée est de 100 mg.

L'enceinte renfermant le ressort et la suspension du creuset est constituée de cinq parties assemblées par des rodages. Partant du sommet de l'appareil, nous distinguons les différentes parties :

- un embout fermé muni d'une tige interne à laquelle est accroché le ressort.
- un réfrigérant avec à sa partie inférieure une tubulure latérale (J) permettant d'adapter une jauge à vide.
- une pièce intermédiaire en pyrex comme les deux premières mais sans défaut pour ne pas déformer le faisceau lumineux.
- un tube en silice dans lequel est placé le creuset.
- un embout à la partie inférieure muni d'une tige interne en silice et d'une sortie latérale (V) permettant de faire le vide.

Un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure est obtenu dans l'enceinte avec une pompe à palettes à deux étages.

Un four à programme permet de réguler la température du four.

Un couple ATE-BTE, placé dans la tige interne à la partie inférieure, aussi près que possible du creuset, donne sensiblement la température de l'échantillon.

Les variations de longueur du ressort sont observées avec un système optique. Une source (S) envoie un faisceau lumineux sur une plaque opaque percée d'une fente et solidaire de la partie inférieure du ressort. Deux miroirs M_1 et M_2 inclinés à 45° transforment les déplacement verticaux en déplacements horizontaux alors qu'une lentille (L) donne une image agrandie de la fente sur la cellule photoélectrique différentielle d'un enregistreur suiveur de spot SEFRAM.

Nous avons vérifié lors d'un essai à blanc en chauffant jusqu'à 800°C qu'il n'y avait aucun déplacement de la fente. Cet appareil donne des résultats reproductibles quelle que soit la température du four, le poids de l'échantillon et la perte de poids. La sensibilité sur l'enregistrement dépend de la distance entre la lentille et la cellule du graphispot, nous avons adopté un déplacement de 2,5 mm pour 1 mg de variation de poids.

DIFFRACTION DES RAYONS X -

Le générateur de Rayons X est un appareil BEAUDOIN à tube démontable équipé d'une anticathode de cuivre. Les spectres de diffraction obtenus avec la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre sont enregistrés avec une chambre à focalisation du type GUINIER (chambre NONIUS avec monochromateur à cristal courbé).

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR -

La figure 2 montre l'appareil utilisé pour mesurer les tensions

de vapeur des hydrates. Le produit à étudier, dans le ballon B, est maintenu à température constante en le plongeant dans un thermostat réglé au 1/10ème de degré. Lorsque l'équilibre est établi, la dénivellation du mercure est lue avec un cathétomètre au 1/20ème de mm.

II - METHODES ANALYTIQUES -

Les dosages que nous avons eu à effectuer portent sur les éléments suivants :

- Phosphore
- Calcium
- Azote (nitrique et ammoniacal)

DOSAGE DU PHOSPHORE -

Nous avons employé deux méthodes pour le dosage du phosphore.

Une méthode gravimétrique, par précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien et calcination à l'état de pyrophosphate de magnésium. Elle donne d'excellents résultats mais il est nécessaire de respecter scrupuleusement le mode opératoire pour éviter la précipitation de chaux ou de magnésie.

La prise d'essai, renfermant au plus 60 mg de phosphore est diluée à 500 cm^3, additionnée de 10 cm^3 de mixture magnésienne et 40 cm^3 de citrate d'ammonium. La précipitation se fait en neutralisant lentement la solution chaude par de l'ammoniaque diluée au 1/4 et en agitant. Après une douzaine d'heures de repos, la filtration et la calcination se font avec un creuset NORTON.

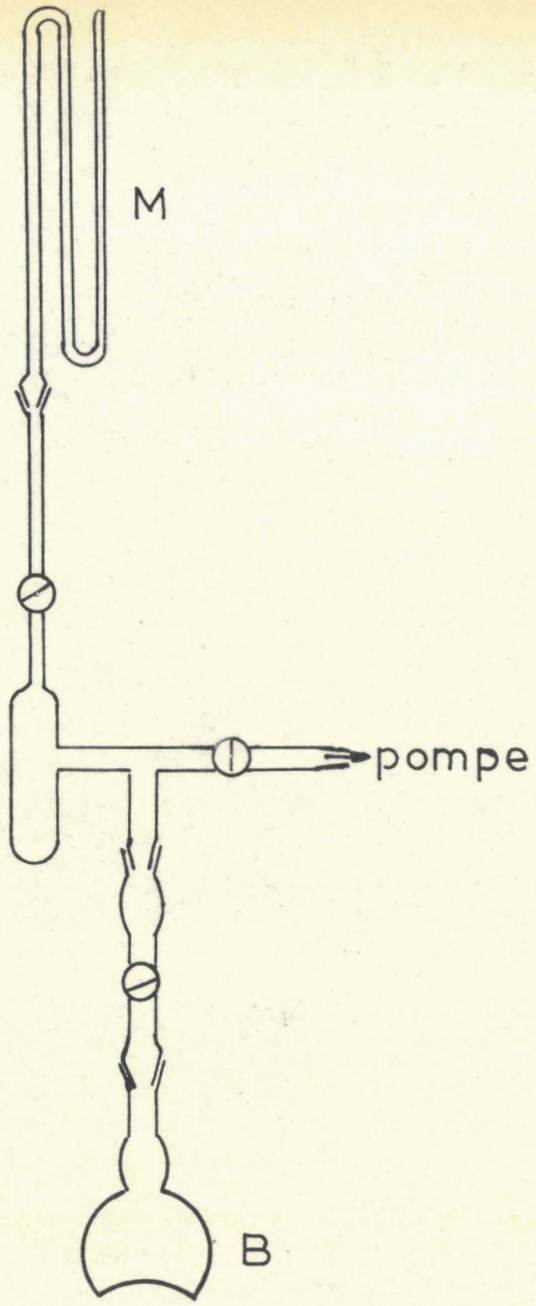


Fig. 2 Appareil pour les mesures des Tensions de vapeur

Il est parfois nécessaire de faire une double précipitation la première filtration se fait alors sur papier filtre.

Cette méthode a l'inconvénient d'être très longue aussi en avons nous recherché une deuxième plus rapide.

Nous avons retenu la méthode de BARTON (4) qui consiste à effectuer la colorimétrie dans les jaunes du phospho-molybdate obtenus en traitant une solution renfermant des ions phosphoriques par un mélange de molybdate et de vanadate d'ammonium en présence de nitrate.

La prise d'essai renfermant 2 à 3 mg de phosphore est additionnée de 25 cm^3 de réactif préparé de la façon suivante :

Dissoudre 20 g. de molybdate d'ammonium dans de l'eau distillée, dissoudre 1 g. de métavanadate d'ammonium dans de l'eau distillée, mélanger les deux solutions, acidifier avec 140 cm^3 d'acide nitrique à 40° Bé et porter à un litre.

Deux solutions étalons renfermant l'une 2 mg de phosphore, l'autre 3 mg permettent de tracer la droite :

Densité optique = k x Concentration en P.

La loi de BEER s'appliquant dans ce domaine de concentration.

Les densités optiques sont mesurées à 4.200 Å avec un spectrophotomètre JOBIN et YVON. Cette méthode est très rapide, particulièrement dans le cas de séries de dosages d'échantillons ayant des concentrations voisines.

DOSAGE DU CALCIUM -

Le calcium est dosé par la méthode classique, précipitation de l'oxalate suivi de sa titrimétrie par le permanganate.

Nous avons suivi un mode opératoire qui consiste à précipiter l'oxalate de calcium en milieu acétique, à chaud, pour former de gros cristaux très purs et faciles à laver. On laisse reposer plusieurs heures à chaud avant de filtrer et de laver très énergiquement à l'eau chaude. La titration en milieu sulfurique 4 N est faite à 70° par le permanganate jusqu'à coloration rose persistante.

DOSAGE DE L'AZOTE -

- Azote ammoniacal :

La méthode utilisée est classique, distillation de l'ammoniac en milieu alcalin.

- Azote nitrique :

Ce dosage également très connu consiste à réduire l'azote nitrique en milieu alcalin par l'alliage de DEVARDA, il suffit de distiller et de recueillir l'ammoniac dans un volume mesuré d'acide titré.

CHAPITRE II

NEUTRALISATION PAR L'AMMONIAQUE DE SOLUTIONS CONTENANT DES IONS PHOSPHATE, NITRATE ET CALCIUM

Nous nous proposons de suivre l'évolution d'un système comprenant à la fois des ions phosphates, nitrate et calcium en milieu acide par neutralisation à l'ammoniaque.

De très nombreuses études se rapportent à la neutralisation par l'ammoniac de solutions contenant des ions orthophosphoriques et calcium. Elles procèdent toutes de façon différente suivant le but recherché. Ce sont en grande majorité des essais semi-industriels en relation directe avec la fabrication d'engrais. A signaler parmi les études les plus récentes celle de la T.V.A. (5 - 6 - 7 - 8) de BROSHEER et LENFESTY (9) et notamment celles d'ANDRES relatives à l'addition de certains sels métalliques avant la neutralisation (10).
D'autres mémoires sont relatifs à l'action de l'ammoniac sur le phosphate monocalcique (11) (12), ces mémoires étant accompagnés de nombreuses références bibliographiques.

Malgré tous ces travaux, il est difficile de savoir exactement le rôle du phosphate bicalcique qui apparait comme intermédiaire important lors de cette neutralisation mais évolue vers la formation de phosphate tricalcique suivant les conditions opératoires et notamment les conditions initiales. Le but de notre étude tend à suivre et à interpréter cette évolution notamment en fonction du rapport Ca/P des solutions initiales. A notre connaissance, aucun travail nettement dirigé dans ce sens n'a été entrepris.

Les solutions de départ sont constituées synthétiquement au moyen de réactifs purs (acide phosphorique, acide nitrique, nitrate de calcium) en faisant varier le rapport Ca/P et en évaluant pour des additions successives d'ammoniaque les différentes espèces chimiques qui prennent naissance et qui sont classées en phosphate soluble, phosphate bicalcique et phosphate tricalcique.

Pour tous les essais :

- La concentration en P_2O_5 est maintenue constante et égale à 280 gr/litre.

- La concentration en azote nitrique est la même pour tous les mélanges et telle que $NO_3^-/P_2O_5 = 3,70$ (en moles)

Cinq séries d'essais sont réalisées avec des rapports Ca/P égaux à 0,6 ; 0,675 ; 0,8 ; 0,9 et 1 donc supérieurs à 0,5 qui correspond au phosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2$ Ca

Pour chacun de ces rapports, des quantités d'ammoniaque 10 N sont additionnées de telle façon que NH_3/P varie et que le volume final de l'ensemble soit 100 cm^3. Les opérations sont effectuées à la température de 80°C maintenue constante pendant toute la durée de la neutralisation qui est relativement courte : deux heures. Les réactions n'étant pas instantannées on ne mesure le pH du milieu réactionnel qu'à l'équilibre. Les phases solides et la solution, séparées par filtration sont soumises à l'analyse. Les phases solides sont constituées uniquement de phosphate bi ou tricalcique, la présence d'azote nitrique ou ammoniacal n'y a jamais été constatée.

Pour chaque rapport Ca/P, les résultats sont reportés sur des graphiques de manière à faire apparaitre les variations des différents facteurs intéressants.

En abscisses sont portés les rapports NH_3/P dont la limite inférieure est déterminée par l'apparition de phosphate bicalcique et la limite supérieure par la précipitation de tout le calcium sous forme de phosphate tricalcique.

Les ordonnées indiquent :

- le pH du milieu réactionnel
- le pourcentage de P soluble dans l'eau
- le pourcentage de P sous forme de phosphate bicalcique
- le pourcentage de P sous forme de phosphate tricalcique.

1 - ETUDE DE LA NEUTRALISATION EN FONCTION DU RAPPORT Ca/P -

Nous donnons les résultats pour cinq rapports différents mais à titre d'exemple, pour le premier, nous décrivons le détail des calculs pour la détermination des constituants ou ions identifiés.

Ca/P = 0,6 :

Les courbes obtenues (figure 3) montrent qu'un phosphate insoluble est présent pour $NH_3/P = 1,5$. Son spectre de diffraction X et l'analyse chimique l'identifient au phosphate bicalcique anhydre. Le maximum de phosphate insoluble est atteint pour la valeur de NH_3/P égale à 2,225. En rapportant à 1 atomegramme de phosphore au total, les constituants présents sont répartis comme suit :

- 0,6 mole de PO_4 Ca H
- 0,4 atomegramme de phosphore en solution
- 1,825 mole de NO_3^-
- 2,225 moles de NH_4^+

Les ions phosphoriques sont $PO_4H_2^-$

L'ammoniaque ensuite ajouté sert à neutraliser ces ions, ils seront totalement transformés en PO_4H^{--} pour $NH_3/P = 2,225 + 0,4 = 2,625$.

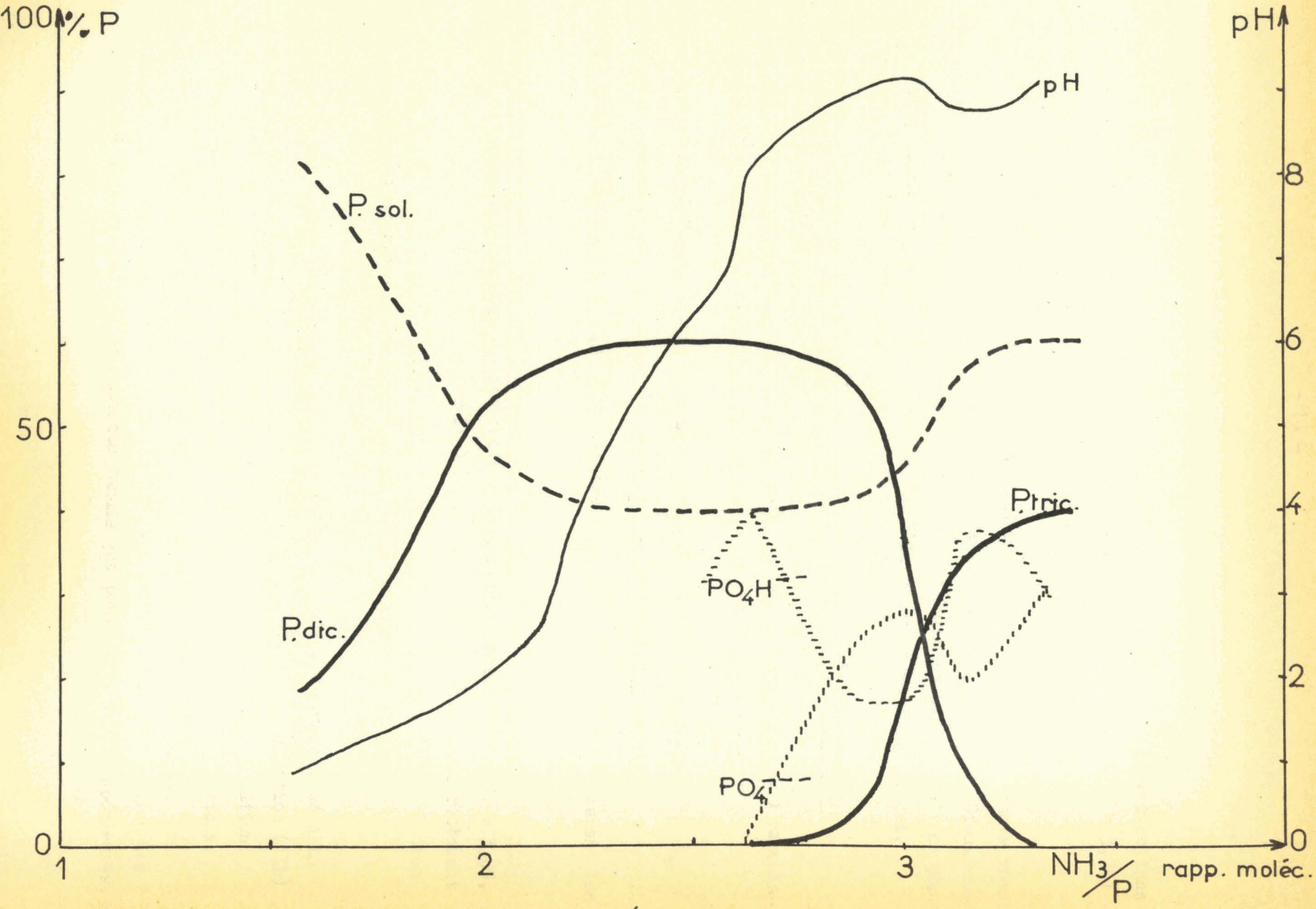

100 % P
50
0
pH
8
6
4
2
0
pH
P. sol.
P.dic.
P.tric.
PO_4H^{--}
PO_4^{---}
1
2
3
NH_3/P
rapp. moléc.

Fig. 3 Ca/P = 0,6

La courbe de pH du milieu réactionnel manifeste ces réactions par deux points d'inflexion, le premier pour $NH_3/P = 2,225$ (pH = 3,75) le second pour $NH_3/P = 2,625$ (pH = 8).

Dès que cette dernière valeur est atteinte, le phosphate bicalcique disparait rapidement et complètement pour $NH_3/P = 3,33$. Simultanément, 0,4 mole de phosphate tricalcique se forme et 0,2 mole d'ions phosphoriques passent en solution suivant la réaction de dédoublement.

$$\text{(IIa)}\quad 3\ PO_4Ca\ H \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3 + PO_4\ H^{--} + 2\ H^+$$

Cette transformation se produit sous l'influence de l'ammoniaque.

$$\text{(IIb)}\quad 3\ PO_4\ Ca\ H + 2\ NH_3 \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3 + PO_4\ H^{--} + 2\ NH_4^+$$

L'ammoniaque sert d'autre part à neutraliser partiellement les ions $PO_4\ H^{--}$ en PO_4^{---}.

Le pH, jusqu'ici croissant, diminue à partir de $NH_3/P = 3,05$, passe par un minimum et croît à nouveau. Cette anomalie est directement liée aux concentrations des ions $PO_4\ H^{--}$ et PO_4^{---} dans la solution et dont les variations sont reproduites sur la figure 3.

Pour NH_3/P supérieur à 2,625, l'ammoniaque est utilisé à la fois pour la neutralisation des ions $PO_4\ H^{--}$ et pour la réaction (IIb) de transformation du bicalcique. Cependant il n'y a aucune relation entre les proportions d'ammoniaque utilisées par ces deux réactions.

Pour NH_3/P compris entre 2,625 et 2,9, la neutralisation des ions $PO_4\ H^{--}$ est prépondérante tandis que pour des valeurs supérieures,

l'ammoniaque introduit participe surtout à la transformation du bicalcique. Il s'ensuit que le rapport $\frac{(PO_4^{---})}{(PO_4H^{--})}$ croît, devient supérieur à 1 pour $NH_3/P = 2,9$ puis décroît et redevient inférieur à 1 malgré les additions d'ammoniaque.

Deux explications sont possibles :

- soit que la réaction (IIb) ne dépende pas du pH, donc du rapport $\frac{(PO_4^{---})}{(PO_4H^{--})}$ mais de la concentration totale en NH_4^+

- soit qu'elle est favorisée par le phosphate tricalcique qu'elle forme.

Pour $NH_3/P = 3,325$, la transformation est totale et le phosphore est réparti en :

- 0,4 mole de $(PO_4)_2\ Ca_3$
- 0,3 mole de $PO_4\ H^{--}$
- 0,3 mole de PO_4^{---}

<u>Ca/P = 0,675</u> :

Pour des solutions initiales de rapport Ca/P égal à 0,675 les courbes obtenues (figure 4) sont semblables à celles que nous venons d'étudier pour le rapport précédent.

Cependant, il faut tout d'abord remarquer une formation plus abondante de phosphate bicalcique dont le domaine d'existence (palier

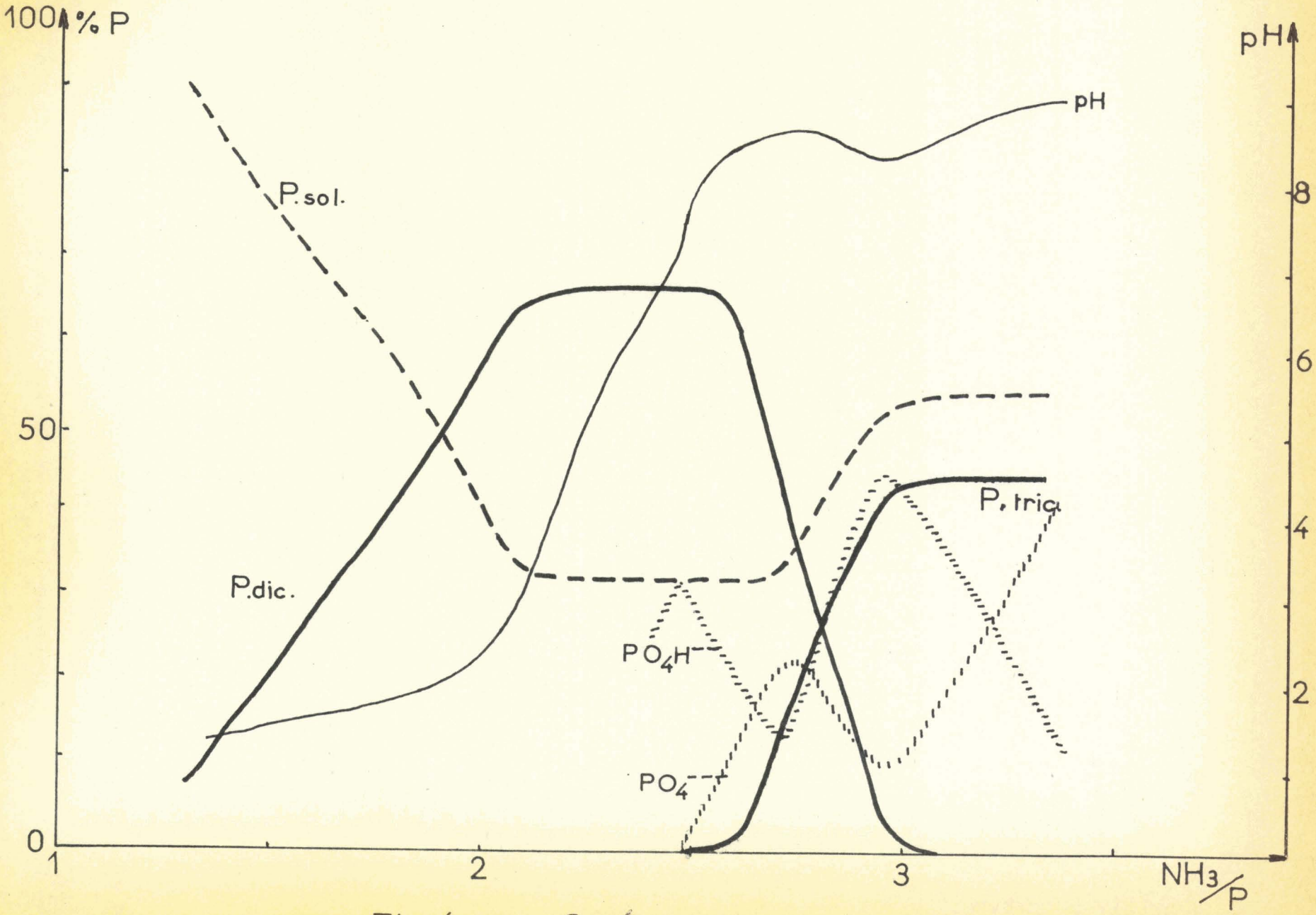


Fig. 4 Ca/P = 0,675

pour lequel la quantité de phosphore sous forme insoluble ne varie pas) diminue. D'autre part l'ensemble des courbes représentant les variations du phosphore dans les différentes phases est déplacé vers des rapports NH_3/P plus faibles. Ces faits sont en accord et confirment les résultats déjà acquis, à savoir que le maximum de phosphore insoluble est atteint lorsque, en solution, la concentration en NH_4^+ est égale à la somme des concentrations : $NO_3^- + PO_4 H_2^-$.

En rapportant à 1 atomegramme de P au total nous avons pour $NH_3/P = 2,150$ (début de concentration constante en phosphate bicalcique).

- 0,675 mole de PO_4 Ca H
- 2,15 moles de NH_4^+
- 1,825 mole de NO_3^-
- 0,325 mole de $PO_4 H_2^-$

La transformation du bicalcique débute pour $NH_3/P = 2,475$ (2,15 + 0,325) soit, comme dans le cas précédent lorsque les ions phosphoriques en solution sont sous forme de $PO_4 H^{--}$. Cependant, cette transformation débute à une valeur du pH plus faible que précédemment.

La courbe de variation de pH présente également l'anomalie, légère diminution, lors de la transformation du bicalcique mais pour une valeur plus faible du rapport NH_3/P.

<u>Ca/P = 0,8</u> :

Les remarques précédentes sont encore valables, comme en témoignent les courbes rapportées sur la figure 5 :

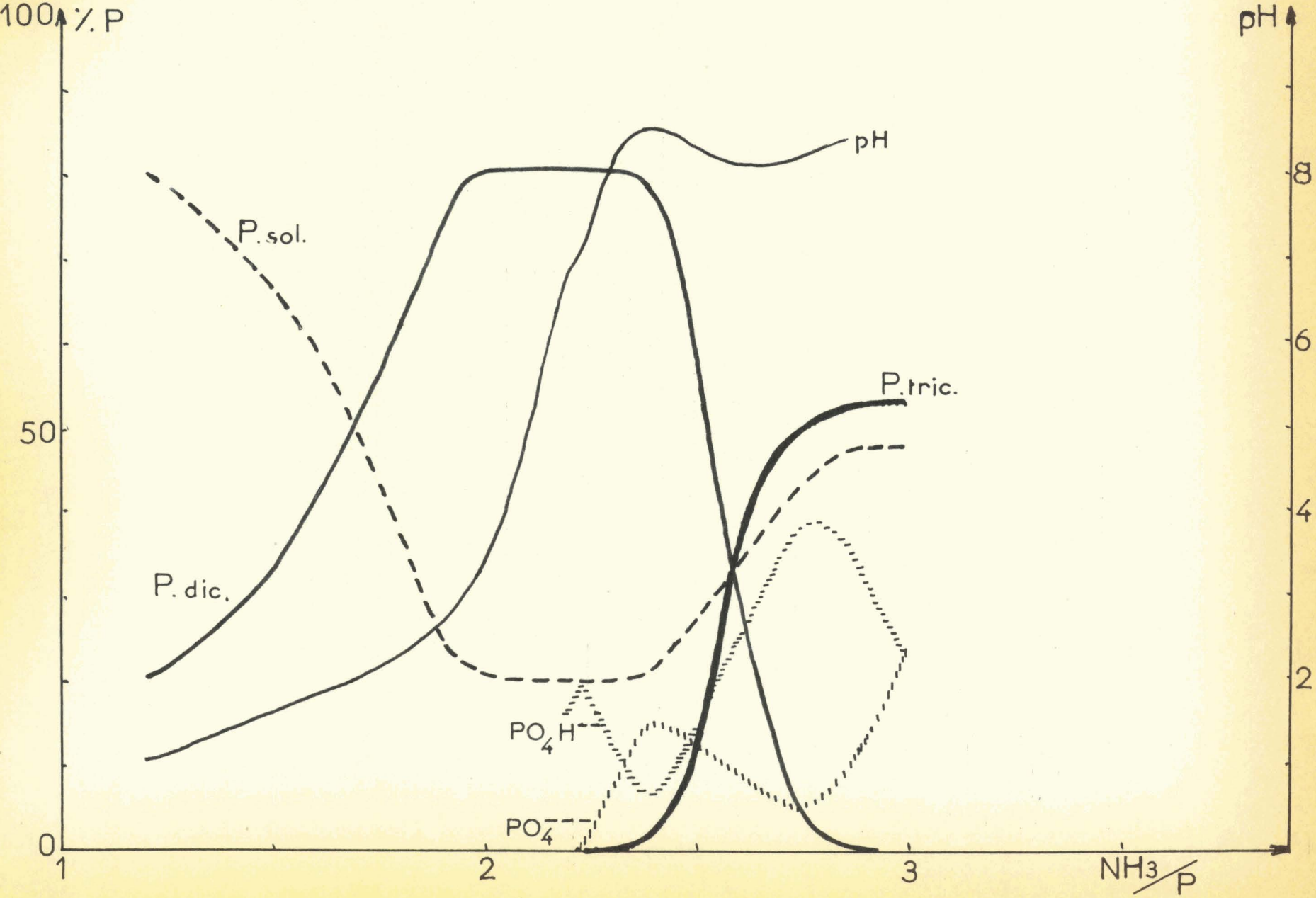


Fig. 5 Ca/P = 0,8

- diminution du domaine d'existence du phosphate bicalcique qui apparait en plus grande quantité : 0,8 mole entre les valeurs 2,025 et 2,225 du rapport NH_3/P
- déplacement de l'ensemble des courbes vers des concentrations moins fortes en ammoniaque.

Le pH correspondant au début de transformation en phosphate tricalcique est encore plus faible que précédemment.

<u>Ca/P = 0,9</u> :

Des observations analogues peuvent être faites pour les courbes relatives à ce rapport (figure 6) :

0,9 atomegramme de phosphore est à l'état de phosphate bicalcique entre $NH_3/P = 1,925$ et 2,025.

La seule différence notable avec les essais précédents provient d'une répartition différente du phosphore, par exemple pour le rapport $NH_3/P = 2,4$.

- dans l'insoluble : 0,3 atomegramme sous forme de phosphate bicalcique et 0,4 atomegramme sous forme de phosphate tricalcique.
- en solution : 0,3 mole d'ions phosphoriques.

Or, il n'y a que 2,4 moles d'ions NH_4^+ pour 1,825 mole d'ions NO_3^- et 0,3 mole d'ions phosphoriques ; donc les ions phosphoriques sont PO_4H^{--} et $PO_4H_2^-$.

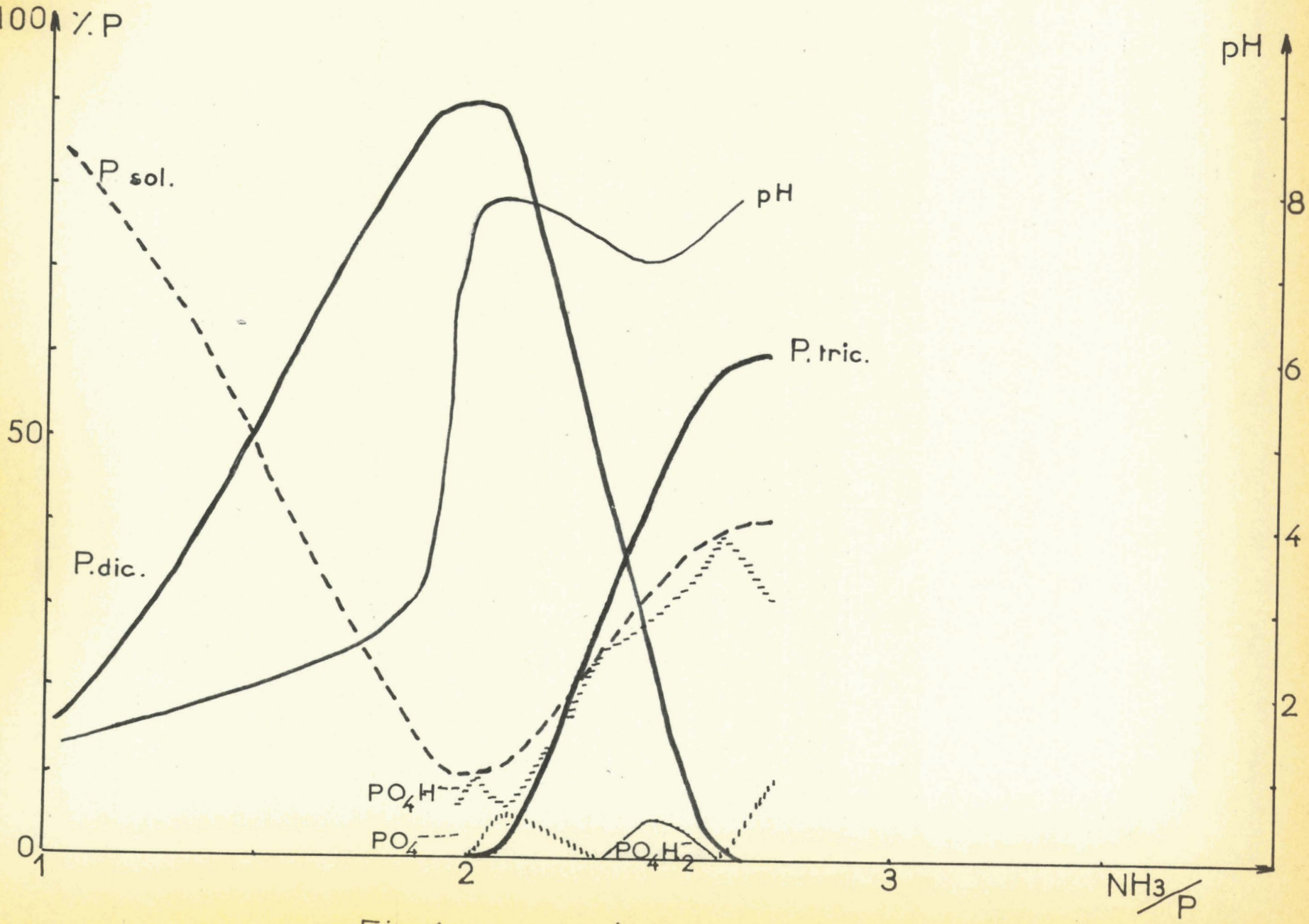


Fig.6 Ca/P = 0 9

Soient x et y les quantités de ces deux ions :

$$x + y = 0,3$$

$$2x + y = 2,4 - 1,825 = 0,575$$

d'où :

$$x = 0,275$$
$$y = 0,025$$

Le bicalcique peut donc être transformé en phosphate tricalcique même en présence d'ions $PO_4 H_2^-$ suivant la réaction :

$$\text{(IIc)}\ 3\ PO_4Ca\ H + NH_3 \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3 + PO_4\ H_2^- + NH_4^+$$

<u>Ca/P = 1</u> :

Dans ce dernier cas (figure 7) les proportions de calcium et de phosphore sont celles du phosphate bicalcique.

Dès que la concentration en ions ammonium devient égale à celle des ions nitriques ($NH_3/P = 1,825$) tout le phosphore se trouve dans l'insoluble sous forme de PO_4 H Ca dont le palier de concentration constante en fonction de la concentration en ammoniaque devient pratiquement inexistant.

La transformation en phosphate tricalcique a lieu entre $NH_3/P = 1,825$ et 2,485 suivant les réactions (IIb) et (IIc) avec réappration des ions phosphoriques $PO_4\ H_2^-$ et $PO_4\ H^{--}$.

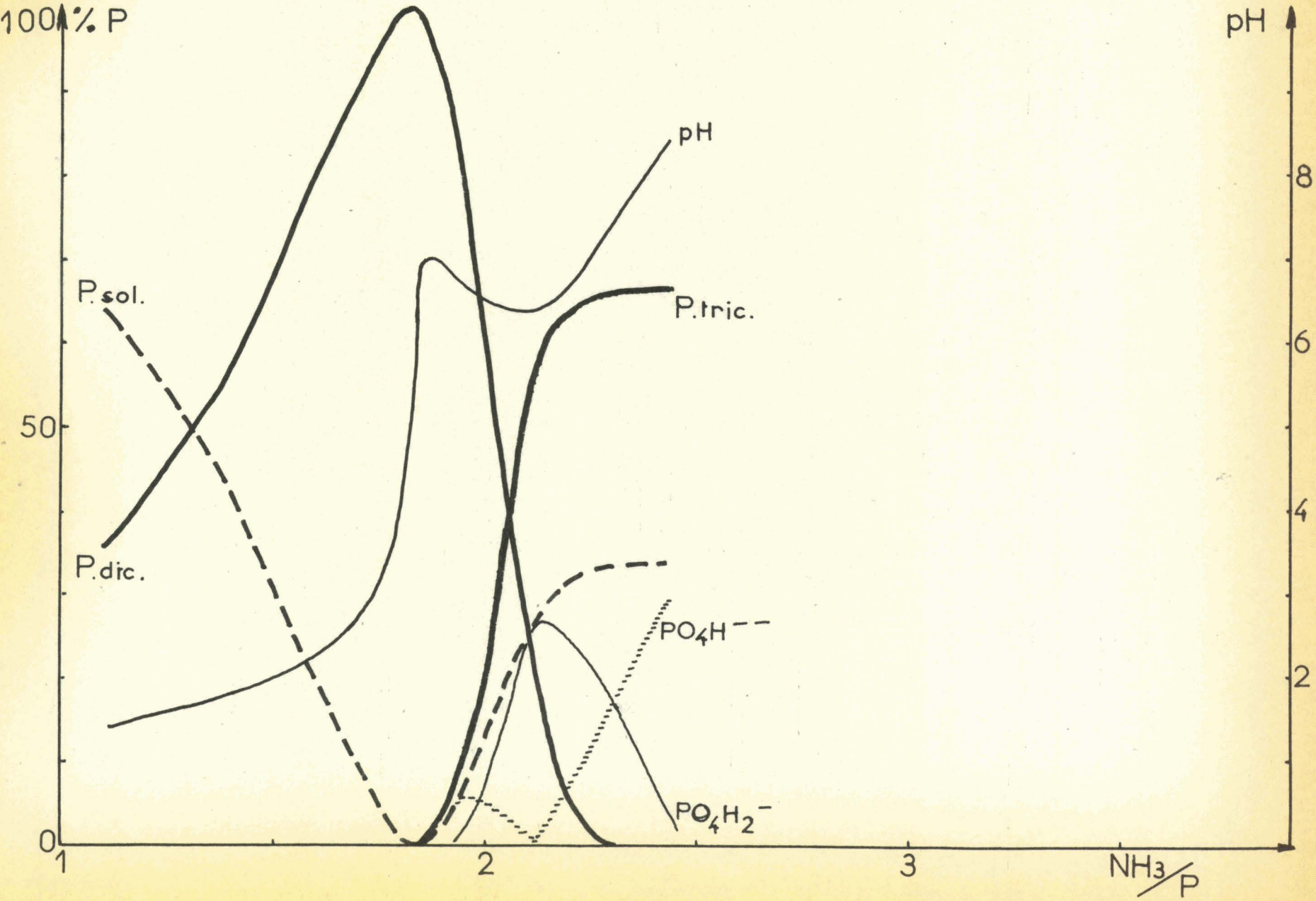


Fig. 7 Ca/P = 1

2 - INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS -

Afin de comparer ces cinq séries de courbes entre elles et de suivre leurs déplacements vers des rapports plus faibles de NH_3/P quand Ca/P est plus élevé, nous avons sur la figure 8, en portant en abscisses le rapport NH_3/P et en ordonnées Ca/P relevé les points caractéristiques suivants :

Courbe A :

Points correspondant au début du palier représentant une concentration constante du phosphore soluble dans l'eau.

Ces points sont les mêmes que ceux marquant le passage de tout le calcium dans la phase insoluble.

Courbe B :

Cette courbe donne en fonction du rapport Ca/P, la valeur de NH_3/P dès qu'apparaissent les premières traces de phosphate tricalcique suivant les réactions IIb et IIc.

Courbe C :

Elle est formée des points correspondant à la fin de la transformation du bicalcique en tricalcique.

Courbes a - b - c :

Les valeurs des pH correspondant à chacun des points des courbes précédentes sont portées sur le même graphique et donnent les courbes a, b, c correspondant respectivement à A, B, C.

Les déplacements déjà observés de chacun de ces points caractéristiques peuvent ici être suivis sur un même graphique.

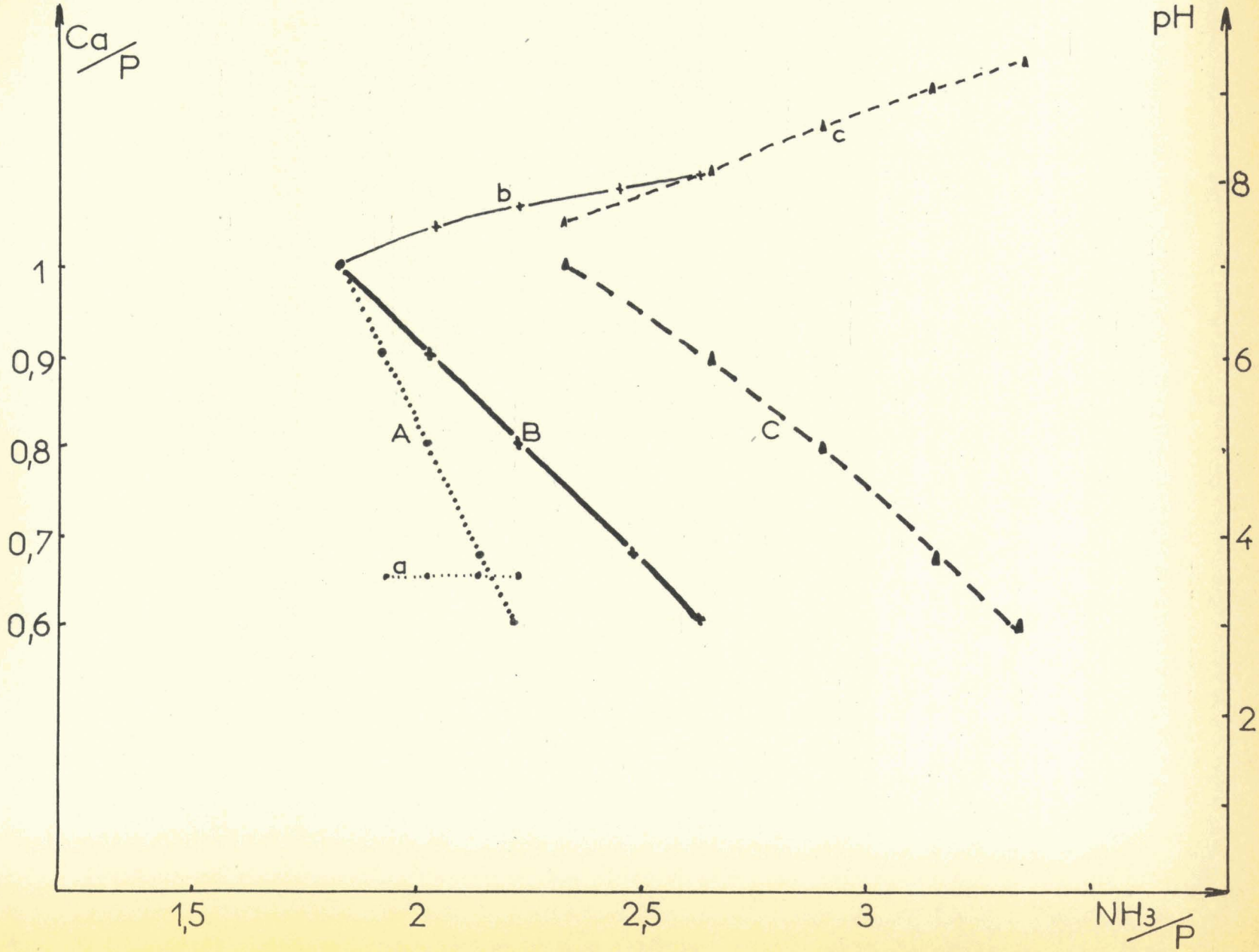


Fig.8

A est une droite de pente - 1, la vérification par le calcul se fait de la façon suivante. Pour chacun de ses points, les éléments présents sont répartis comme suit : le calcium est dans l'insoluble sous forme de phosphate bicalcique, associé donc au même nombre d'atome-gramme de phosphore. Dans la solution sont présents : le reste du phosphore, en ions $PO_4 H_2^-$, 1,825 mole de NO_3^- et l'ammoniac à l'état de NH_4^+.

Les quantités de ces différents ions vérifient l'équation :

(1) $(NO_3^-) + (PO_4 H_2^-) = (NH_4^+)$

or $(PO_4 H_2^-) = (P \text{ total}) - (Ca \text{ total})$

et $(NH_4^+) = (NH_3)$

(NO_3^-) est constant $= k$

l'équation (1) devient :

$$k + P - Ca = NH_3$$

$$\frac{k}{P} + 1 - \frac{Ca}{P} = \frac{NH_3}{P}$$

Pour une valeur donnée de P, $NH_3/P = f\ (Ca/P)$ est une droite de pente - 1. Pour Ca = P, la valeur de NH_3 est $k = (NO_3^-)$.

De la même façon on démontre que B est une droite de pente - 2. La seule différence avec le cas précédent est que les ions phosphoriques sont $PO_4 H^{--}$ et de ce fait :

$$(NH_4^+) = (NO_3^-) + 2\,(PO_4H^{--})$$

$$NH_3 = k + 2\,(P - Ca)$$

$$\frac{NH_3}{P} = \frac{k}{P} + 2 - \frac{2\,Ca}{P}$$

Pour une valeur donnée de P, $NH_3/P = f\,(Ca/P)$ est une droite de pente - 2. Pour Ca = P, la valeur de NH_3 est $k = (NO_3^-)$.

Les points de la courbe C s'écartent davantage de la droite B à mesure que le rapport Ca/P diminue. La distance entre les points de même ordonnée sur B et C, donne la quantité d'ammoniaque nécessaire pour transformer tout le phosphate bicalcique en tricalcique. Il faut davantage d'ammoniaque lorsque le rapport Ca/P est plus faible, c'est-à-dire qu'il y a moins de phosphate bicalcique dans l'ensemble. Ceci résulte de deux faits :

- d'une part la solution est moins riche en ions phosphoriques

- d'autre part pour des rapports Ca/P égaux à 0,9 et 1, comme nous l'avons fait remarqué plus haut, la transformation se fait en présence d'ions $PO_4\,H_2^-$ suivant la réaction (IIc).

La courbe a, pH correspondant aux points de la droite A indique que la précipitation de tout le calcium sous forme de phosphate bicalcique se fait à pH constant quel que soit le rapport Ca/P.

Il n'en est pas de même quant au début et à la fin de la transformation en tricalcique. Lorsque le rapport Ca/P augmente de 0,6 à 1, le début et la fin de la transformation du bicalcique se font à des pH de plus en plus bas (courbes b et c).

ELLIOT, SHARP et LEWIS (13) dans une étude tout à fait différente concluaient de façon analogue, le pH de transformation de la brushite en apatite augmente quand le rapport Ca/P initial diminue.

CONCLUSION -

De cette étude de la neutralisation, il s'ensuit que deux phénomènes principaux retiennent l'attention. D'abord, le premier précipité qui apparait est du phosphate bicalcique anhydre, étant donnée la température. Il existe seul comme phase solide mais par la suite, un deuxième phénomène se produit : apparition de phosphate tricalcique avec mise en liberté d'ions phosphoriques qui évoluent à mesure que la neutralisation se poursuit.

La solution initiale soumise à la neutralisation contient également des ions H^+ et des ions NO_3^- , il s'ensuit que les réactions risquent d'être perturbées et qu'il est difficile dans ces conditions d'atteindre le mécanisme exact de la transformation du bicalcique.

Le pH, la concentration en ions ammonium et le précipité de phosphate tricalcique formé sont autant de facteurs qui influent sur la transformation du bicalcique sans que l'on connaisse la portée exacte de leur action.

De plus, le phosphate tricalcique est formé à des pH de moins en moins élevés quand le rapport Ca/P augmente.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DES PHOSPHATES BICALCIQUES

EN MILIEU HYDROAMMONIACAL

La neutralisation étudiée dans le chapitre précédent met en évidence le rôle primordial du phosphate bicalcique. Il apparait que la transformation de ce bicalcique en phosphate tricalcique soit complexe et la bibliographie, abondante cependant n'envisage jamais directement cette transformation dans les conditions ou elle se produit lors de cette neutralisation. Il est donc nécessaire de connaitre le comportement du phosphate bicalcique en partant de solutions hydroammoniacales diversement concentrées et en étudiant l'influence de différents facteurs, notamment la présence d'ions étrangers apportant, soit des ions ne participant pas à la réaction (chlorure, nitrate) soit des ions phosphates ou ammonium, ou bien du phosphate tricalcique lui-même.

Suivant la température à laquelle s'opère la neutralisation, le phosphate bicalcique se présente sous forme bihydratée (brushite) ou bien sous forme anhydre (monétite).

Notre étude se divise donc en deux parties relatives aux deux phosphates envisagés mais elle est limitée volontairement au point de vue de la température, les phénomènes n'ont été envisagés qu'à 20°. Les phases solides obtenues dans ces différentes transformations sont étudiées dans le chapitre suivant.

III - A - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE BIHYDRATE EN MILIEU HYDROAMMONIACAL

1 - PREPARATION DU PHOSPHATE BICALCIQUE BIHYDRATE -

Le phosphate bicalcique hydraté est préparé par double décomposition entre le chlorure de calcium et le phosphate disodique en solution chlorhydrique suivant la méthode préconisée par J.C. BAILLAR Jr. (14)

$$Na_2 H PO_4 , 2H_2O + Ca Cl_2 , 6H_2O \longrightarrow Ca H PO_4 , 2H_2O + 2 Na Cl + 6 H_2O$$

Trois solutions sont préparées en dissolvant :

- 110 g. de $Ca Cl_2$, 6 H_2O (0,5 mole) dans un litre d'eau.
- 90 g. de $Na_2 H PO_4$, 2 H_2O + 5 g. de phosphate bipotassique dans un litre d'eau chaude que l'on refroidit ensuite jusqu'à la température ambiante.
- 10 g. de phosphate monopotassique dans 0,5 litre d'eau

Cette dernière solution agitée mécaniquement et maintenue à la température ambiante dans un bécher de trois litres est additionnée simultanément des deux autres, goutte à goutte et à la même vitesse.

Le pH du milieu, initialement de 4 est maintenu entre 4 et 5 par addition si nécessaire de phosphate monopotassique. L'opération dure de 2 $\frac{1}{2}$ à 3 heures. Le phosphate bicalcique bihydraté est séparé de la solution par filtration, lavé trois fois avec des portions de 330 cm^3 d'une solution contenant quelques gouttes d'acide phosphorique par litre d'eau, et finalement par de l'alcool (250 cm^3). Il est nécessaire d'effectuer les lavages très rapidement (20 minutes au maximum) afin d'éviter toute hydrolyse du phosphate bicalcique.

Le produit séché à l'air, à la température ordinaire est tout à fait analogue à celui décrit par Mme LANG-DUPONT (15).

Le phosphore est dosé par précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien et le calcium précipité à l'état d'oxalate titré ensuite par manganimétrie comme nous l'indiquons dans le chapitre I.

Les résultats sont portés dans le tableau n° 1.

	P %	Ca %	Ca/P moléculaire
Quantité théorique ..	18,02	23,25	1
Quantité trouvée	18,15	23,10	0,986

TABLEAU N° 1

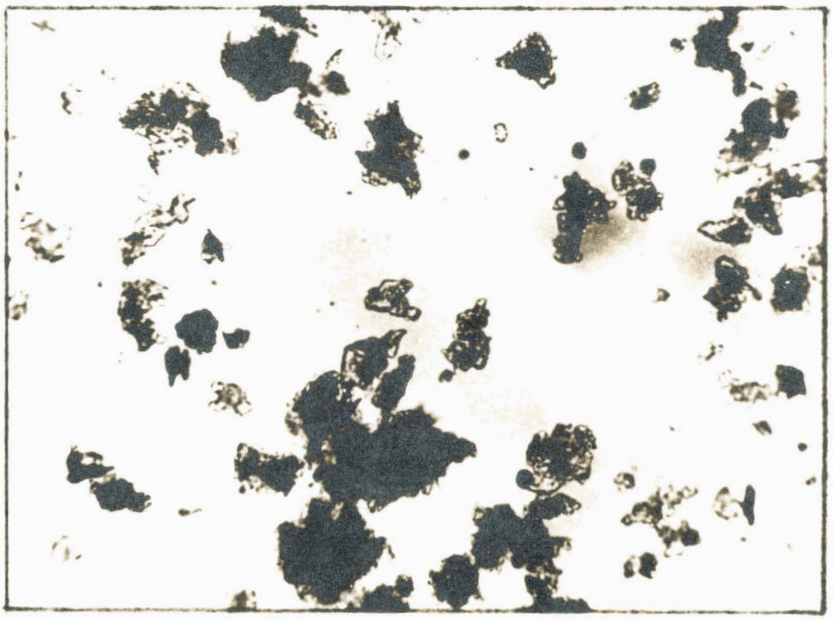
Le produit reste donc très légèrement acide. L'examen au microscope révèle que les cristaux sont des petites lamelles transparentes parfois accolées.
(Photographie : PO_4 Ca H, 2 H_2O avant broyage)

Le tamisage du phosphate bicalcique provenant d'une même préparation sépare les amas de cristaux de grosseurs différentes et une très fine poudre d'apparence neigeuse, passant au tamis 300 (ouvertures de 0,05 mm) constituée essentiellement de petits cristaux bien individualisés.

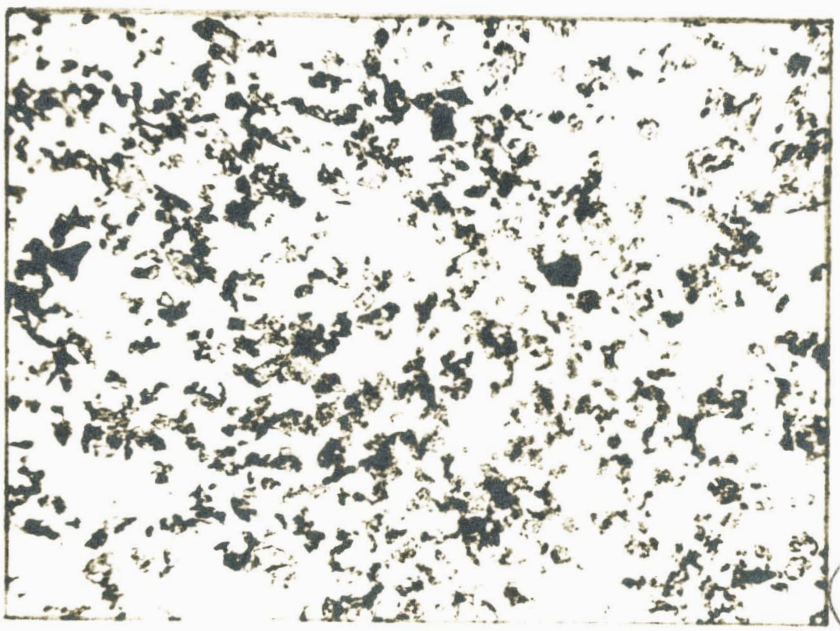
L'action de l'ammoniaque sur les différentes fractions du tamisage donne des résultats très différents réunis dans le tableau n° 2 le pourcentage de transformé correspond à la quantité de phosphate bicalcique attaqué, toutes conditions étant égales par ailleurs.

PO_4 Ca H, 2 H_2O	Transformation
Refus au tamis 180	41 %
Refus au tamis 220	38 %
Refus au tamis 250	32,5 %
Refus au tamis 300	13,7 %
Passé au tamis 300	11,2 %

TABLEAU N° 2



$PO_4CaH,2H_2O$ avant broyage



BU LILLE

$PO_4CaH,2H_2O$ broyé, lavé, tamisé (tamis 300)

L'évolution est d'autant plus rapide que les amas sont plus gros. Il est logique d'envisager qu'à l'intérieur d'un groupe de petits cristaux accolés, peuvent rester même après lavage et séchage, des traces d'eau mères et en particulier des ions Cl^- qui accélèreraient la vitesse de la transformation.

Nous avons remarqué que ces fractions du tamisage se différenciant lors de l'action de l'ammoniaque, ne donnaient pas le même pH lorsqu'ils étaient mis en suspension dans l'eau. La transformation étant plus rapide lorsque le pH est plus bas.

Nous obtenons également des résultats non reproductibles lorsque les produits mis en jeu proviennent de préparations différentes.

Pour enlever les dernières traces d'impuretés présentes, nous opérons de la façon suivante :

Le produit séché à l'air est très finement broyé afin de séparer les cristaux en détruisant les amas puis lavé successivement deux fois comme précédemment avec 300 cm^3 d'eau distillée additionnée de deux gouttes d'acide phosphorique et enfin deux fois avec de l'alcool. Chaque lavage est conduit de la façon suivante : le sel est mis en suspension dans le liquide et agité violemment pendant deux minutes avant d'être filtré très rapidement. Après un nouveau séchage de 2 à 3 jours à l'air, les mêmes opérations de broyage et lavage à l'alcool sont répétées. Le phosphate bicalcique bihydraté résultant de ces opérations, passé au tamis 300, est d'apparence neigeuse et constitué de très petits cristaux transparents, bien individualisés, comme le montre la deuxième photo (PO_4 Ca H, 2 H_2O broyé, lavé, tamisé).

Son attaque par l'ammoniaque donne des résultats reproductibles, qu'il soit préparé par double décomposition entre le phosphate disodique

et le chlorure de calcium ou par addition d'ammoniaque à une solution de phosphate monocalcique comme le préconise Mme LANG-DUPONT (15).

2 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE HYDRATE EN MILIEU AMMONIACAL N/2

Les solutions ammoniacales sont préparées à partir d'ammoniaque concentré RP du commerce dilué avec de l'eau distillée exempte de gaz carbonique.

Tous les essais portent sur 2,5 g. de phosphate bicalcique bihydraté, soit 450 mg. de phosphore, soit encore 0,0145 mole de phosphate additonné dans le cas présent à 50 cm^3 d'ammoniaque N/2 (0,025 mole). La suspension introduite dans un tube en pyrex fermé par un rodage est agitée dans un thermostat maintenu à 20° comme il est indiqué dans le chapitre I.

Après un temps d'agitation donné, le pH du milieu est mesuré et la solution est séparée des phases solides par filtration suivie d'un lavage rapide à l'eau bidistillée. Le dosage des différents éléments dans chaque phase permet de suivre la transformation. 10 à 15 essais sont préparés dans des conditions identiques, arrêtés à des temps différents et dosés.

La figure 9 indique en fonction du temps porté en abcisses, les quantités de phosphore présent dans les différentes phases.

La courbe marquée P (dh) représente le phosphore sous forme de phosphate bicalcique hydraté, P (T) est relative au phosphate tricalcique et P (sol.) aux ions phosphoriques solubles. Au terme de la

transformation, le tiers du phosphore mis en jeu est passé en solution, le reste à l'état de phosphate tricalcique suivant la réaction :

$$\text{(IIIa)}\ 3\ PO_4\ Ca\ H,\ 2\ H_2O + 2\ NH_3 \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3,\ Aq + PO_4H^{--} + 2\ NH_4^{+}$$

Très lente pendant la première période, (4 % pendant les six premières heures) elle s'accélère très rapidement pour être totale après 10 h 30 mn d'agitation. Nous avons vérifié pendant des temps très longs (plusieurs jours) qu'il n'y avait plus d'évolution.

Sur la figure 10, sont portées en fonction du temps, les variations du pH du milieu et des quantités de phosphore sous forme de phosphate bicalcique hydraté P (dh). La courbe de pH présente les mêmes particularités que les courbes précédentes, soit une légère diminution de 11,6 à 11,2 entre 0 et 6 heures, puis une décroissance plus forte lorsque la réaction est amorcée et qu'elle se poursuit rapidement pour finir à pH 9,8. La solution est constituée par des ions PO_4^{---} et NH_4^{+} avec de l'ammoniaque en excès.

Le mécanisme de la réaction est difficile à atteindre, cependant il est logique d'envisager d'abord une hydrolyse du phosphate bicalcique :

$$\text{(IIIb)}\ 4\ PO_4\ Ca\ H,\ 2H_2O \rightleftarrows (PO_4)_2\ Ca_3\ Aq + (PO_4\ H_2)_2^{--} + Ca^{++}$$

Cette réaction a déjà fait l'objet de nombreuses recherches (16) (17) (18) (19), elle est très lente à 20° mais le phosphate monocalcique en solution est immédiatement transformé par l'ammoniaque :

$$\text{(IIIc)}\ (PO_4\ H_2)_2^{--}\ Ca^{++} + 2NH_3 \longrightarrow PO_4\ Ca\ H,\ 2H_2O + PO_4\ H^{--} + 2NH_4^{+}$$

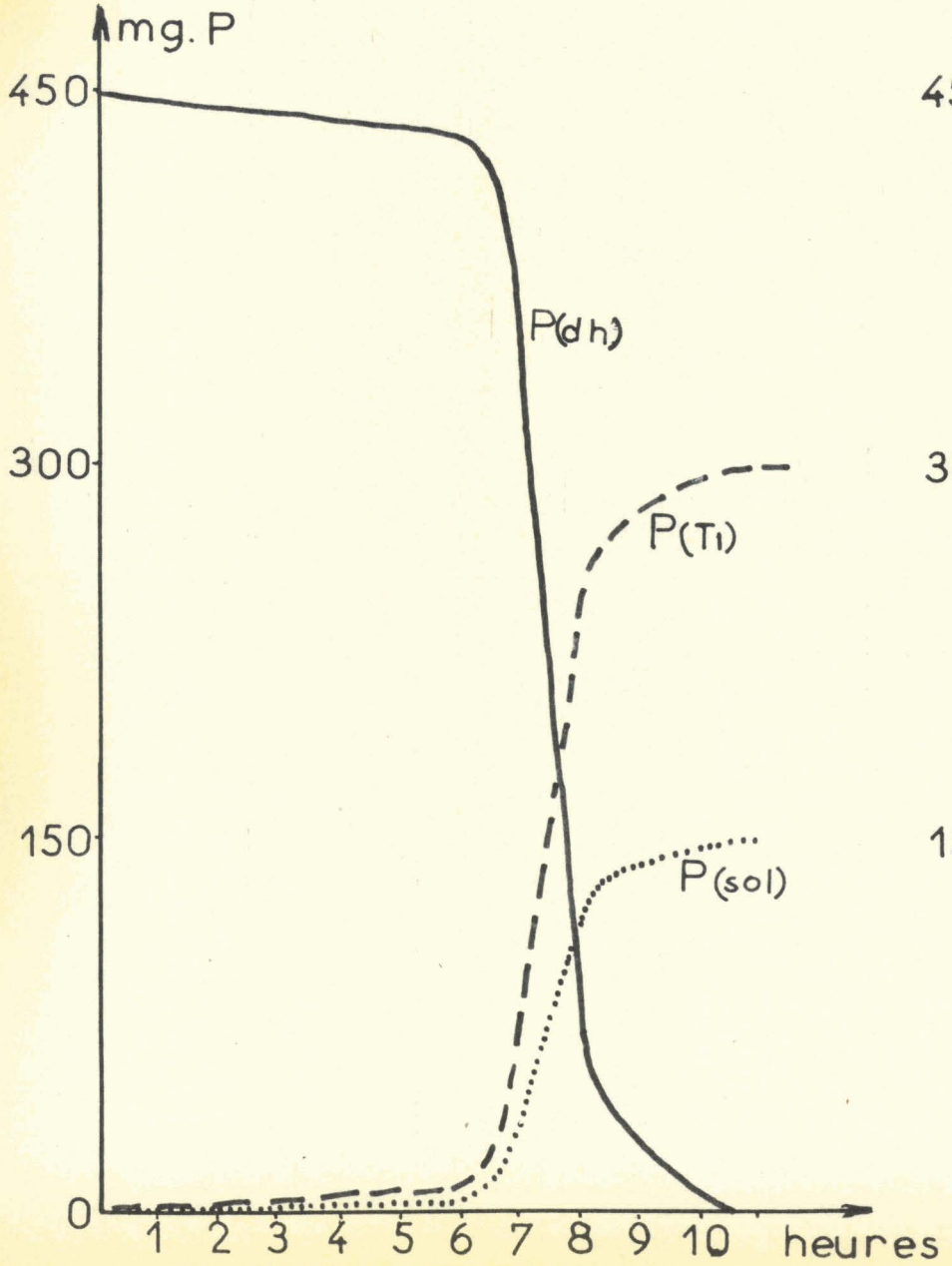


Fig. 9

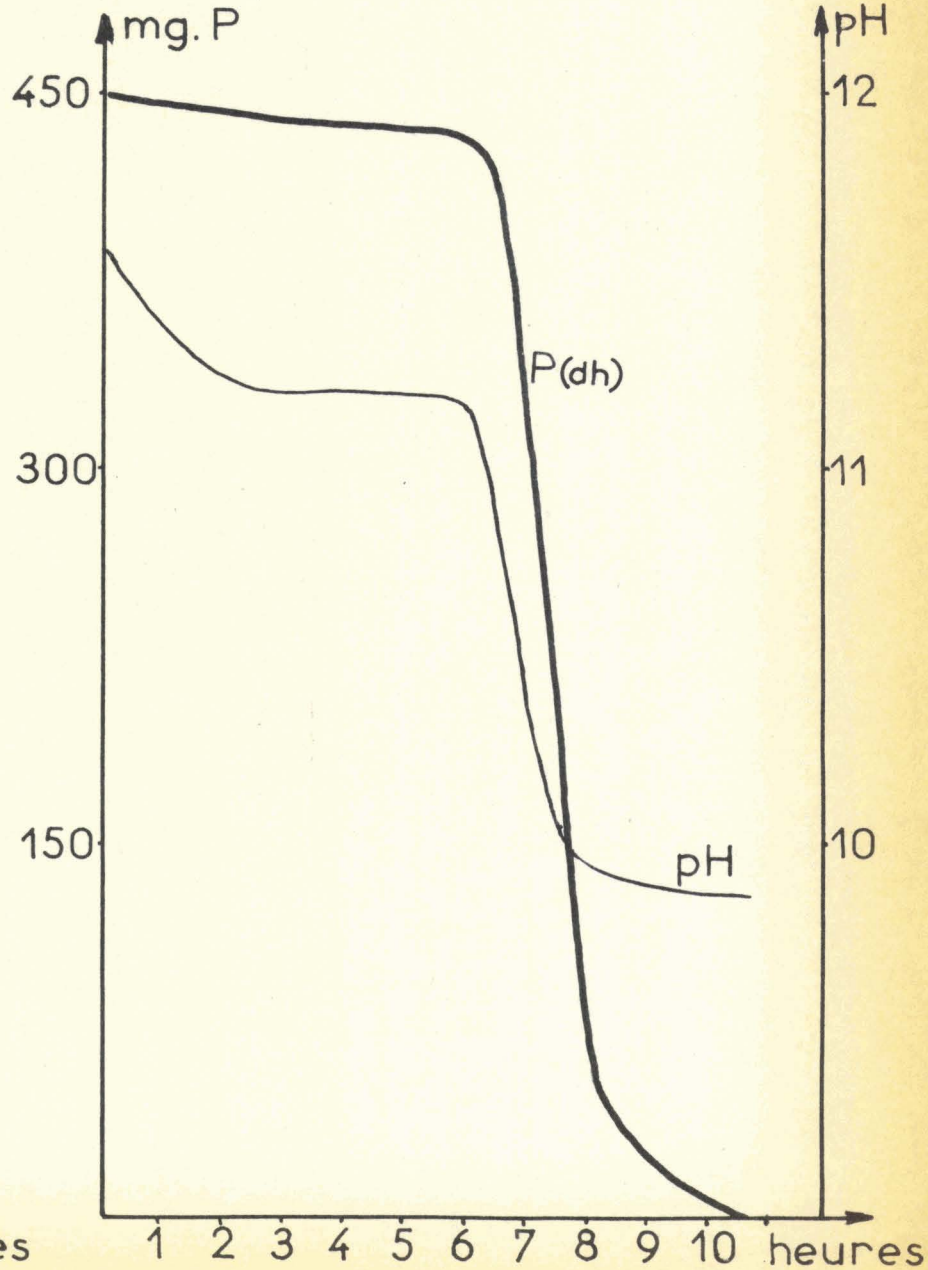


Fig.10

NH_4OH $N/2$

De ce fait, l'équilibre de la réaction (IIIb) est constamment déplacé, le phosphate tricalcique ayant tendance à la favoriser selon SANFOURCHE et HENRY (17).

La transformation s'autoaccélère, d'autant plus que le pH du milieu décroit. La suite de cette étude montrera qu'un abaissement de pH augmente la vitesse d'évolution du bicalcique.

Le phosphate tricalcique formé sera étudié dans le chapitre suivant, son spectre de diffraction aux rayons X (cliché n° 3 planche I) ne correspond à aucun phosphate connu.

3 - CONCENTRATIONS EN AMMONIAQUE INFERIEURES A N/2

L'allure des courbes reste la même, mais la transformation s'arrête dès que le phosphore passé en solution se trouve sous forme d'ions $PO_4 H^{--}$ et tel que $(NH_4^+) = 2 (PO_4 H^{--})$. Elle est donc encore totale pour N/4 mais interrompue pour des concentrations inférieures.

La figure 11 montre l'évolution de 2,5 g. de phosphate bicalcique hydraté dans 50 cm^3 d'ammoniaque N/8 (0,00625 mole) suivant la réaction :

$$\text{(IIIa)}\quad 3\ PO_4\ Ca\ H,\ 2H_2O + 2NH_3 \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3,\ A_9 + PO_4\ H^{--} + 2NH_4^+$$

la quantité de phosphate bicalcique transformé est :

$$\frac{0,00625 \times 3}{2} = 0,009375 \text{ mole}$$

soit 0,009375 x 31 = 290 mg. de phosphore qui sont répartis :

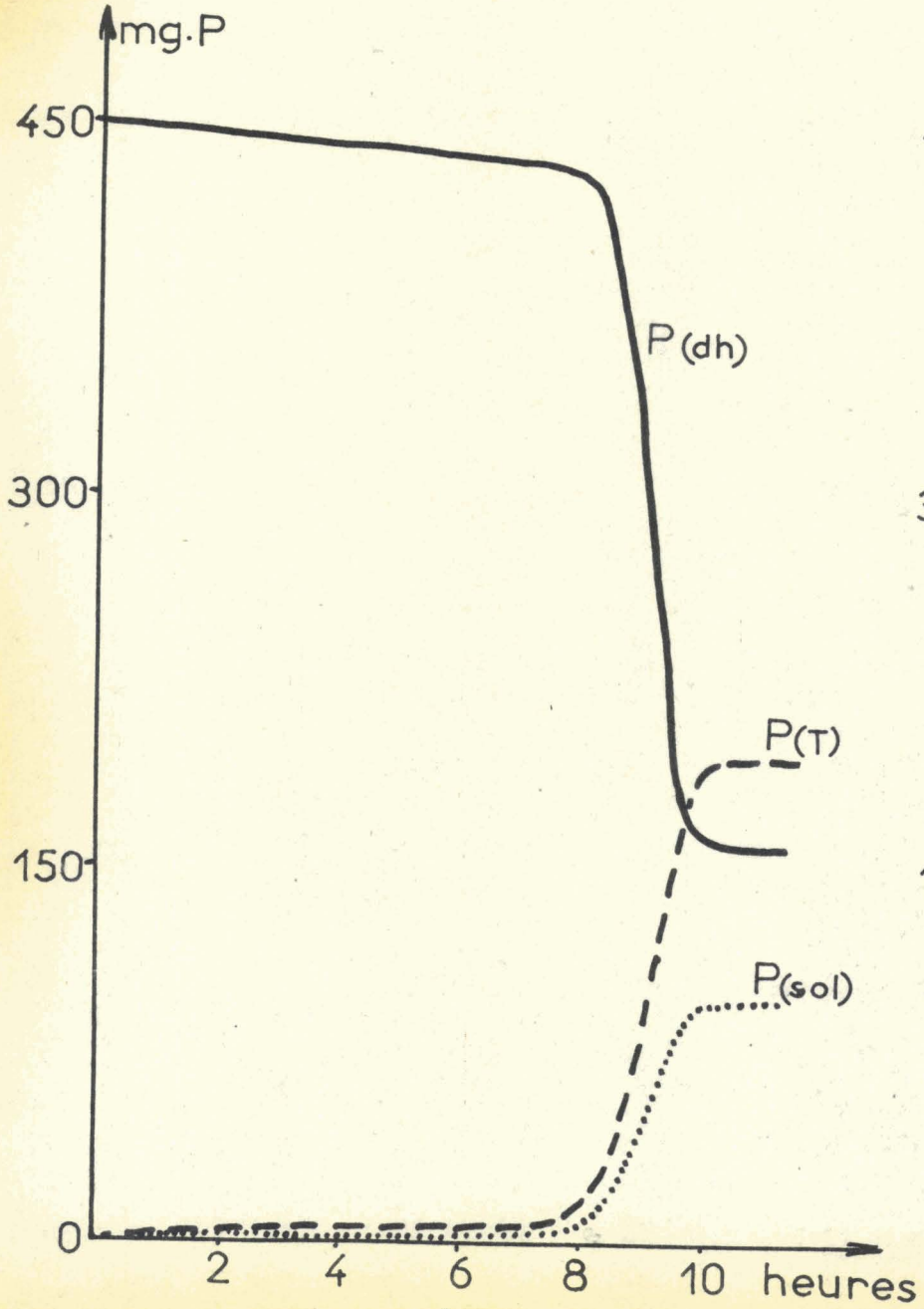


Fig.11 NH_4OH N/8

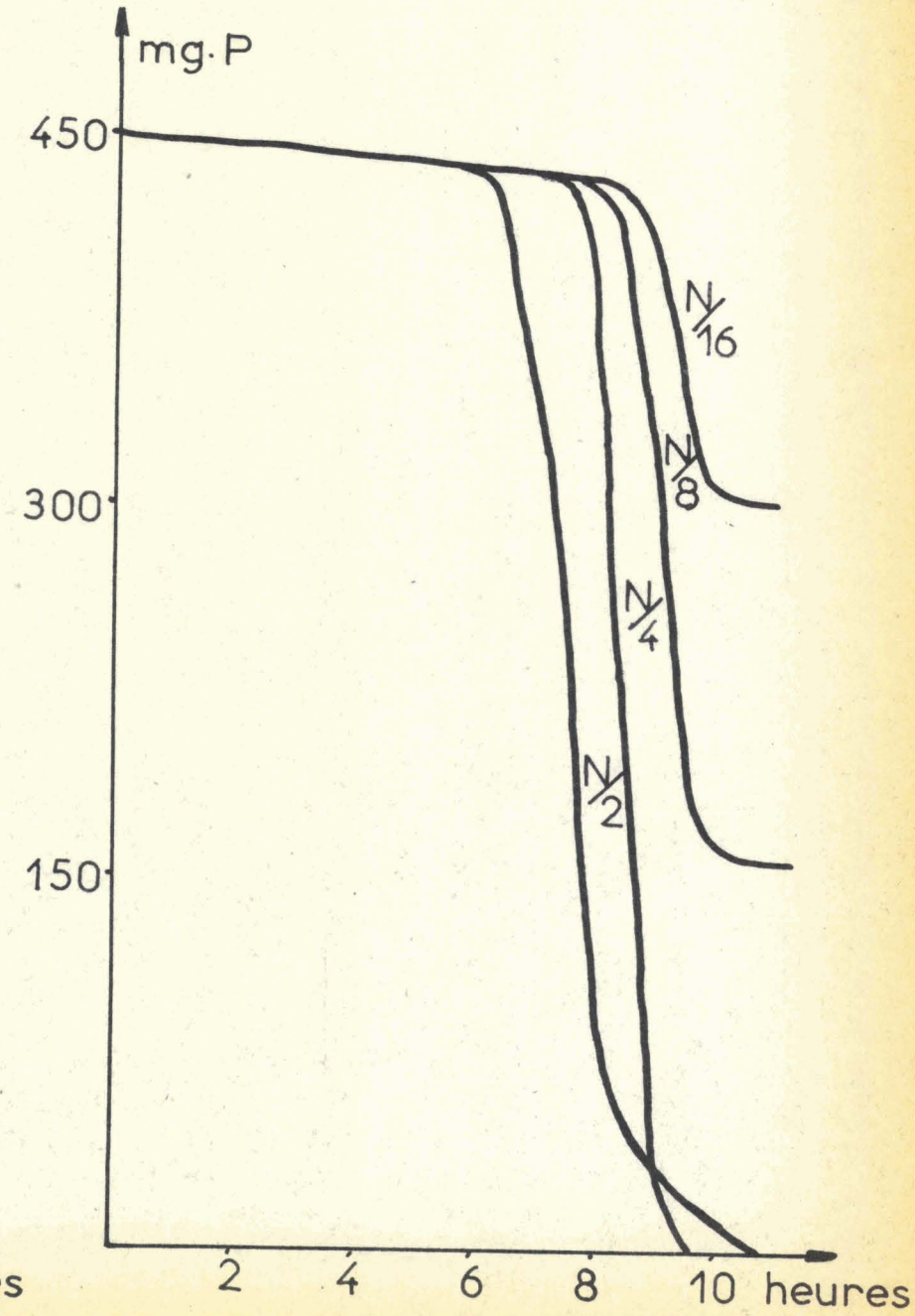


Fig.12 $NH_4OH \leqslant N/2$

- dans la solution : $\frac{290}{3} = 96,66$ mg
- à l'état de phosphate tricalcique : $\frac{290 \times 2}{3} = 193,32$ mg.

Les courbes de la figure 11 confirment cette hypothèse et il s'ensuit que l'attaque ne peut se faire suivant la réaction vue au chapitre II :

$$\text{(IIc)}\ 3\ PO_4\ Ca\ H,\ 2H_2O + NH_3 \rightarrow (PO_4)_2\ Ca_3 + PO_4\ H_2^- + NH_4^+$$

donnant des ions $PO_4\ H_2^-$ en solution.

Les mêmes essais réalisés avec des concentrations N/4 et N/16 sont reportés sur la figure 12 : la réaction est d'autant moins rapide que la concentration en ammoniaque est moins élevée. Les conclusions tirées du cas N/8 restent valables pour la concentration N/16.

4 - CONCENTRATIONS EN AMMONIAQUE SUPERIEURES A N/2

Sur la figure 13 sont portés les résultats obtenus en suivant l'évolution de 2,5 g. de phosphate bicalcique bihydraté dans 50 cm^3 d'ammoniaque de concentration N. Les conventions restent les mêmes que précédemment, à savoir :

- la courbe P (dh) donne à chaque instant la quantité de phosphore à l'état de phosphate bicalcique hydraté.
- la courbe P (T) est relative au phosphate tricalcique
- la courbe P (sol.) au phosphate soluble.

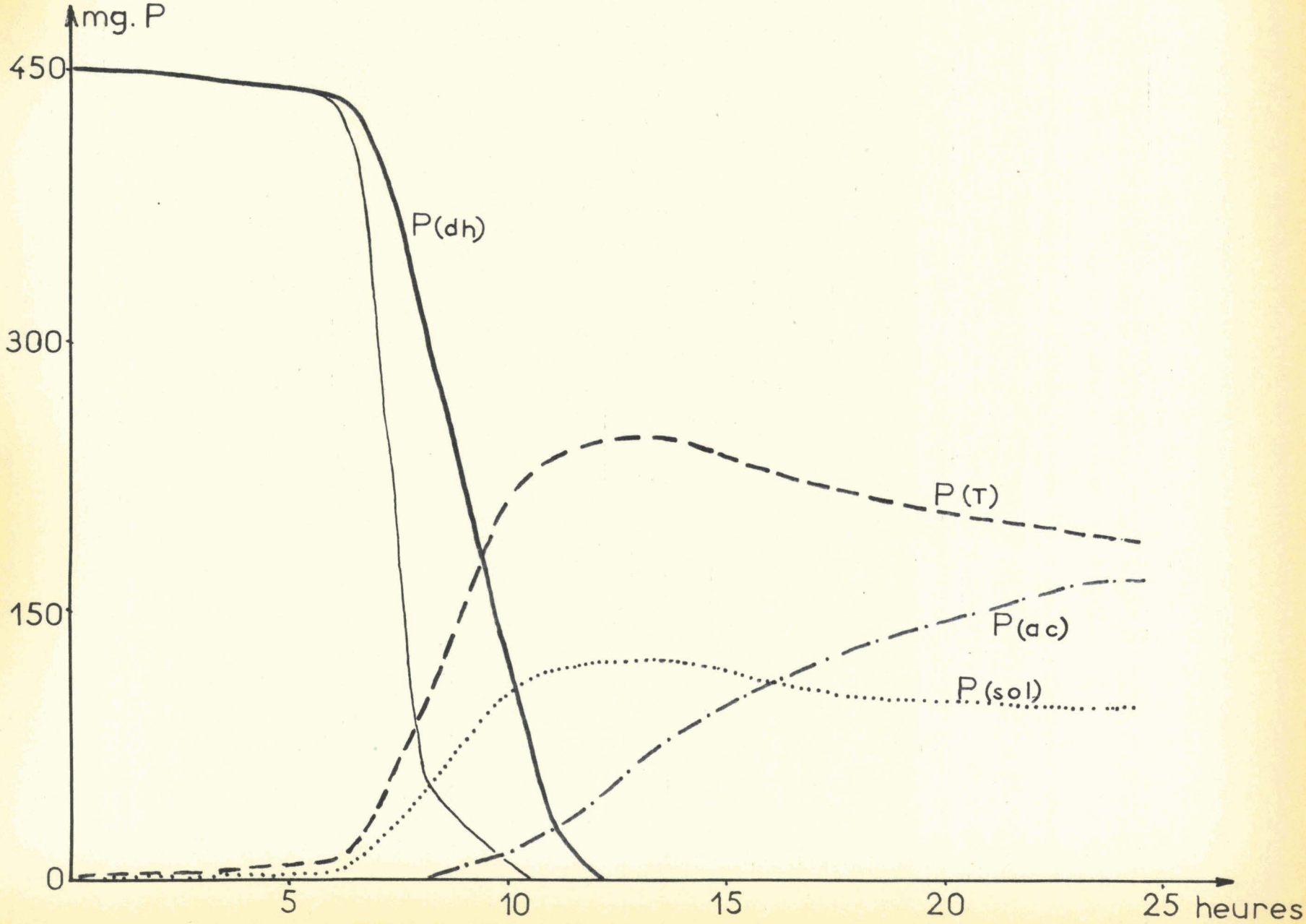


Fig.13 NH_4OH N

Pour comparer la vitesse avec celle vue précédemment, nous avons également tracé, en trait continu et fin, la courbe montrant les variations du phosphate bicalcique en milieu NH_4OH N/2.

La transformation est moins rapide, le bicalcique ne disparait totalement qu'après douze heures d'agitation et une nouvelle phase insoluble se manifeste. Lors des dosages et de l'identification par diffraction X elle s'est révélée être un phosphate de calcium et d'ammonium (courbe P (ac)). Il se forme aux dépens des ions phosphates et ammonium de la solution et du phosphate tricalcique précipité

$$\text{(IIId)}\quad (PO_4)_2\,Ca_3 + PO_4^{---} + 3\,NH_4^{+} \rightleftarrows 3\,PO_4\,Ca\,NH_4,\ Aq$$

Ce nouveau composé sera étudié au chapitre suivant.

L'ensemble continue à évoluer lorsque tout le phosphate bicalcique est transformé, la quantité de phosphate ammoniaco-calcique augmente et après 25 heures d'agitation un équilibre est atteint entre le phosphate tricalcique, le phosphate ammoniaco-calcique et les ions de la solution.

Pour des concentrations supérieures en ammoniaque, 2 N et 3 N (figures 14 et 15) la réaction est de plus en plus lente mais par contre, la quantité de phosphate ammoniaco-calcique augmente.

La réaction (IIId) ne démarre que pour une concentration suffisante en ions NH_4^{+} dans la solution et une augmentation de cette concentration déplace l'équilibre dans le sens de formation du phosphate ammoniaco-calcique. Pour des concentrations inférieures à N/2 la transformation est plus lente à mesure que la concentration diminue, au con-

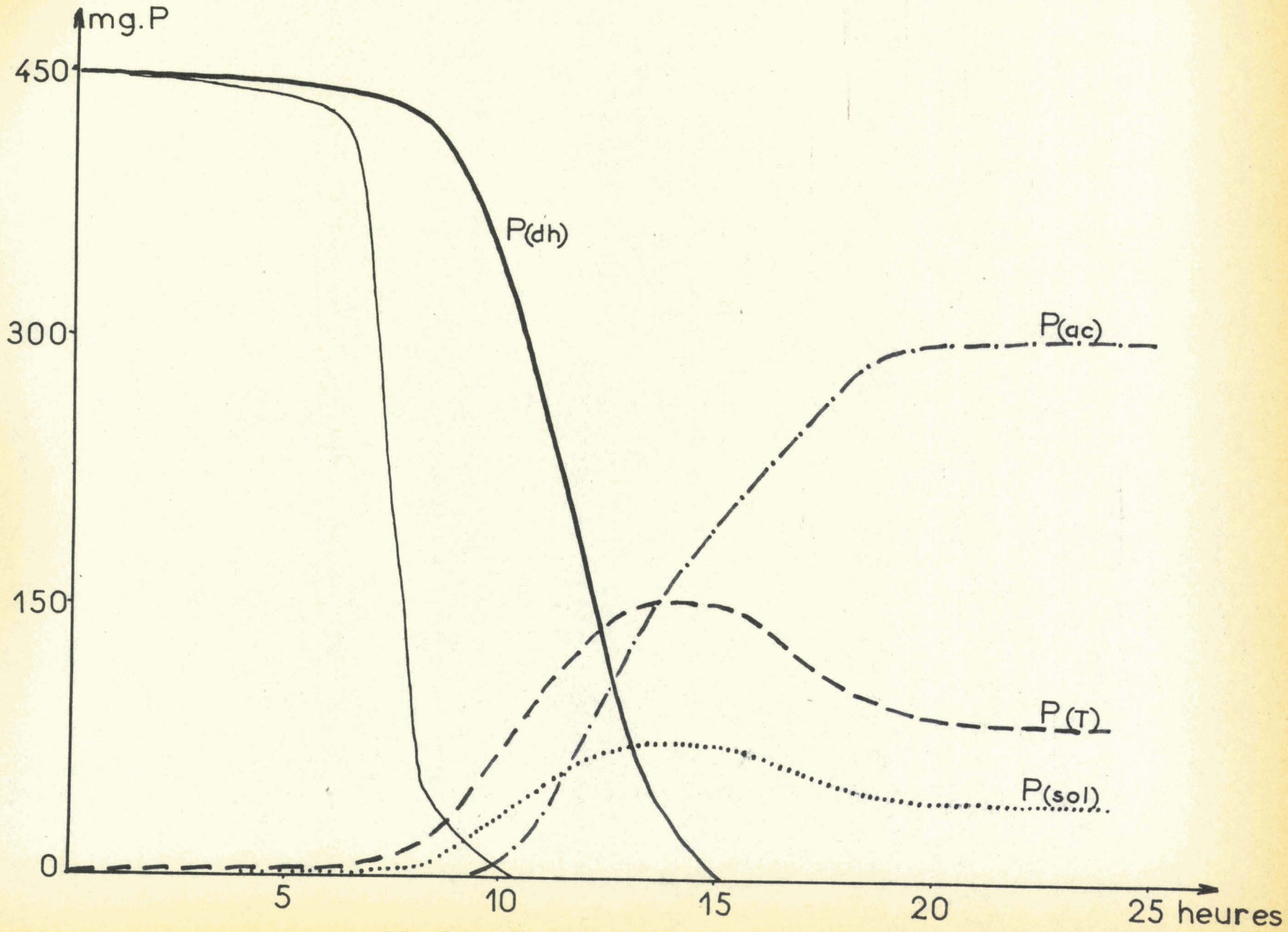


Fig.14 NH_4OH 2N

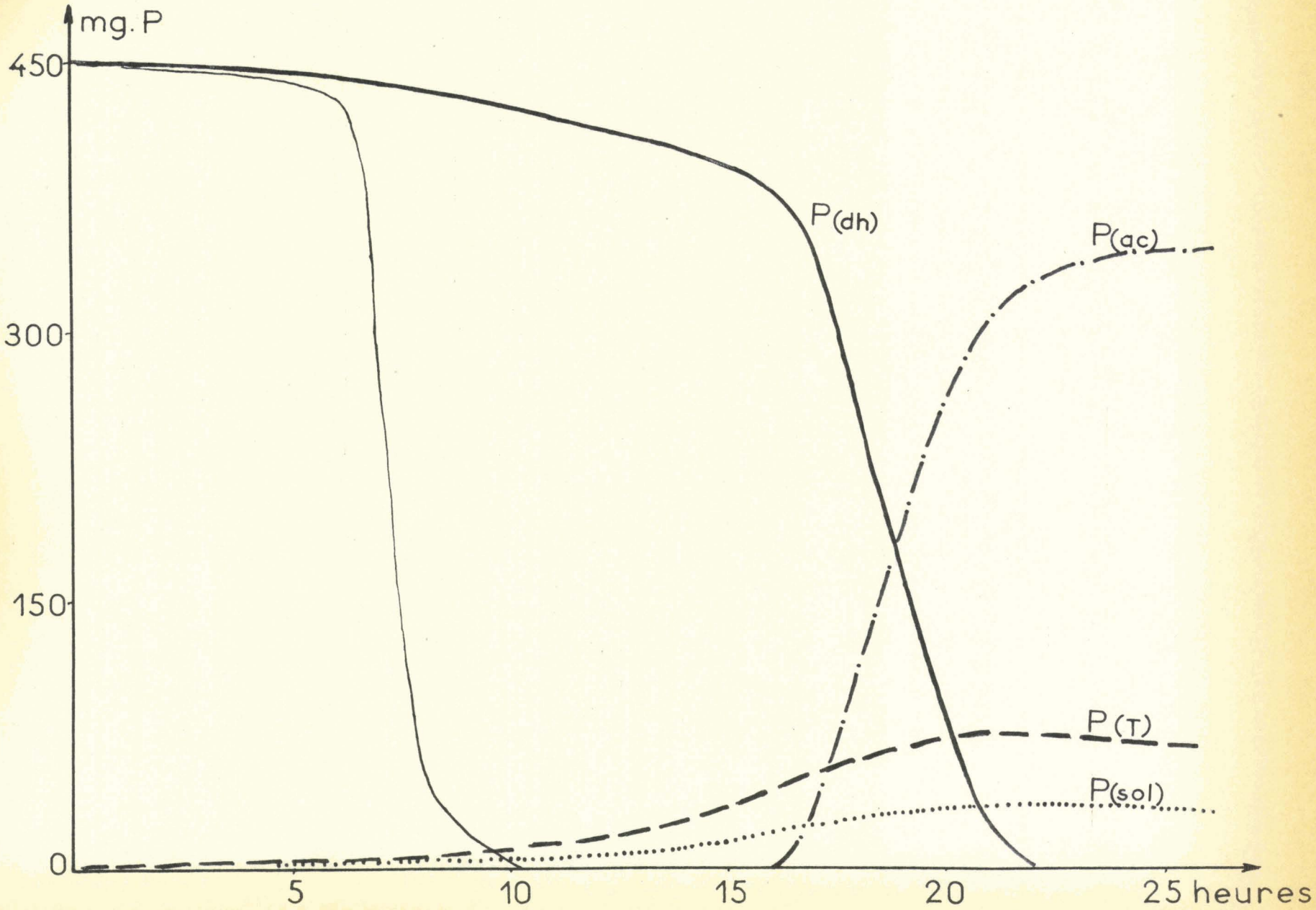


Fig. 15 NH_4OH 3N

traire, pour des concentrations supérieures à N/2 la transformation est encore plus lente lorsque la concentration augmente.

En milieu N, 2 N, 3 N, l'ammoniaque est en grand excès et une augmentation de la concentration influe peu sur la vitesse. Par contre, le pH est de plus en plus élevé et nous avons déjà vu qu'un abaissement de pH favorise la transformation. La vérification a été effectuée en mettant le phosphate bicalcique en présence de quantités différentes d'ammoniaque N/2.

5 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE HYDRATE EN FONCTION DE DIFFERENTES QUANTITES D'AMMONIAQUE DE MEME CONCENTRATION

2,5 g. de phosphate bicalcique hydraté sont mis en suspension dans 25,50 et 100 cm^3 d'ammoniaque N/2. Les résultats sont traduits en courbes sur la figure 16 où sont portés en fonction du temps, les quantités de phosphore sous forme de phosphore bicalcique et les pH correspondants, pour les trois cas cités. Au départ, la concentration en NH_4OH est la même dans les trois cas, mais dès que l'attaque commence, le pH décroît beaucoup plus vite lorsque le volume est moindre et la transformation se fait plus rapidement.

En résumé, à concentration égale en ammoniaque au départ, la vitesse de transformation du phosphate bicalcique hydraté est plus grande lorsque le pH est plus bas. Pour des quantités d'ammoniaque égales et pour des pH sensiblement voisins (25 cm^3 NH_4OH N/2 et 50 cm^3 NH_4OH N/4) la transformation est plus rapide pour des concentrations plus élevées.

Les résultats contraires signalés précédemment quant à la vitesse de la transformation sont dus au fait que la concentration en ammoniaque est prépondérante lorsqu'elle est inférieure à N/2. Par contre, le pH devient déterminant pour les valeurs supérieures à N/2 où l'ammoniaque est en grand excès. L'allure des courbes, indiquant une vitesse très lente au départ puis une accélération et une transformation rapide dans la deuxième période, trouve ici une explication. En effet, le pH décroît à mesure qu'avance la réaction qui de ce fait devient plus rapide.

Ce n'est pas la seule cause car le phosphate tricalcique formé favorise la réaction (IIIb) d'hydrolyse de bicalcique et doit, par conséquent, favoriser la réaction (IIIa). Nous l'avons vérifié en observant les modifications apportées par du phosphate tricalcique ajouté au phosphate bicalcique.

6 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE HYDRATE EN MILIEU HYDROAMMONIACAL ET EN PRESENCE DE PHOSPHATE TRICALCIQUE

Les essais sont réalisés avec 50 cm^3 d'ammoniaque N/2, 2,5 g. de phosphate bicalcique hydraté comme précédemment mais pour chaque opération est ajoutée une quantité déterminée de phosphate tricalcique provenant d'une opération pour laquelle la transformation avait été totale. Ce phosphate est séché à l'air et son hydratation calculée correspond sensiblement à $(PO_4)_2\ Ca_3,\ 7{,}66\ H_2O$.

Les résultats de trois séries d'essais avec 0,05 ; 0,1 et 0,4 g. sont portés sur la figure 17. Les courbes en traits pleins marqués 0 ; 0,05 ; 0,1 et 0,4 représentent les variations en fonction du

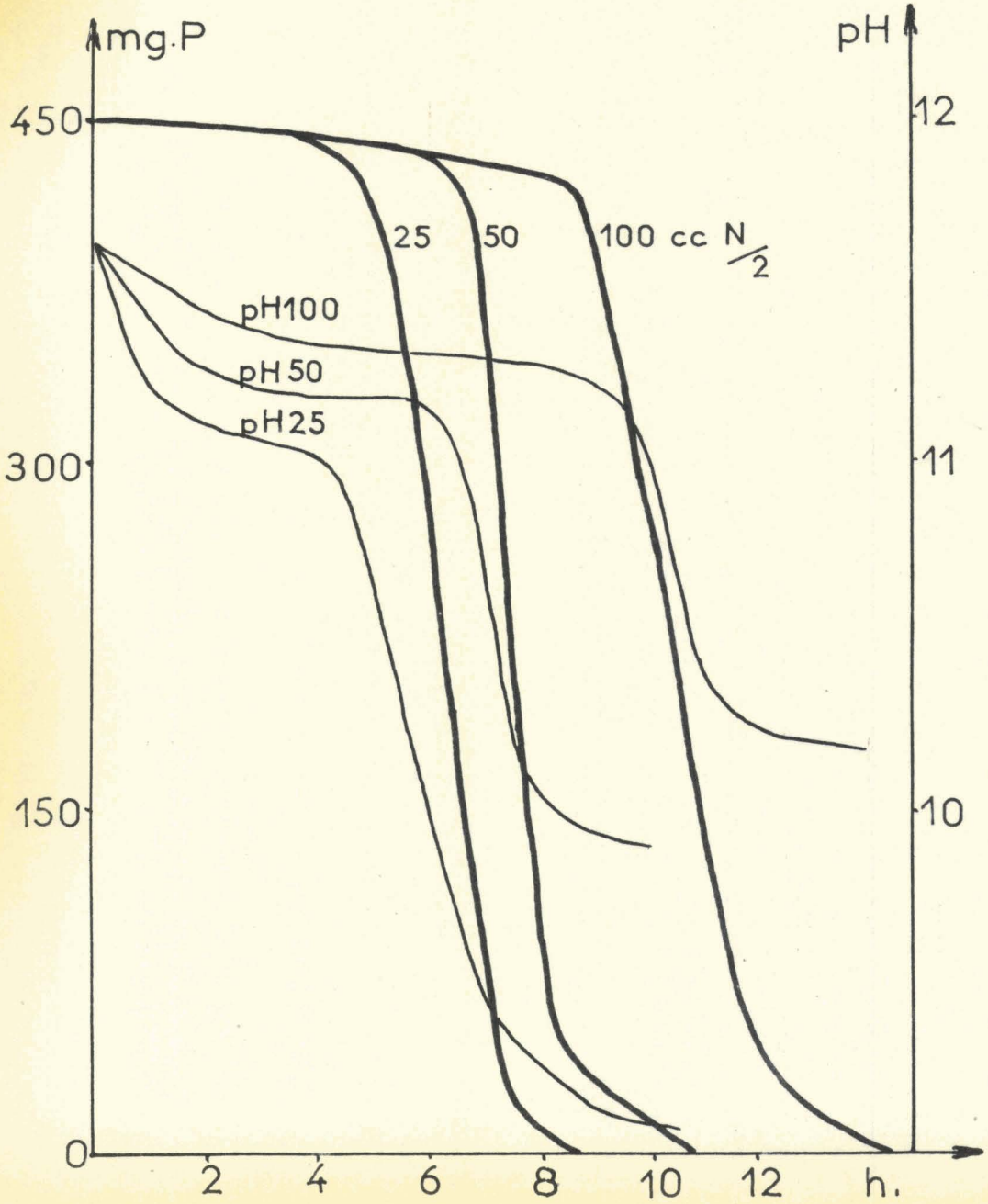


Fig. 16 NH_4OH N/2

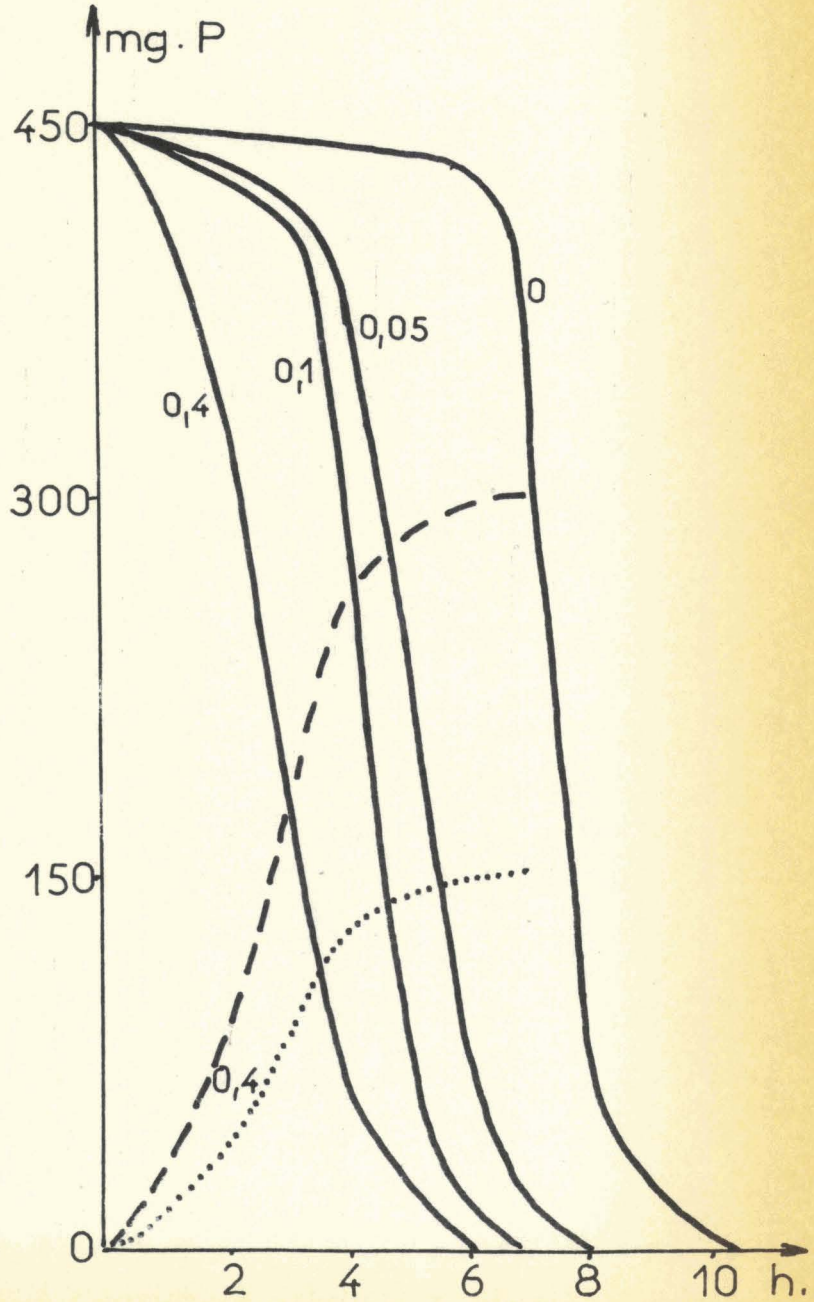


Fig.17 NH_4OH N/2 + $(PO_4)_2Ca_3$,aq

temps de la quantité de phosphore à l'état de phosphate bicalcique dans les quatre cas considérés. Nous avons de plus, porté les courbes relatives aux ions phosphoriques en solution et au phosphate tricalcique provenant de la transformation du bicalcique dans le cas où nous avions ajouté 0,4 g. de $(PO_4)_2\ Ca_3,\ 7{,}66\ H_2O$.

L'addition de ce dernier ne modifiant pas le pH du milieu, nous n'avons pas reporté ces courbes.

Le phosphate tricalcique modifie la vitesse de transformation en l'accélérant notablement. Avec 0,05 g. la première période est très diminuée, la réaction est totale en huit heures, avec 0,4 g. la période de transformation lente est supprimée, l'attaque, rapide dès le début de l'agitation, est terminée en 6 heures.

Indépendamment de la concentration en ions NH_4^+ de la solution et du pH, le phosphate bicalcique est attaqué par l'ammoniaque d'autant plus rapidement qu'il est en présence de plus grandes quantités de phosphate tricalcique. Ceci est une des causes pour lesquelles la réaction s'autoaccélère. La modification ne porte que sur la vitesse mais non sur le mécanisme et les produits formés.

7 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE BIHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'AMMONIAQUE ET DE SEL D'AMMONIUM

A. $Cl\ NH_4$

Dans les essais préliminaires, nous avons supposé que des traces d'ions Cl^- restent à l'intérieur des amas de petits cristaux

accolés et favorisent la transformation en abaissant le pH lors de la mise en suspension dans l'eau. Nous avons donc suivi la vitesse de la réaction en fonction de la présence de chlorure d'ammonium. Les conclusions tirées des résultats précédents permettent déjà de supposer que la disparition du phosphate bicalcique sera plus rapide, l'addition de chlorure d'ammonium ayant deux effets qui favorisent son évolution :

- augmentation de la concentration en ions NH_4^+
- abaissement du pH de la solution

Les essais sont effectués de la façon suivante : 2,5 g. de phosphate bicalcique bihydraté mis en suspension dans 50 cm^3 d'une solution d'ammoniaque sont additionnés de quantités déterminées de Cl NH_4.

a. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 0,25 g. Cl NH_4

La figure 18 a été établie avec les résultats obtenus en présence de 0,25 g. de Cl NH_4, les conventions quant aux courbes sont les mêmes que précédemment : en trait fin la courbe P (dh) pour 50 cm^3 d'NH_4 OH N/2 comme élément de référence.

La seule modification porte sur la vitesse de transformation, l'allure générale demeurant la même, le temps nécessaire pour que la réaction s'accélère étant moins long, 4 heures au lieu de 6.

Les ions Cl^- ne participent à aucune réaction et après 9 heures d'agitation, le tiers du phosphore présent initialement est passé en solution.

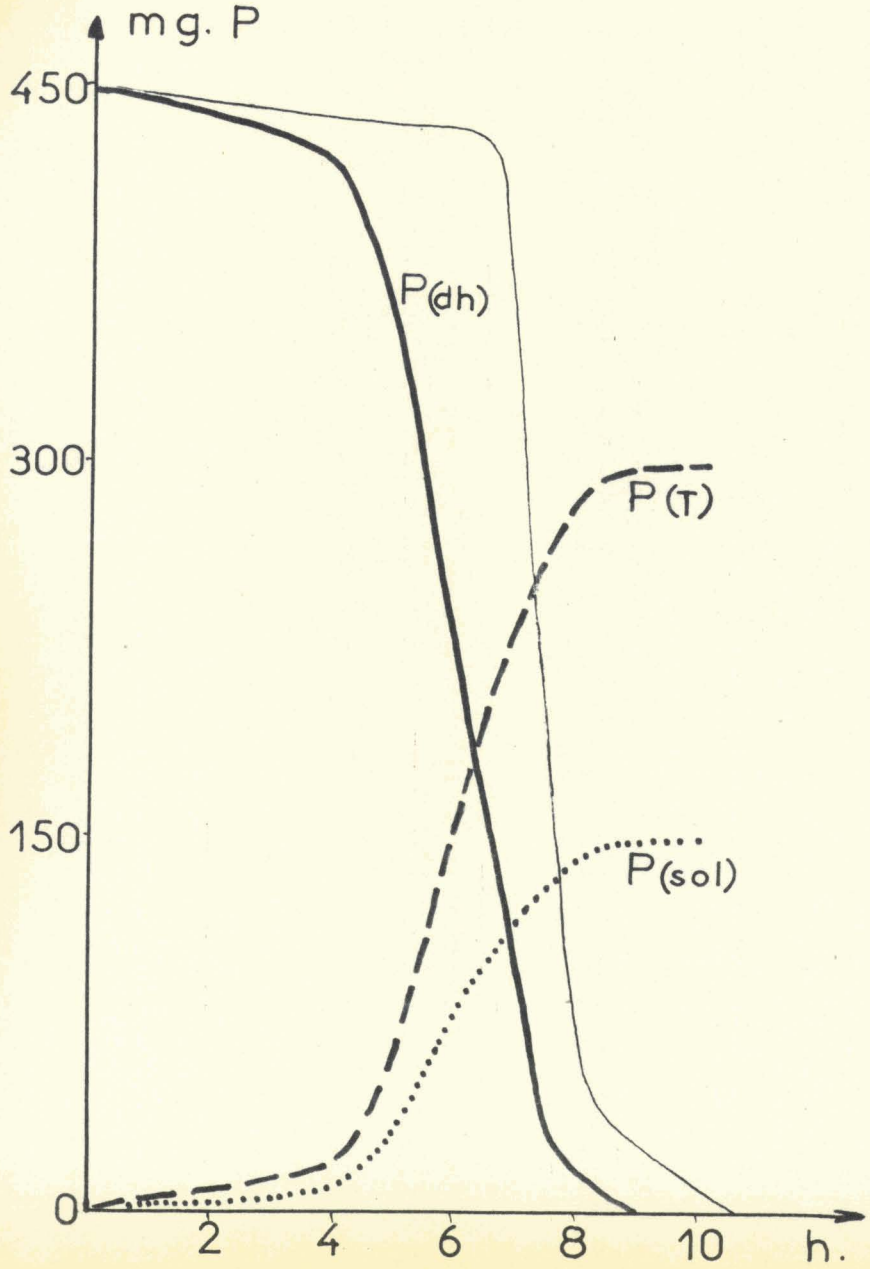


Fig.18 NH_4OH N/2 + ClNH, 0.25g.

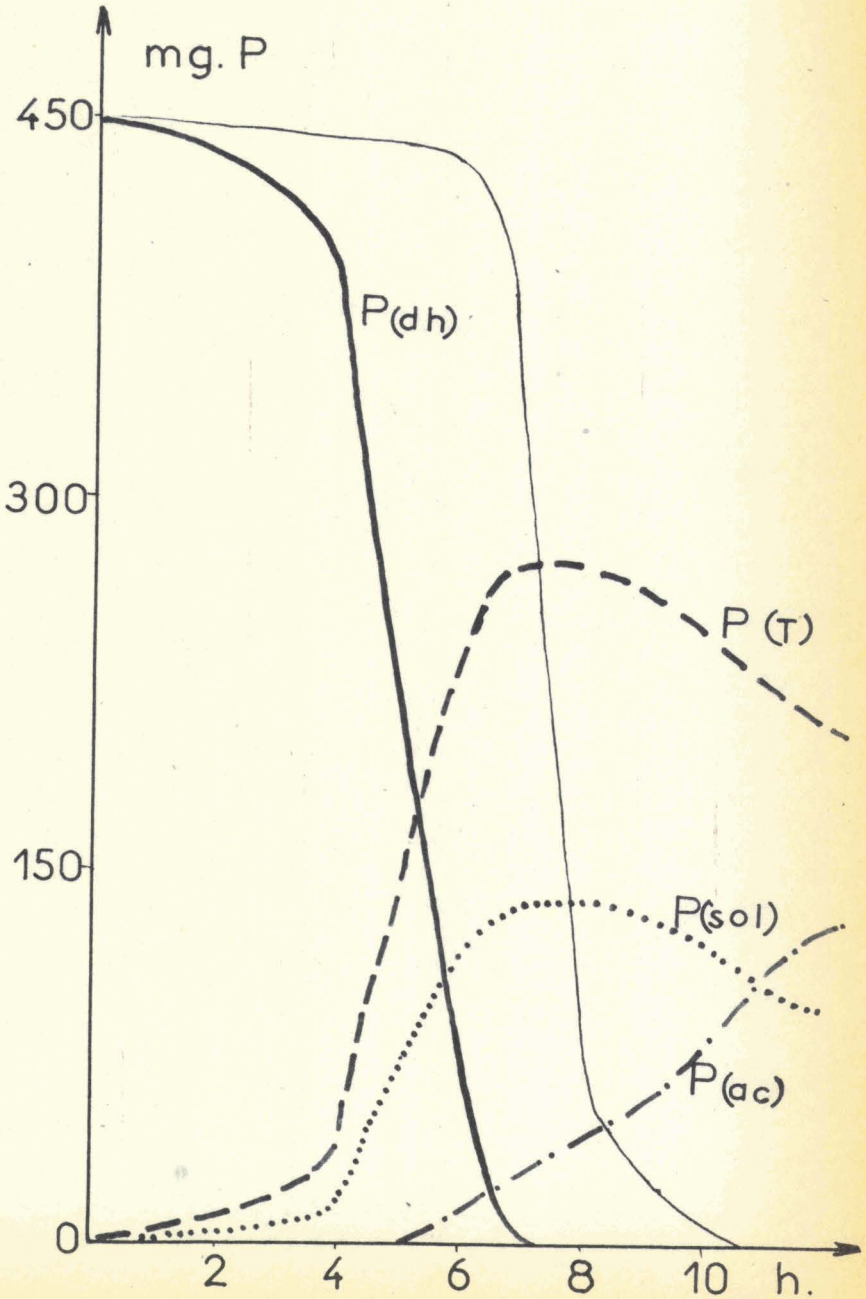


Fig.19 NH_4OH N/2 + ClNH, 0.5 g.

b. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 0,5 g. Cl NH_4

La figure 19 représentant les quantités de phosphore dans les différentes phases indique une importante diminution de la période préliminaire et la disparition du phosphate bicalcique en 7 heures d'agitation. Les ions Cl^- n'entrent pas en jeu, cependant il y a formation de phosphate ammoniaco-calcique due à une plus grande concentration d'ions NH_4^+. L'apparition de phosphate ammoniaco-calcique permet de rapprocher cet essai de celui obtenu avec 50 cm^3 d'ammoniaque N (figure 13) mise à part la vitesse de transformation.

c. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 2 g. Cl NH_4

Avec 2 g. de chlorure d'ammonium pour 50 cm^3 d'ammoniaque N/2 et 2,5 g. de phosphate bicalcique hydraté (figure 20) la première période de transformation lente disparait complètement et après 6 heures d'agitation le phosphate bicalcique hydraté est totalement transformé en phosphate tricalcique, phosphate ammoniaco-calcique et ions phosphoriques en solution. Cependant, le système continue à évoluer. Les courbes P (T) et P (Sol.) sont croissantes et passent par un maximum pour 6 heures d'agitation. La formation de phosphate ammoniaco-calcique suivant la réaction :

$$\text{(IIId)}\ (PO_4)_2\ Ca_3,\ 7{,}66\ H_2O + PO_4^{---} + 3\ NH_4^+ \longrightarrow 3\ PO_4\ Ca\ NH_4,\ H_2O$$

devient alors importante, la courbe P (ac) croît. Mais simultanément, une hydrolyse du phosphate ammoniaco-calcique peut se produire, si le milieu n'est plus suffisamment concentré en ions NH_4^+ :

$$\text{(IIIe)}\ 3\ PO_4\ Ca\ NH_4,\ H_2O \longrightarrow \left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ \tfrac{1}{2}\ H_2O + PO_4^{---} + 3\ NH_4^+$$

..

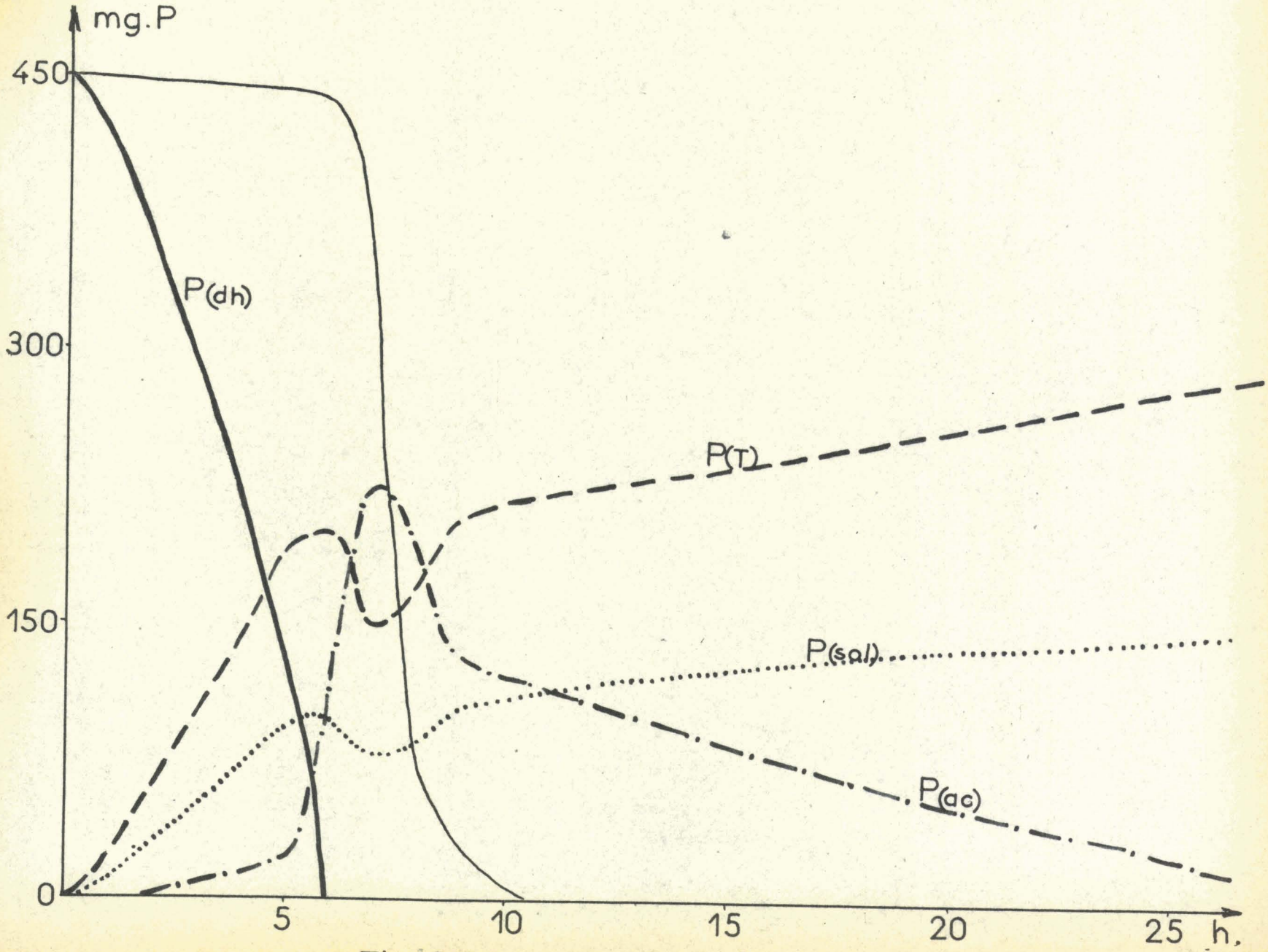


Fig. 20 NH_4OH N/2 $ClNH_4$ 2 g.

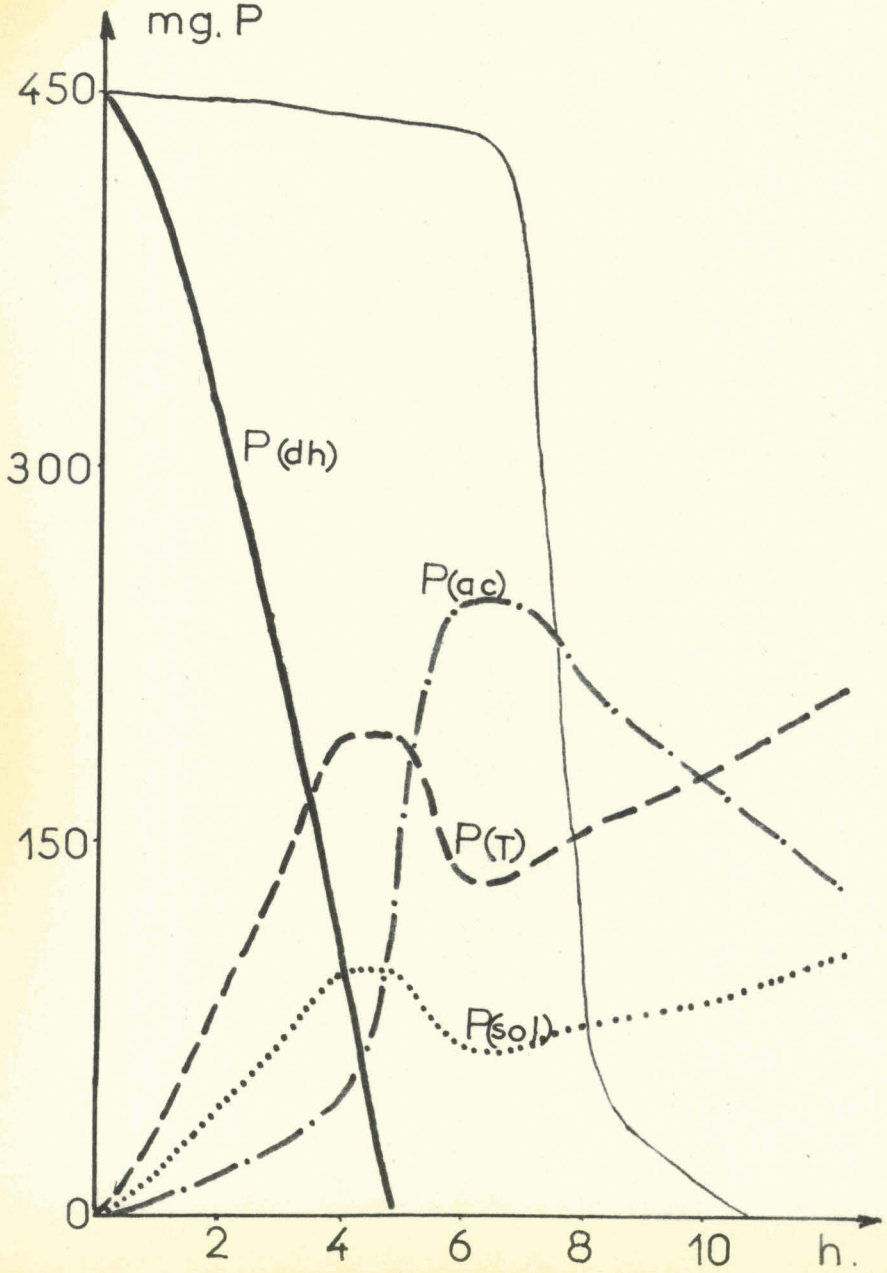


Fig. 21 NH_4OH N/2 + $ClNH_4$ 3g.

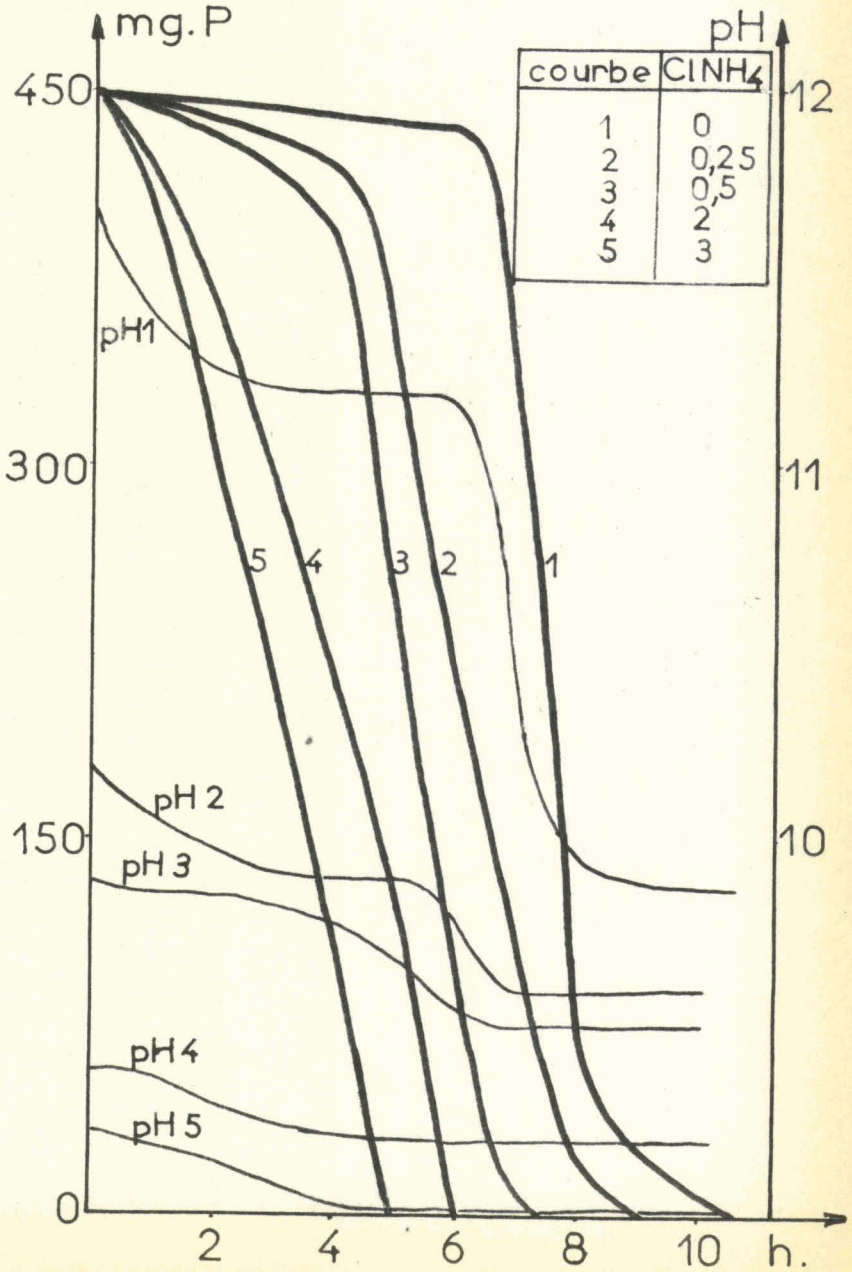


Fig. 22 NH_4OH N/2 + $ClNH_4$

avec formation d'un autre phosphate tricalcique (identique à celui signalé par Walleys (25) - cliché n° 4 planche I).
Cette réaction très lente se poursuit jusqu'à disparition du phosphate ammoniaco-calcique. Les courbes représentant respectivement les concentrations en les deux phosphates tricalciques et en ions phosphoriques en solution traduisent cette hydrolyse. Les deux espèces de tricalcique n'ayant pas été différenciées sur le graphique.

d. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 3 g. Cl NH_4

Le cas est identique au précédent, l'augmentation de la quantité de Cl NH_4 ayant pour effet d'augmenter la vitesse et la proportion de phosphate ammoniaco-calcique formé. (fig 21)

Pour des quantités croissantes de chlorure d'ammonium, le pH diminue et la transformation devient de plus en plus rapide. La figure 22 fait apparaitre la vitesse de transformation du bicalcique et les variations correspondantes du pH pour des additions de 0 à 3 g.

e. 50 cm^3 NH_4 OH N + 2 g. Cl NH_4

La figure 23 montre l'évolution de 2,5 g. de phosphate bicalcique bihydraté mis en suspension dans 50 cm^3 d'ammoniaque N contenant 2 g. de Cl NH_4.
La quantité de phosphore en solution passe par un maximum et décroît pour devenir pratiquement nulle après 10 heures d'agitation. La transformation du bicalcique se fait néanmoins mais au profit exclusif du phosphate ammoniaco-calcique.

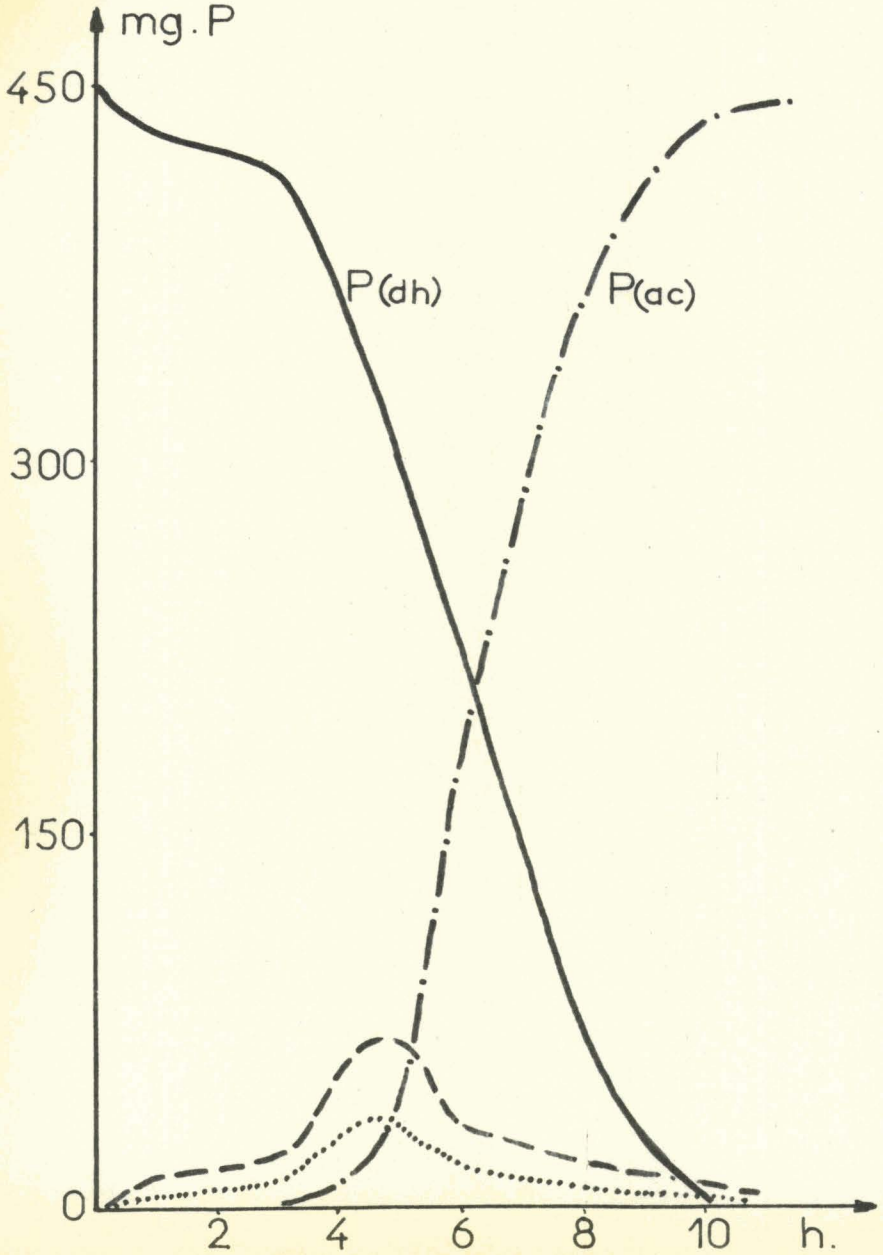


Fig. 23 NH_4OH N + $ClNH_4$ 2g.

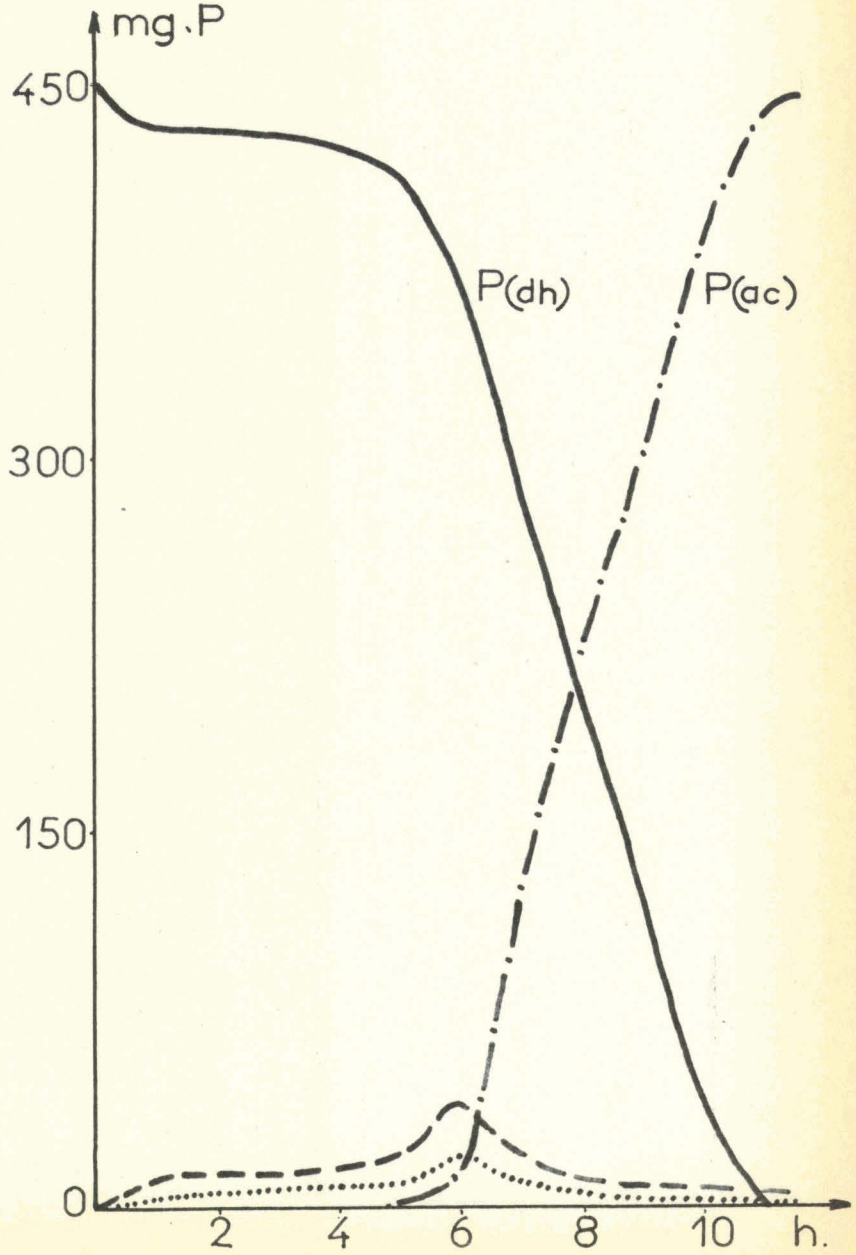


Fig. 24 NH_4OH 2N + $ClNH_4$ 2g.

f. 50 cm^3 NH_4 OH 2 N + 2 g. Cl NH_4

La figure 24 indique que ce cas est semblable au précédent. Toutefois, l'augmentation de la concentration de N à 2 N d'une part ralentit la transformation, d'autre part favorise la formation de phosphate ammoniaco-calcique.

La comparaison avec les courbes étudiées précédemment :

NH_4 OH N : figure 13

NH_4 OH 2N : figure 14

confirme que le chlorure d'ammonium apportant des ions NH_4^+ et abaissant le pH favorise la vitesse d'attaque et la formation de phosphate ammoniaco-calcique.

B - NO_3 NH_4

Les mêmes essais qu'avec le chlorure d'ammonium ont été réalisés avec 0,5 g. et 2 g. de nitrate d'ammonium (figures 25 et 26). Les résultats sont en tous points comparables sinon identiques ; ce qui confirme que seul l'ion ammonium intervient.

C - PO_4 H $(NH_4)_2$

Avec le chlorure et le nitrate d'ammonium, les ions Cl^- et NO_3^- ne participent à aucune réaction mais par contre l'addition de phosphate diammonique apporte en plus les ions phosphates qui participent à la transformation.

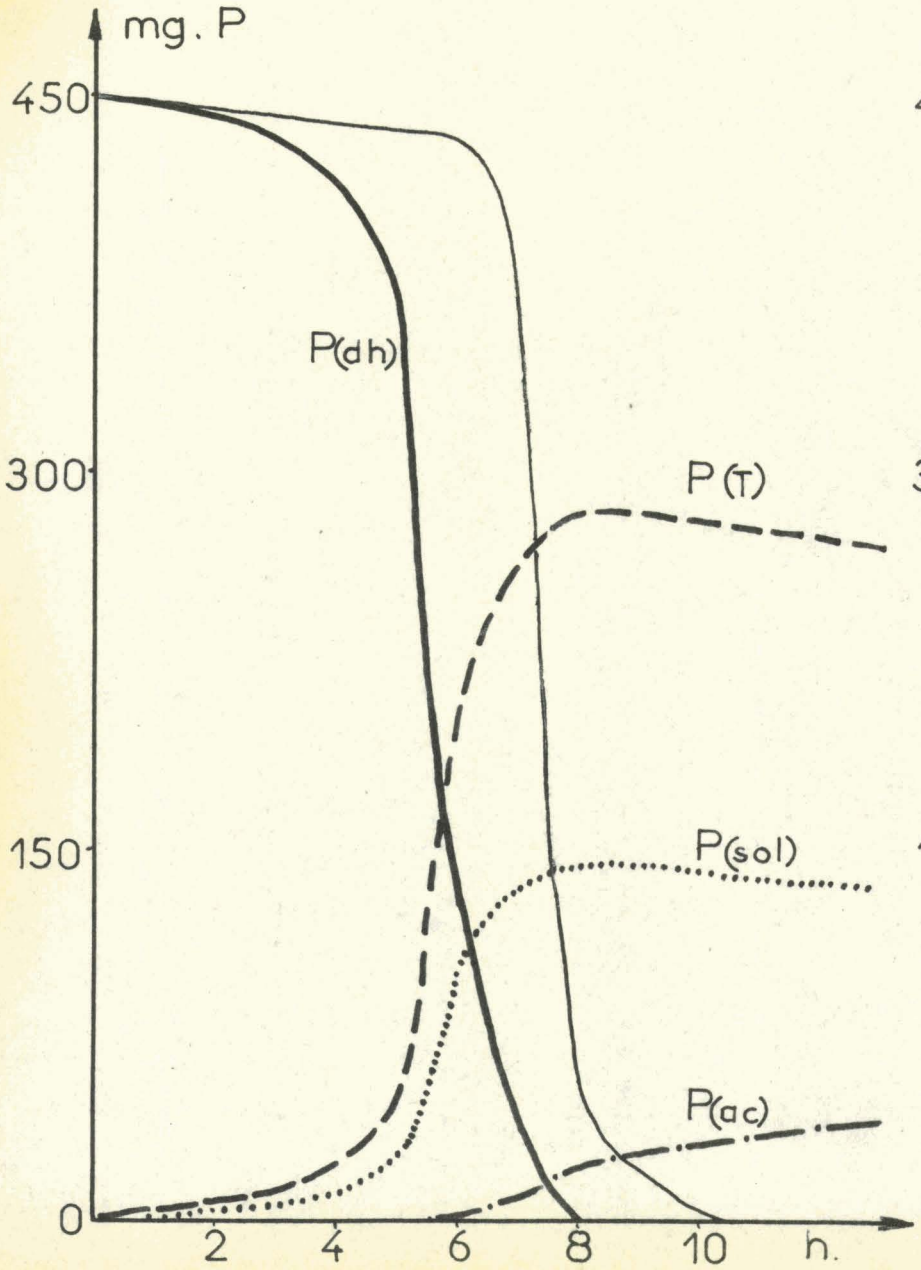


Fig. 25 NH_4OH N/2 + NO_3NH_4 0,5g.

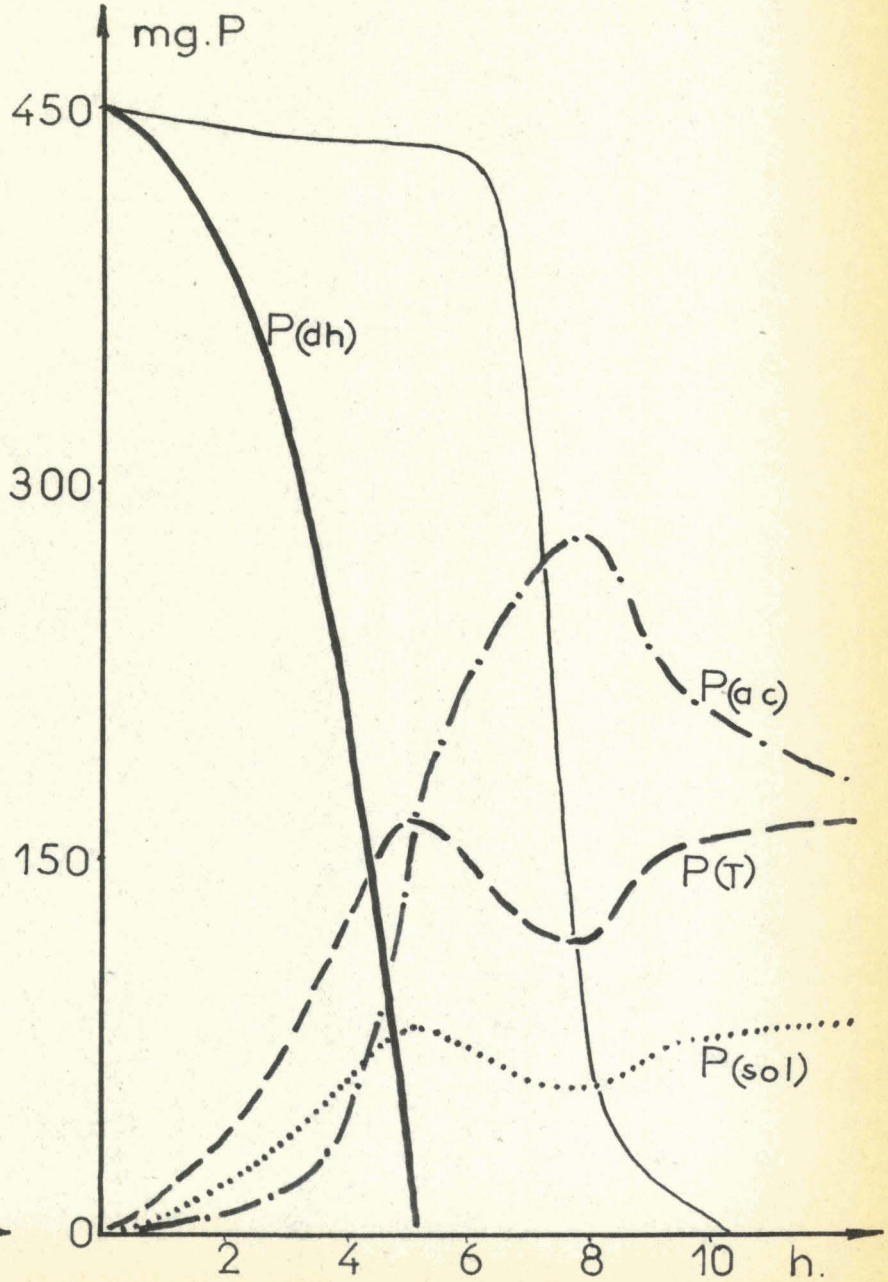


Fig. 26 NH_4OH N/2 + NO_3NH_4 2g.

Tous les essais sont effectués à partir d'une suspension de 2,5 g. de phosphate bicalcique dans 50 cm^3 d'ammoniaque N/2 avec des additions de 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2 g. de phosphate diammonique.

La figure 27 montre les variations des différentes espèces pour une addition de 0,25 g. de phosphate diammonique. Par comparaison avec la courbe relative à la concentration N/2, la présence de $PO_4 H (NH_4)_2$ diminue la période initiale. La courbe de transformation marque 2 diminutions de vitesse, l'une à l'apparition du phosphate ammoniaco-calcique et l'autre à l'hydrolyse de ce dernier. Dans chaque cas la transformation est ralentie mais elle est totale en 10 h 30 mn. L'addition de 0,25 g. de phosphate d'ammonium ou de chlorure d'ammonium se différencient car avec ce dernier il ne se forme pas de phosphate ammoniaco-calcique.

Le phosphate ammoniaco-calcique n'est pas stable dans ces conditions, il se détruit au profit d'un phosphate tricalcique que nous avons identifié avec celui décrit par Walleys $\left[(PO_4)_2 Ca_3\right]_3, \frac{1}{2} H_2O$. Le résidu final est donc composé de deux sortes de phosphate tricalcique.

Pour une addition de 0,5 g. de phosphate diammonique, les phénomènes restent les mêmes, cependant le phosphate ammoniaco-calcique est formé en plus grande quantité, mais néanmoins il se décompose et le résidu final est constitué exclusivement de $\left[(PO_4)_2 Ca_3\right]_3, \frac{1}{2} H_2O$, ce qui implique que le phosphate tricalcique déposé initialement a également été transformé. (fig 28)

Pour une addition de 1 g. de phosphate diammonique (figure 29) la transformation est continue mais le phosphate ammoniaco-calcique se forme en plus grande quantité.

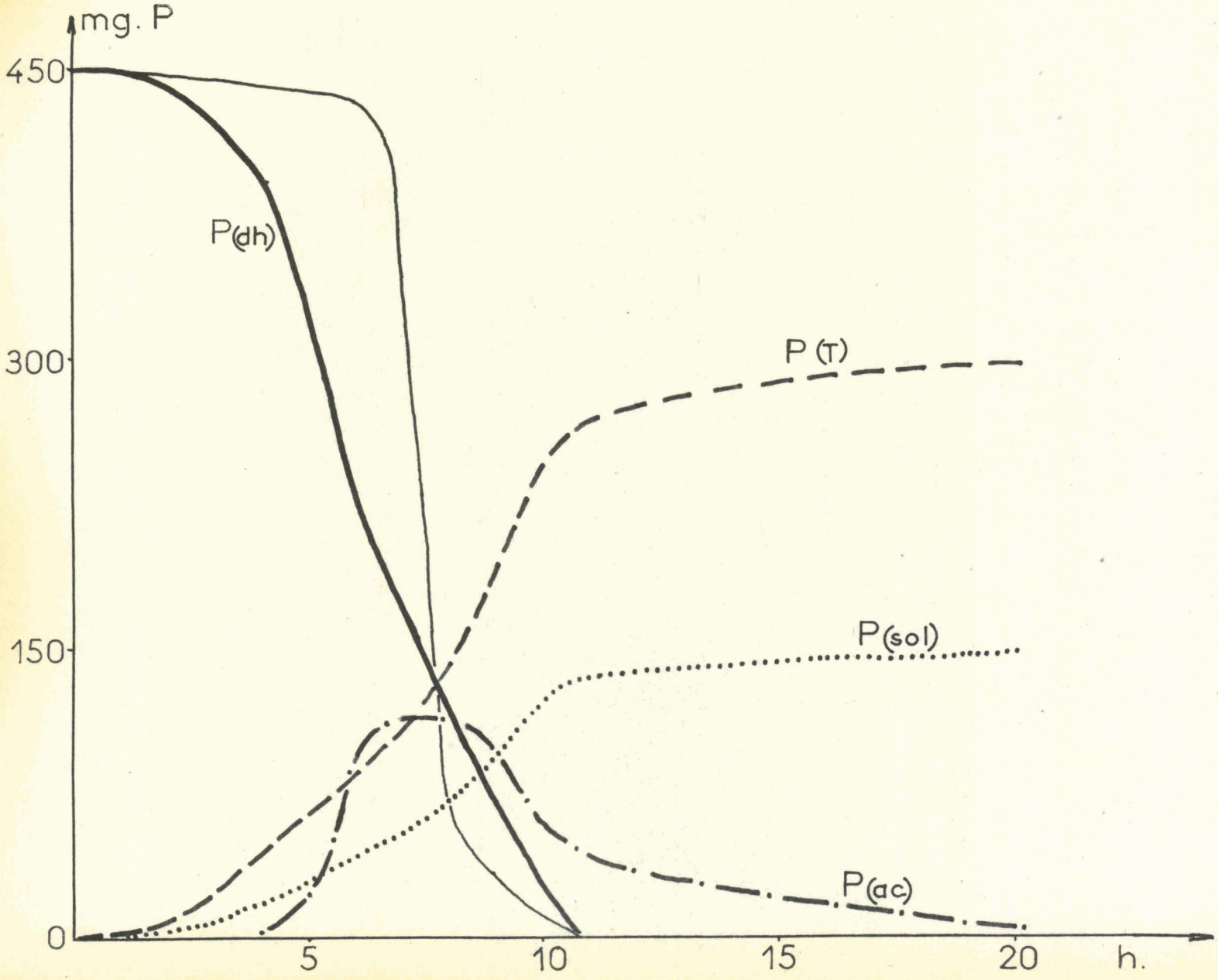


Fig. 27 NH_4OH N/2 + $PO_4H(NH_4)_2$ 0,25g.

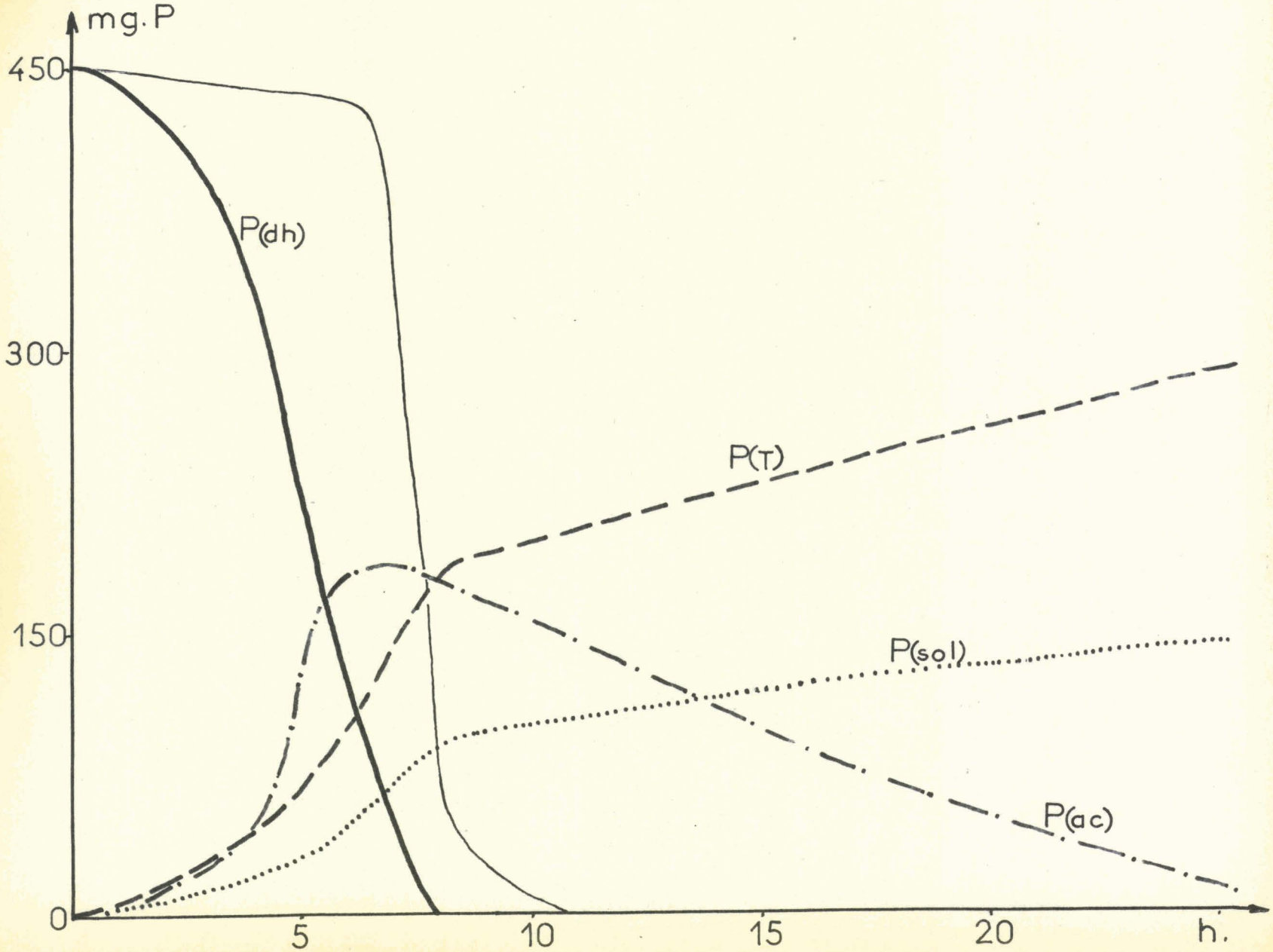


Fig.28 NH_4OH N/2 + $PO_4H(NH_4)_2$ 0,5g

La concentration en ion ammonium est suffisante pour assurer sa stabilité de plus à la disparition du phosphate bicalcique, les ions phosphoriques et ammonium attaquent le tricalcique restant et le terme de l'évolution voit le phosphate ammoniaco-calcique rester comme seule phase solide.

Pour une addition de 2 g. la concentration en ions PO_4^{---} et NH_4^+ est suffisante pour assurer la totalité de la réaction (IIId)

$$(PO_4)_2\ Ca_3\ Aq + PO_4^{---} + 3\ NH_4^+ \longrightarrow 3\ PO_4\ Ca\ NH_4\ ,\ H_2O$$

le phosphate tricalcique n'apparait pas, il est transformé instantanément en phosphate ammoniaco-calcique. (fig 30)

Comme dans les cas précédents d'addition d'un sel étranger (chlorure et nitrate) la vitesse de transformation croît avec l'addition de phosphate diammonique (figure 31).
Comme nous l'avons déjà vu ceci est du à l'augmentation de la concentration en ions NH_4^+ et à l'abaissement du pH. Mais alors que jusqu'ici nous avions deux atomes de phosphore à l'état de phosphate tricalcique pour 1 atome en solution, soit les proportions stoechiométriques pour la formation de phosphate ammoniaco-calcique, dans le cas présent, il y a un excès d'ions PO_4^{---} ce qui se traduit, à concentration égale en NH_4^+ par un déplacement de l'équilibre dans le sens de formation du phosphate ammoniaco-calcique.

8 - CONCLUSION -

Mis en suspension dans une solution d'ammoniaque à 20°, le phosphate bicalcique est transformé en phosphate tricalcique et ions

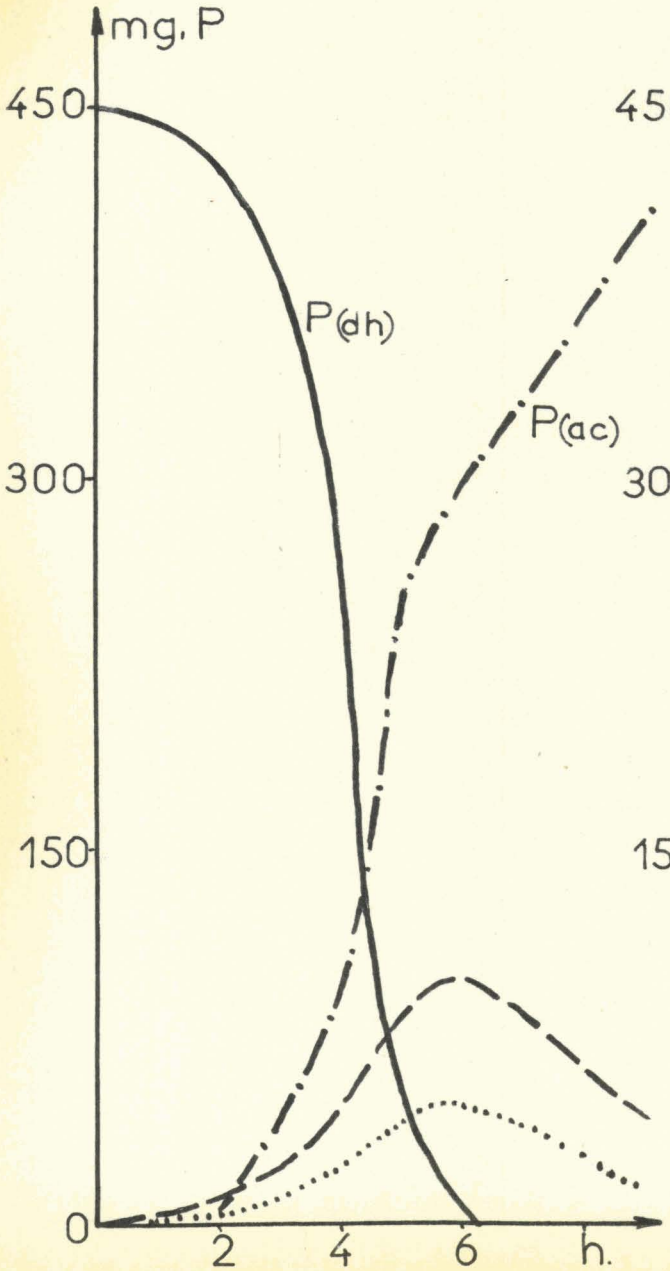


Fig. 29

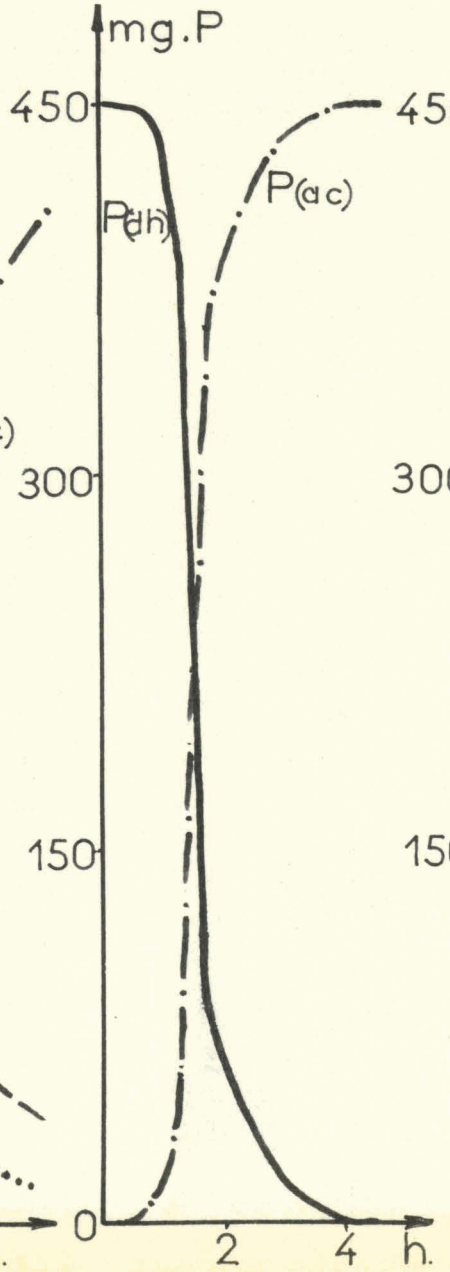
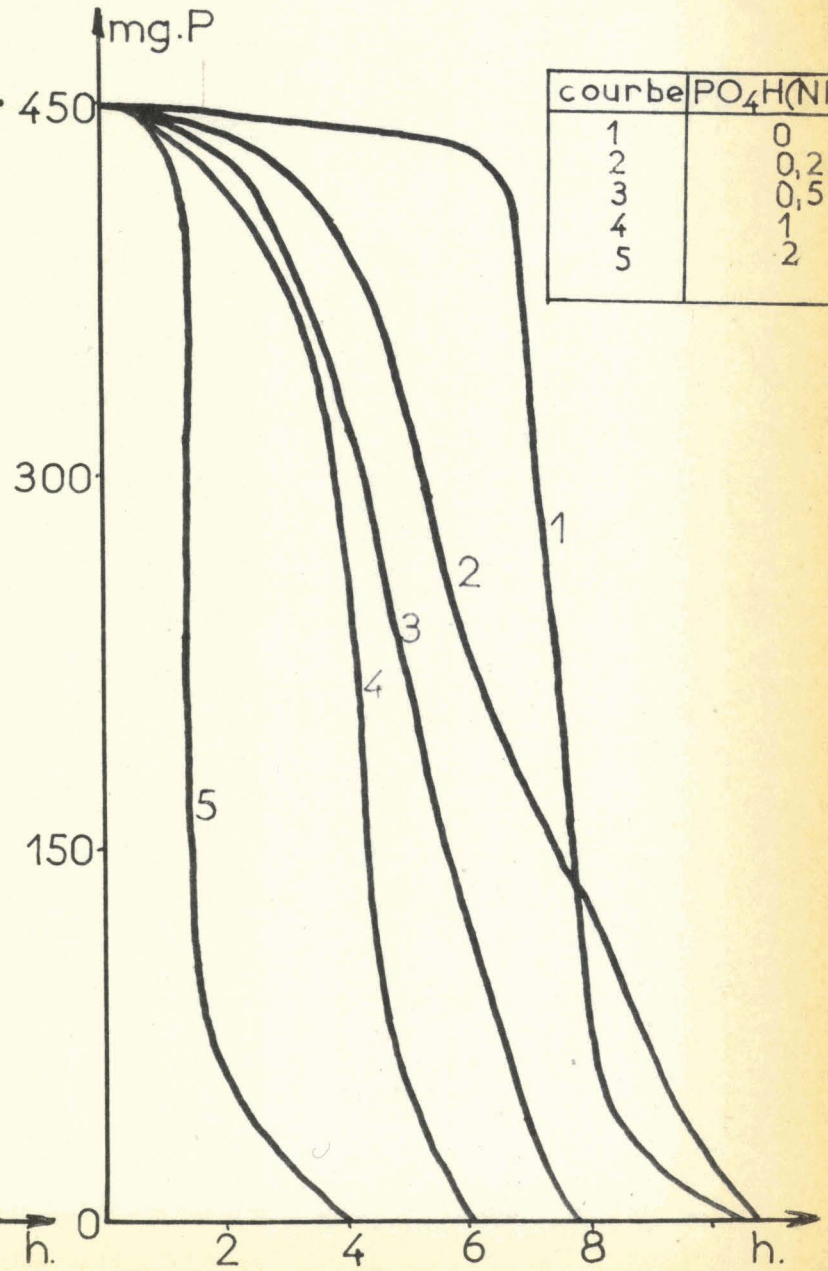


Fig. 30



courbe	$PO_4H(NH_4)_2$
1	0
2	0,25
3	0,5
4	1
5	2

Fig. 31

phosphoriques qui passent en solution. La vitesse d'attaque, très lente au départ, s'accélère sous l'influence du phosphate tricalcique formé et par l'abaissement progressif du pH. Le temps nécessaire pour la transformation totale peut être réduit en abaissant le pH mais aussi en augmentant la concentration en ions NH_4^+ dans la solution. Le phosphate tricalcique précipité et les ions phosphoriques de la solution, peuvent également entrer en réaction pour former du phosphate ammoniaco-calcique monohydraté qui suivant le milieu est stable ou se décompose en phosphate tricalcique $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right] \frac{1}{2}\ H_2O$.

Cette réaction est favorisée par une augmentation de la concentration en ions NH_4^+ ($NH_4\ OH$, $Cl\ NH_4$, $NO_3\ NH_4$, $PO_4\ H\ (NH_4)_2$) et aussi en ions PO_4^{---} ($PO_4\ H\ (NH_4)_2$).

Le phosphate tricalcique obtenu ne correspond à notre connaissance à aucun de ceux signalés jusqu'ici, nous lui attribuons la formule $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3\ ,\ 23\ H_2O$.

Dans aucun cas la transformation ne donne des phosphates plus basiques ni des intermédiaires entre le dicalcique et le tricalcique.

Nous n'avons pas fait d'étude approfondie pour d'autres températures, le problème est différent, car déjà à 30° le temps de transformation est plus long qu'à 20°, la cause en est que le phosphate tricalcique formé est différent, il est à un état d'hydratation plus faible, identique à celui que signale Walleys $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3\ ,\frac{1}{2}\ H_2O$ retenant de l'eau d'humidité.

III - B. COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE EN MILIEU HYDROAMMONIACAL

1 - PREPARATION DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE -

Le phosphate bicalcique anhydre est obtenu comme le sel hydraté par double décomposition entre le chlorure de calcium et le phosphate disodique en solution chlorhydrique, mais la température du milieu réactionnel est maintenue voisine de 100° (14). Trois solutions sont préparées avec les mêmes quantités de sels que précédemment et le pH maintenu entre 4 et 5. Après filtration, trois lavages sont effectués avec une solution froide d'eau distillée amenée à pH 3 au moyen d'acide phosphorique, puis deux fois avec de l'alcool absolu. Les petits cristaux très durs séchés à l'air sont ensuite broyés finement et de nouveau lavés deux fois avec une solution d'eau distillée et d'acide phosphorique de pH 3 puis deux fois avec de l'alcool absolu. Après séchage à la température ordinaire, le produit tamisé (tamis 300) est constitué de petits cristaux bien secs.

2 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE EN MILIEU AMMONIACAL N/2 -

Nos essais portent sur 1,974 g. de sel soit 450 mg. de phosphore. La suspension obtenue avec 50 cm^3 de solution ammoniacale N/2 est introduite dans un tube en pyrex fermé par un rodage et agitée dans le thermostat à 20°C.

Le pH du milieu réactionnel est mesuré et les dosages sont effectués après filtration, toujours dans des conditions identiques à celles notées dans le paragraphe précédent pour le sel hydraté.

La figure 32 indique en fonction du temps, porté en abscisses, les quantités de phosphore présent dans les différentes phases. Les courbes sont marquées P (d a.), P (T.) et P (sol.) respectivement pour le phosphore présent sous forme de phosphate bicalcique anhydre, tricalcique et pour celui passé en solution.

Le tiers du phosphore mis en jeu se retrouve en solution en fin de transformation et les deux tiers restants à l'état de phosphate tricalcique comme dans le cas du phosphate **bicalcique hy**draté mais des différences essentielles interviennent:

- Le temps nécessaire à la transformation totale est beaucoup plus long, il est d'un peu plus de deux cents heures au lieu de 10 h 30 mn.
- L'allure de la courbe de transformation du phosphate bicalcique anhydre est très différente ; par rapport au temps total de transformation, la période préliminaire est ici relativement courte contrairement au cas du sel hydraté.
- Le phosphate tricalcique formé a été identifié à $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}\ H_2O$ (cliché n° 4 planche I).

La courbe de pH dépend de l'allure de la transformation, et par conséquent se différencie également de celle relative au sel hydraté. Elle ne présente plus de palier mais décroît constamment. (fig. 33)

Le mécanisme de la réaction de transformation donné au chapitre précédent pour le phosphate bicalcique hydraté demeure le même pour le sel anhydre.

La vitesse de la transformation, imposée par la vitesse d'hydrolyse du phosphate bicalcique est donc beaucoup plus lente pour le sel

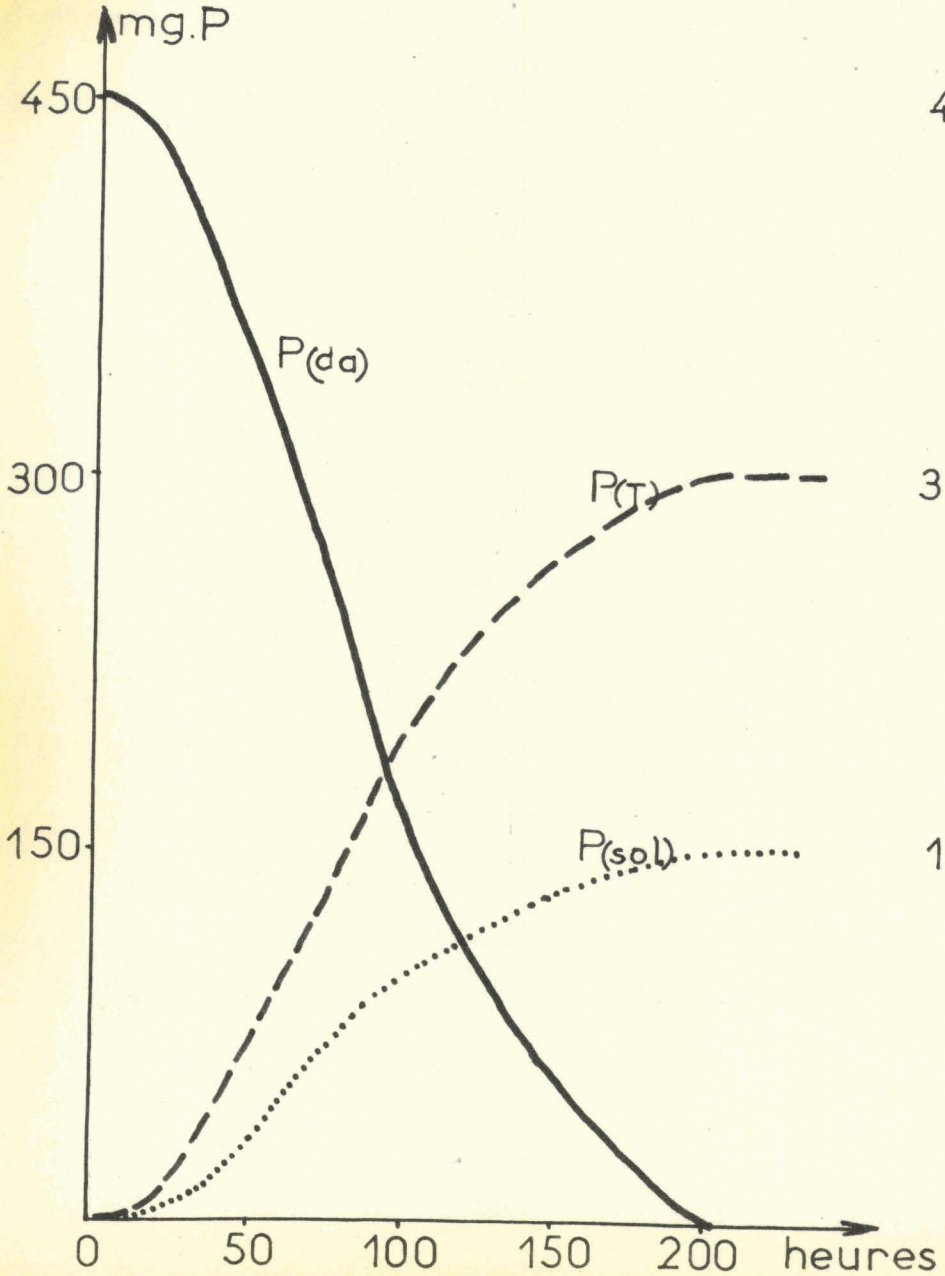


Fig. 32

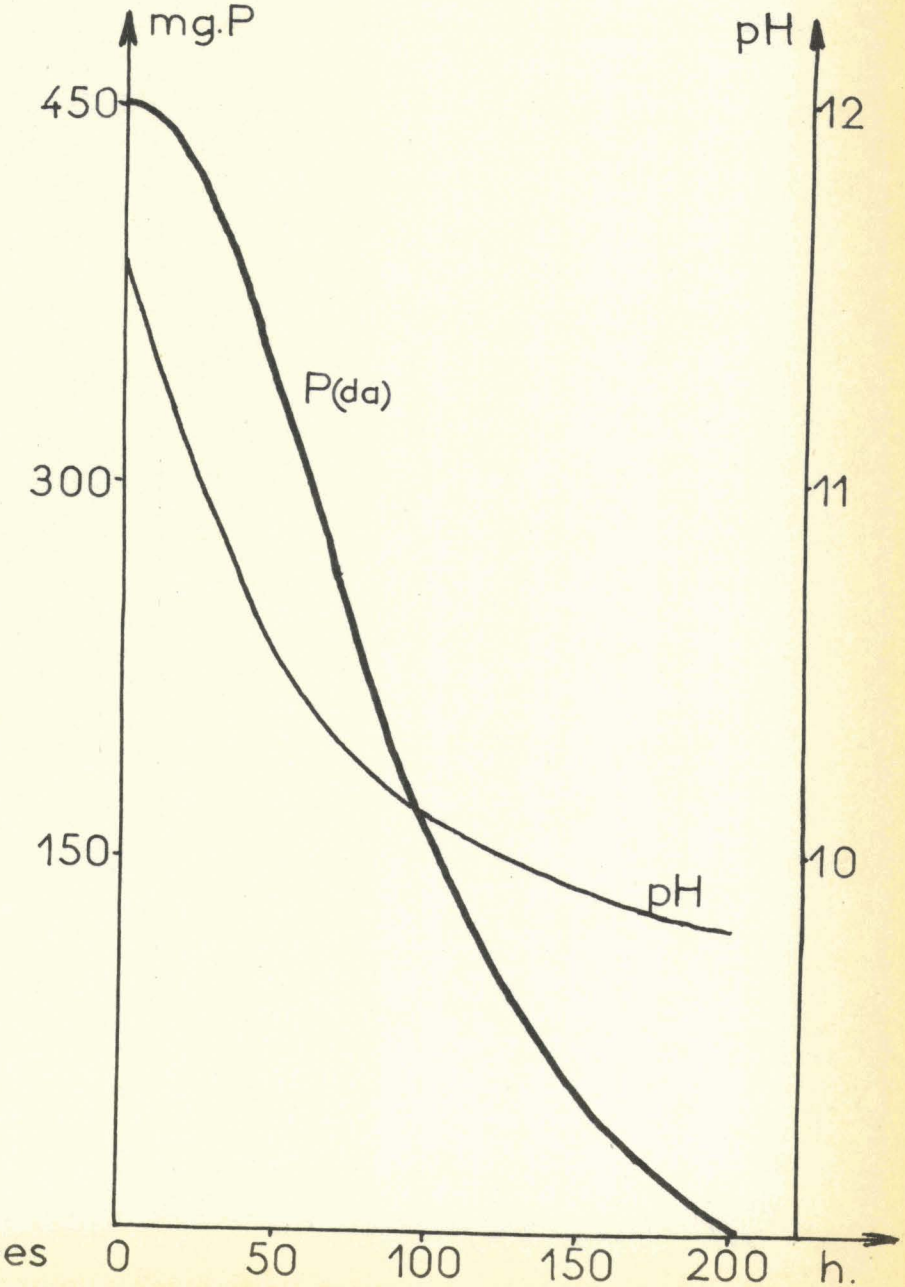


Fig. 33

NH_4OH N/2

anhydre. D'où un temps vingt fois plus long pour une transformation totale.

3 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE EN MILIEUX DIVERSEMENT CONCENTRES EN AMMONIAQUE -

Les essais sont réalisés avec 50 cm^3 d'ammoniaque N/4, N/2, N, 2 N et 3 N. Dans les quatre premiers cas, les résultats obtenus sont les mêmes quant aux produits formés et à la vitesse de la transformation. Les courbes sont analogues à celles de la figure 32, nous n'avons noté qu'une très légère diminution du temps nécessaire pour la transformation totale, de l'ordre de quelques heures pour deux cents au total.

Pour une concentration en ammoniaque égale à 3 N (figure 34), du phosphate ammoniaco-calcique se forme intermédiairement, puis s'hydrolyse pour donner après 350 heures d'agitation les mêmes quantités de produits que dans les cas précédents.

La vitesse de transformation du phosphate bicalcique anhydre en milieu hydro-ammoniacal ne dépend ni de la concentration en ammoniaque ni du pH : c'est une différence fondamentale par rapport au sel hydraté. Ceci explique l'allure de la courbe qui ne présente plus une forte accélération comme dans le cas du sel hydraté.

4 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE EN MILIEU HYDRO-AMMONIACAL ET EN PRESENCE DE PHOSPHATE TRICALCIQUE -

Comme avec le sel hydraté nous avons étudié l'influence du phosphate tricalcique sur la vitesse de transformation.

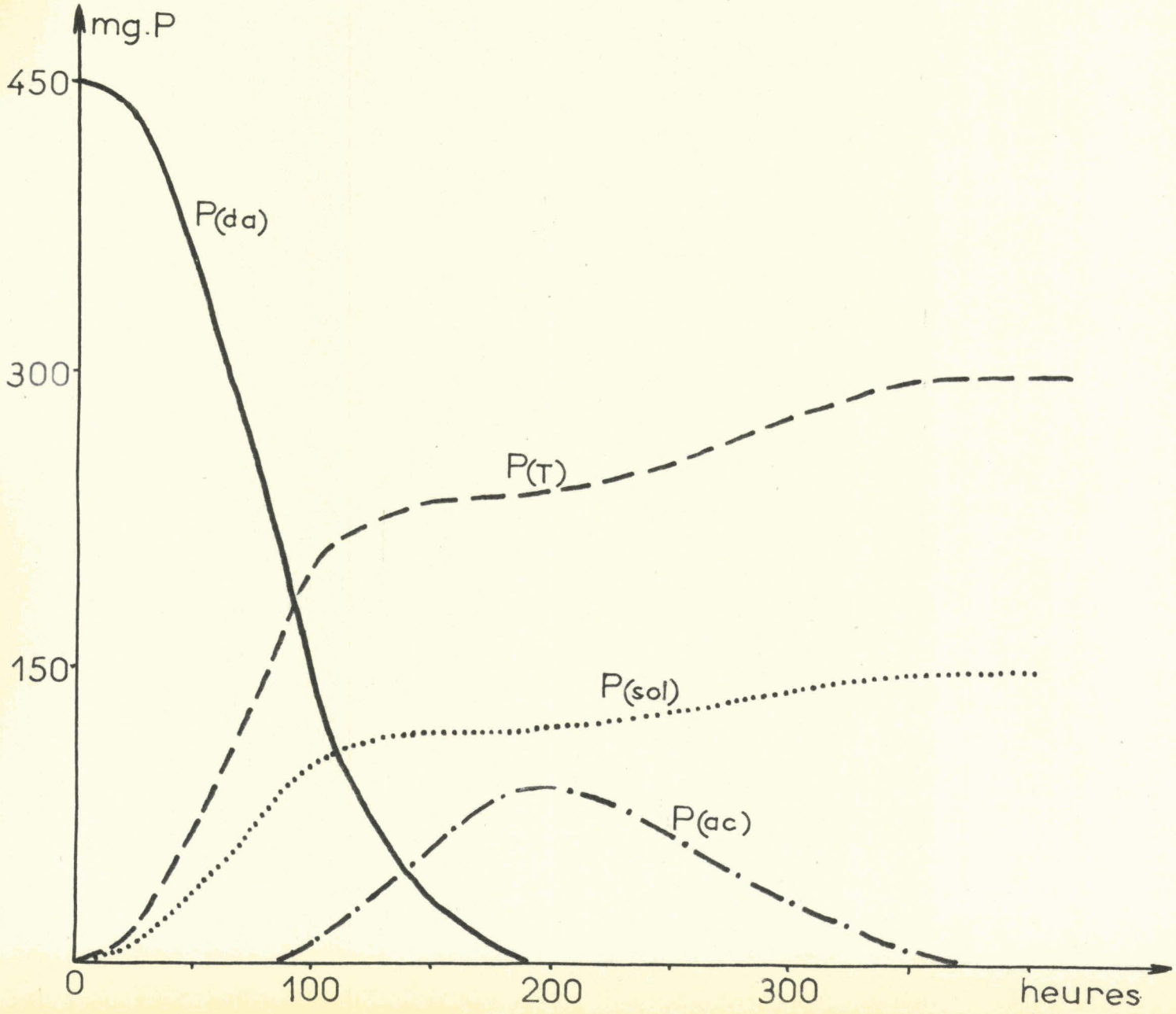


Fig. 34 NH_4OH 3N

Deux essais ont été réalisés avec les deux tricalciques différents :

- L'un provenant de la transformation du bicalcique anhydre :
  $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3\ ,\ \frac{1}{2}\ H_2O$
- L'autre provenant de la transformation du bicalcique hydraté :
  $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3\ ,\ 23\ H_2O$

a/ en présence de $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3\ ,\ \frac{1}{2}\ H_2O$

En fait nous avons utilisé du phosphate tricalcique provenant d'une transformation totale de phosphate bicalcique anhydre et qui contenait en plus de son eau d'hydratation, de l'eau absorbée (environ 9 %). Cette eau ne s'éliminant complètement que vers 500°C par chauffage.

Les résultats pour des additions de 0,1 et 0,5 g. sont portés sur la figure 35 où ne sont tracées que les courbes donnant en fonction du temps la quantité de phosphore sous forme de phosphate bicalcique. A chaque instant le phosphate bicalcique disparu n'est transformé qu'en tricalcique (2/3) et en ions phosphoriques en solution (1/3).

La vitesse de transformation augmente pour des additions croissantes de phosphate tricalcique, ceci explique que la réaction ne prend sa vitesse maximum qu'après 25 heures d'agitation (cas de NH_4 OH seul), elle s'autoaccélère légèrement sans toutefois présenter de brusque variation comme dans le cas du bicacique hydraté.

Pour une addition de 0,5 g., la vitesse est maximum dès le

b/ en présence de $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, 23 H_2O

Des essais identiques aux précédents ont été réalisés avec 0,1 et 0,5 g. de phosphate tricalcique provenant de la transformation du phosphate bicalcique hydraté, les résultats sont portés sur la figure 36. Les effets sont semblables mais, pour les mêmes quantités de phosphate tricalcique (0,1 g.) la transformation est plus rapide que dans le premier cas.

En résumé, l'attaque du phosphate bicalcique anhydre en solution ammoniacale est d'autant plus favorisée par la présence de phosphate tricalcique qu'il est additionné en plus grande quantité.

Ces conclusions sont les mêmes que pour le phosphate bicalcique hydraté, toutefois, en quantités égales, $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, 23 H_2O favorise davantage la transformation que $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O. Ceci confirme une remarque précédente, à savoir : à 30° la transformation du bicalcique hydraté est plus lente qu'à 20° du fait que le tricalcique formé n'est pas le même pour ces deux températures, à 30° il se forme $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O.

5 - COMPORTEMENT DU PHOSPHATE BICALCIQUE ANHYDRE DANS DES SOLUTIONS D'AMMONIAQUE ET DE SELS D'AMMONIUM -

Dans le cas du phosphate bicalcique hydraté, la présence de sels d'ammonium, chlorure ou nitrate en plus de l'ammoniaque accélère notablement la réaction, surtout au début en raison de l'abaissement de pH provoqué. Dans le cas du sel anhydre nous savons que le pH n'a pas

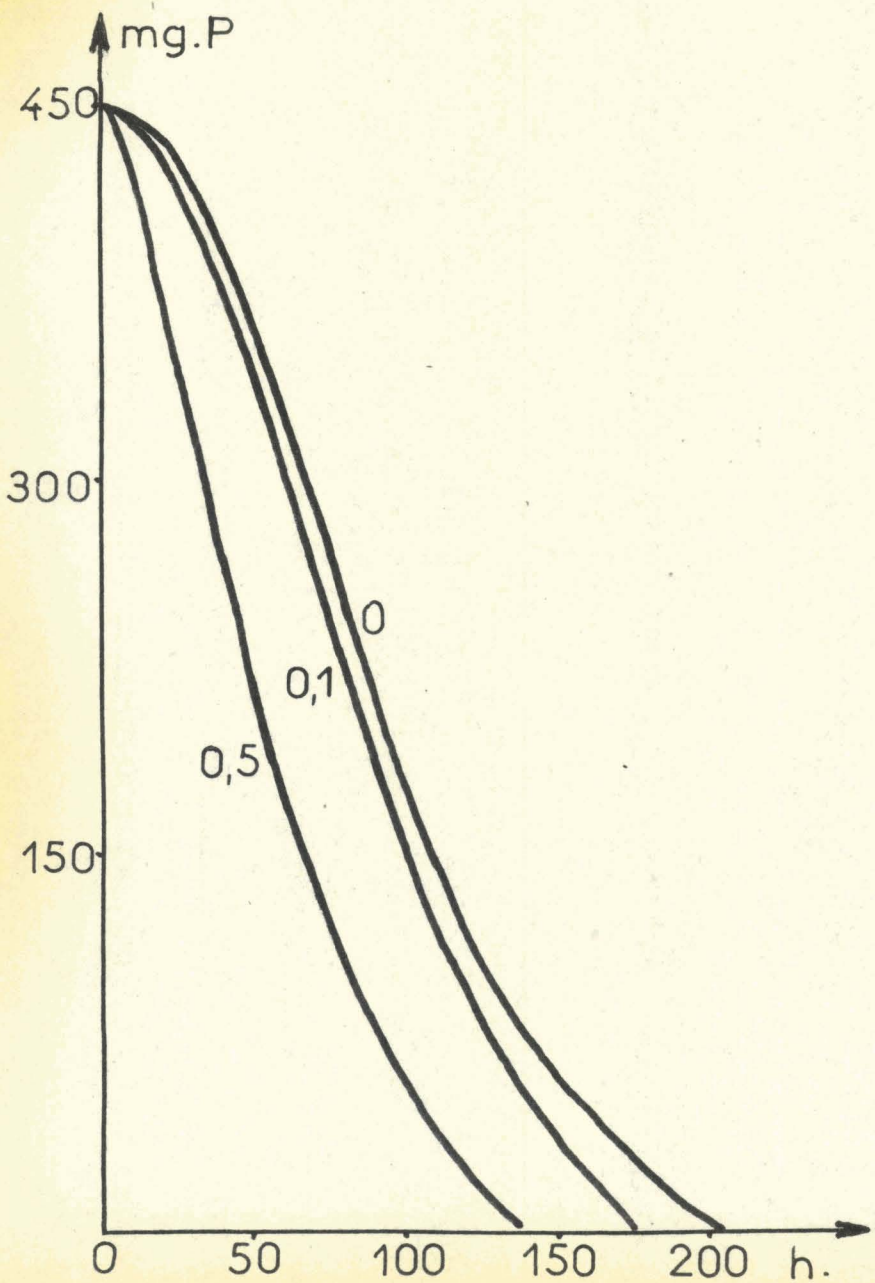


Fig.35 $\frac{NH_4OH\ N/2}{}$ + $[(PO_4)_2Ca_3]_3, 1/2\,H_2O$

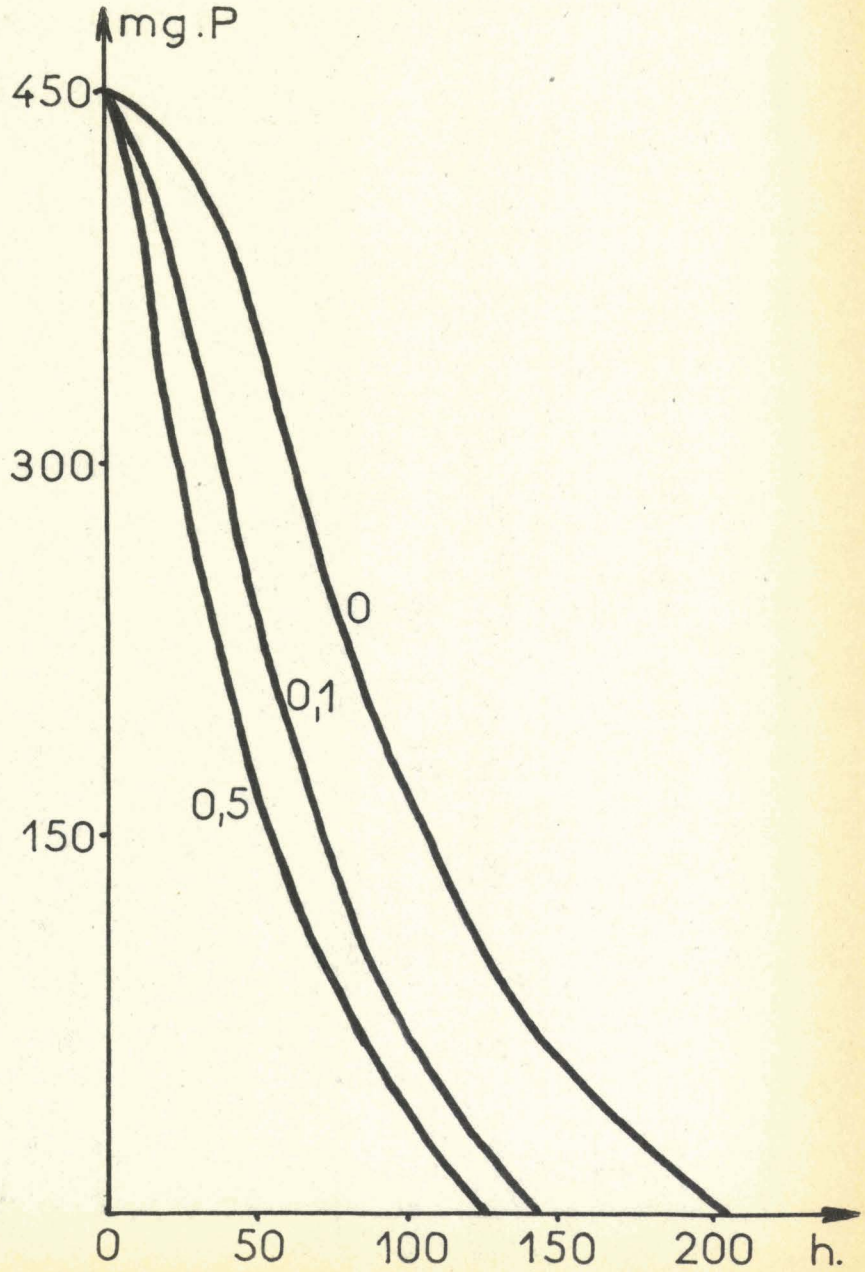


Fig.36 $\frac{NH_4OH\ N/2}{}$ + $[(PO_4)_2Ca_3]_3, 23\,H_2O$

d'influence pour des concentrations en ammoniaque de N/4 à 3 N où au départ il prend une valeur comprise entre 11,4 et 12,1.

En est-il de même si on abaisse le pH par addition de sels d'ammonium ?

a. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 0,5 g. Cl. NH_4

Le pH du milieu avant agitation est voisin de 9,9, les résultats sont portés toujours avec les mêmes conventions sur la figure 37. La courbe P (ac) est relative au phosphate ammoniaco-calcique, nous avons reporté en trait fin et continu la courbe P (da) obtenue en l'absence de chlorure d'ammonium.

La transformation est légèrement plus rapide dès le début et sa vitesse augmente encore sensiblement lors de la formation de phosphate ammoniaco-calcique.

b. 50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 2 g. Cl. NH_4 (figure 38)

Les courbes montrent une vitesse d'attaque légèrement plus rapide que dans le cas précédent.

La présence de chlorure d'ammonium favorise très légèrement la transformation du phosphate bicalcique anhydre. Cependant, les modifications apportées restent faibles et non comparables à celles obtenues lors de la transformation du phosphate bicalcique hydraté (figure 22).

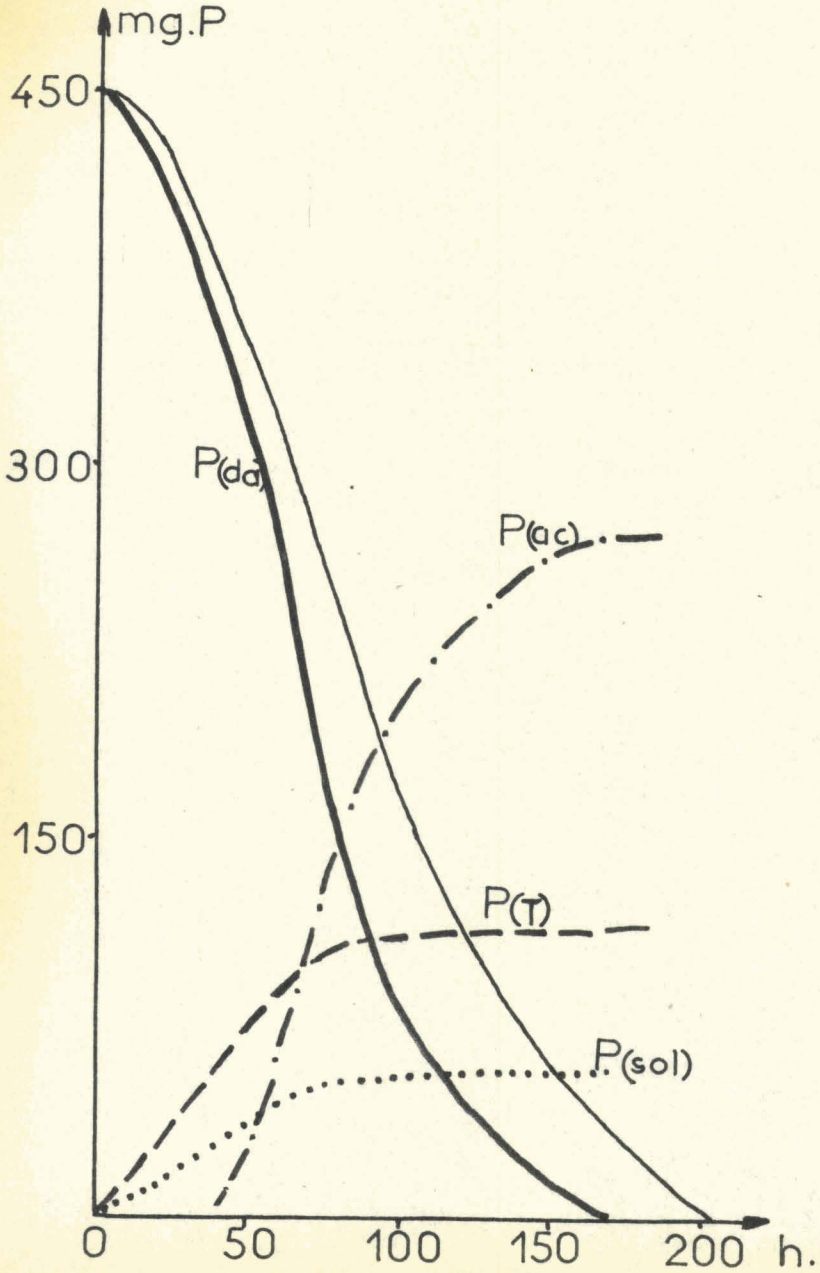


Fig.37 $ClNH_4$ 0,5 g

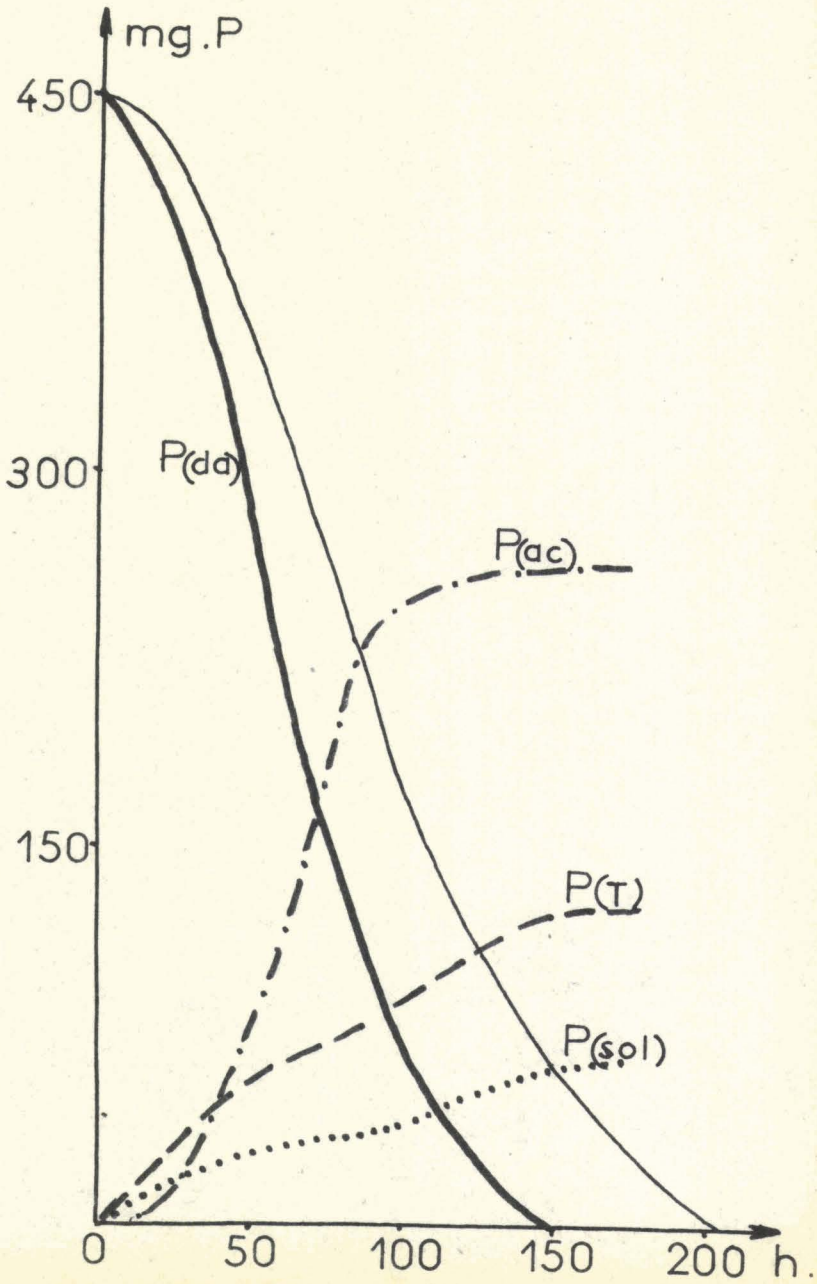


Fig.38 $ClNH_4$ 2g

D'autre part, le phosphate ammoniaco-calcique formé à partir de $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, 23 H_2O s'hydrolyse et donne $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O (figures 20 et 21).

Ce phénomène ne s'observe plus, le phosphate ammoniaco-calcique est formé à partir de $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O.

c. <u>50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 2 g. NO_3 NH_4</u>

Le nitrate d'ammonium a les mêmes effets que le chlorure (figure 39).

d. <u>50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 0,5 g. PO_4 H $(NH_4)_2$</u>

En présence de 0,5 g. de phosphate diammonique, nous pouvons avec les courbes de la figure 40 observer comme dans le cas du sel hydraté, deux modifications à la transformation du sel anhydre, d'une part la vitesse d'attaque est augmentée, d'autre part les ions $PO_4^{- - -}$ en plus grande quantité dans la solution favorisent la formation de phosphate ammoniaco-calcique.

e. <u>50 cm^3 NH_4 OH N/2 + 2 g. PO_4 H $(NH_4)_2$</u> (figure 41)

Dans ce dernier cas, l'évolution du phosphate bicalcique anhydre est beaucoup plus rapide dès le début, la réaction est terminée en cent heures et il ne se forme pratiquement que du phosphate ammoniaco-calcique.

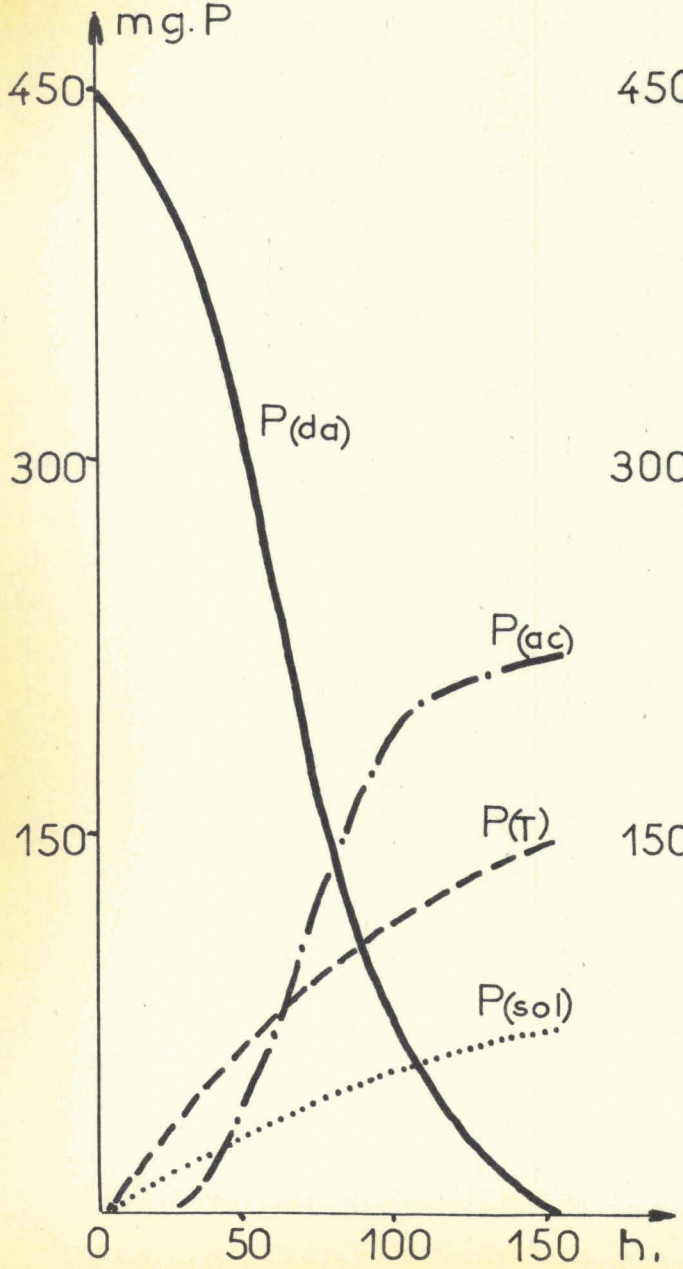


Fig. 39 NO_3NH_4 2g

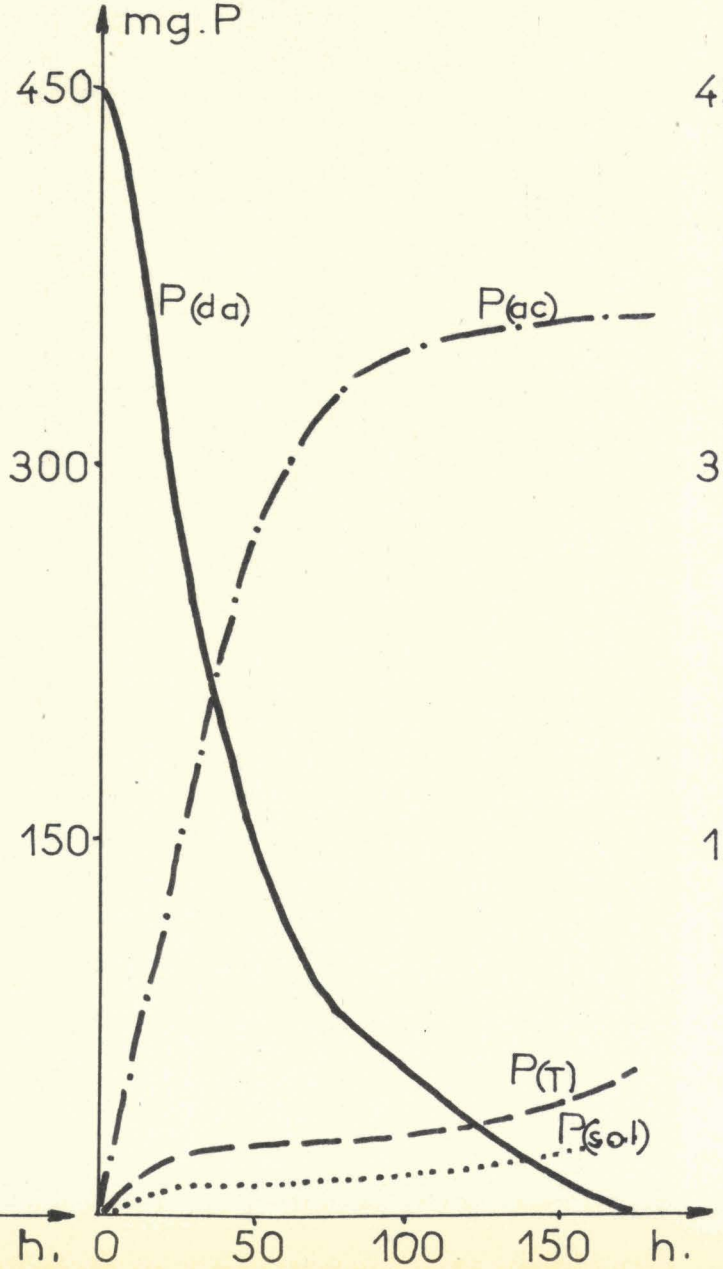


Fig. 40 $PO_4H(NH_4)_2$ 0,5 g.

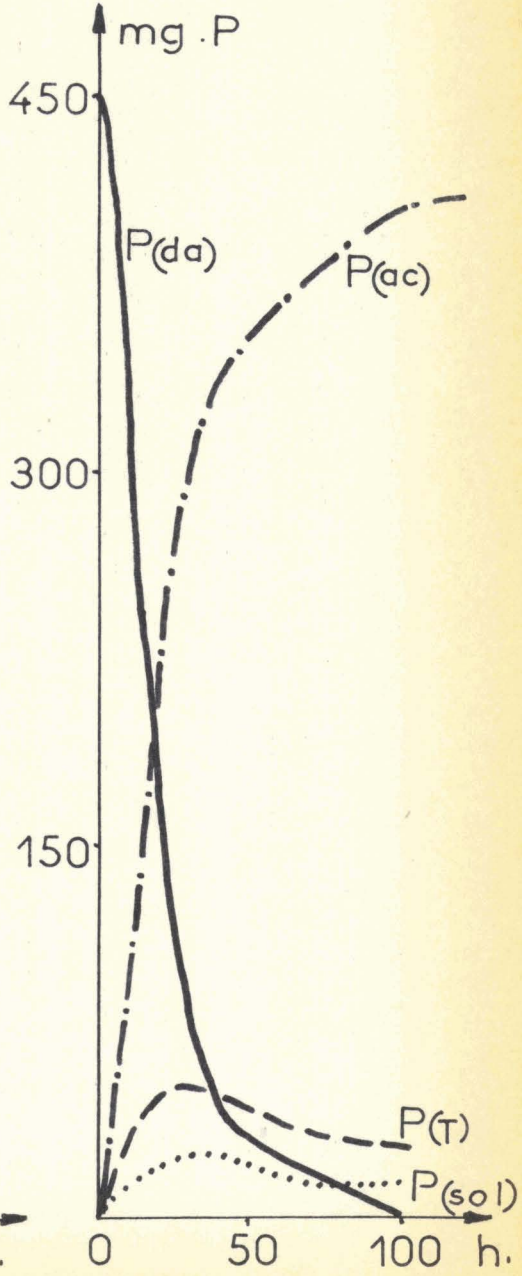


Fig. 41 2g.

6 - CONCLUSION -

Le phosphate bicalcique anhydre mis en suspension dans une solution d'ammoniaque à 20° est transformé en phosphate tricalcique et ions phosphoriques qui passent en solution.

La vitesse d'attaque n'est pas maximum au début, elle s'accélère sous l'influence du phosphate tricalcique formé, mais pendant un temps relativement court, compte tenu du temps total.

Lorsque la concentration en ions NH_4^+ de la solution augmente, le phosphate tricalcique et les ions phosphoriques peuvent entrer en réaction pour former du phosphate ammoniaco-calcique.

L'attaque du phosphate bicalcique anhydre est favrosiée par la présence en solution de sels d'ammonium bien que leurs anions ne participent pas à la réaction.

Ces conclusions énoncées pour le comportement du phosphate bicalcique anhydre sont les mêmes que pour le phosphate bicalcique hydraté mais il existe de très importantes différences :

- La vitesse d'attaque du sel anhydre est beaucoup plus lente, deux cents heures sont nécessaires en milieu ammoniacal N/2 pour que la transformation soit totale, il suffit de 10 $\frac{1}{2}$ heures pour le sel hydraté.

- L'allure des courbes représentant la transformation en fonction du temps est, non compte tenu de la vitesse, très différente (figures 9 et 32).

Ces deux constatations s'expliquent aisément :

- l'hydrolyse du sel anhydre est beaucoup plus lente, étant la première étape, elle impose sa vitesse.

- l'attaque du sel anhydre est très peu sensible au pH et à la concentration en ions NH_4^+ , ces deux facteurs étaient prépondérants pour le sel hydraté.

- les phosphates tricalciques résultant de la transformation des deux bicalciques sont différents et celui formé avec le sel anhydre favorise moins l'attaque que celui formé avec le sel hydraté.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PHASES SOLIDES OBTENUES PAR HYDROLYSE AMMONIACALE DES PHOSPHATES BICALCIQUES

Les études précédentes mettent en évidence trois phases solides possibles :

- Un phosphate tricalcique provenant de la transformation du phosphate bicalcique hydraté en milieu ammoniacal à 20°.
- Un phosphate tricalcique provenant de la transformation du phosphate bicalcique anhydre.
- Un phosphate ammoniaco-calcique se formant aux dépens des précédents pour des fortes concentrations en ions ammonium.

I - PHOSPHATE AMMONIACO-CALCIQUE

Peu de mémoires se rapportent à un phosphate double de calcium et d'ammonium. Seuls LASNE (20), DE SCHULTEN (21) et surtout TRAVERS et PERRON (22) donnent la préparation d'un phosphate de calcium et d'ammonium heptahydraté - PO_4 Ca NH_4 , 7 H_2O -

Ces différentes études ont été faites par comparaison avec le phosphate ammoniaco-magnésien. Alors que LASNE fait intervenir de l'acide citrique dans la préparation, TRAVERS et PERRON l'obtiennent à partir de "phosphate dicalcique naissant" et de chlorure d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque à 0°C.

Le sel obtenu n'est pas stable à l'air, à la température ordinaire, il perd de l'ammoniac qui peut partiellement réagir avec le phosphate bicalcique formé pour donner du phosphate tricalcique et du phosphate d'ammonium. Dans l'eau, à froid, il s'hydrolyse totalement avec formation de phosphate tricalcique et de phosphate d'ammonium.

1 - PREPARATION DE PHOSPHATES AMMONIACO-CALCIQUES -

Les expériences de TRAVERS et PERRON ont été reproduites pour la préparation du phosphate ammoniaco-calcique heptahydraté, le "phosphate dicalcique naissant" étant obtenu en mettant en solution du nitrate de calcium et du phosphate d'ammonium.

Cependant, nous arrivons au même résultat avec 2,5 g. de phosphate bicalcique bihydraté mis en suspension dans 50 cm^3 de solution d'ammoniaque 2 N et 2 g. de chlorure d'ammonium. Après 14 à 16 heures d'agitation à 0°C nous obtenons le même phosphate : PO_4 Ca NH_4, 7 H_2O.

Une préparation analogue mais effectuée à 20° donne un produit dont le spectre de diffraction aux rayons X est différent du sel précédent (clichés 5 et 6). Cependant, après simple essorage sans séchage, le dosage indique sensiblement la même teneur en eau que le sel préparé par TRAVERS et PERRON mais il n'est pas stable dans ces conditions, il s'hydrolyse et perd de l'ammoniac. Séché dans un courant d'azote et d'ammoniac à 20° ou même lavé à l'alcool, le sel obtenu est bien cristallisé et sec, correspondant à la formule PO_4 Ca NH, H_2O. Le spectre de diffraction X de ce monhydrate est identique à celui obtenu avec le sel humide. Il s'ensuit que lors de sa préparation, le sel simplement essoré retient de l'eau d'humidité. Ce phosphate ammoniaco-calcique est donc différent de celui de TRAVERS et PERRON et n'a encore jamais été signalé à notre connaissance.

2 - Déshydratation de PO_4 Ca NH_4, 7 H_2O (sel de TRAVERS et PERRON)

Afin de savoir s'il existe des hydrates intermédiaires et notamment si sa déshydratation conduit à PO_4 Ca NH_4, H_2O nous avons en-

trepris son étude par thermolyse et dessication sous vide.

a - Pyrolyse de PO_4 Ca NH_4 , 7 H_2O

La courbe obtenue à la thermobalance (figure 42) montre une perte de poids de 30 à 90°C (point A) due à un départ simultané d'eau et d'ammoniac. La perte de six molécules d'eau aurait donné un palier sur la ligne a - b que nous avons tracée. Le départ d'ammoniac a donné naissance à du phosphate bicalcique et en A nous avons un mélange de phosphate bicalcique bihydraté et de phosphate ammoniaco-calcique. Du phosphate tricalcique et du phosphate d'ammonium se trouvent à l'état de traces, comme résultat de l'action de l'ammoniac sur le bicalcique. A 500°C, le résidu est essentiellement constitué de pyrophosphate.

b - Déshydratation sous vide

Les courbes donnant les pertes de poids et les tensions de vapeur ne mettent en évidence aucun hydrate intermédiaire et leur interprétation est délicate car il se produit à la fois une perte d'eau et d'ammoniac comme pour la pyrolyse. Le résidu correspond aux rapports :

$$P / Ca / NH_4 = 1 / 1 / 0,26$$

Son spectre de diffraction X montre que le constituant principal est le phosphate bicalcique hydraté.

Il n'a pas été possible non plus d'arriver au monohydrate par séchage sous un courant d'ammoniaque.

En conclusion, la déshydratation ne conduit pas exclusivement au monohydrate mais à un mélange complexe en raison de l'hydrolyse provoquant une perte notable en ammoniac.

Des essais analogues sur le monohydrate humide donne des résultats comparables : hydrolyse partielle avec ses conséquences sur la nature du résidu.

3 - PO_4 Ca NH_4 , H_2O

Le sel se présente sous forme de petits cristaux blancs stables à l'air sec et ne subissant aucune décomposition après plusieurs mois.

a - Dosage

Le dosage des éléments suivant les méthodes décrites a donné les résultats rassemblés dans le tableau 3 pour 1 g. de PO_4 Ca NH_4 , H_2O

	P %	Ca %	NH_4 %	H_2O %
Quantité théorique ...	18,13	23,39	10,52	10,52
Quantité trouvée	18,17	23,4	10,3	10,7

TABLEAU N° 3

soit en moles Ca / P / NH_4 / H_2O = 1 / 1 / 0,98 / 1,02. Un léger déficit en ammoniac provient d'une très légère hydrolyse inévitable lors de sa préparation.

b - Pyrolyse de PO_4 Ca NH_4 , H_2O

La figure 43 montre la courbe obtenue avec un programme de chauffe de 60°/heure (courbe 1). Stable jusque 145°C, le phosphate ammoniaco-calcique se décompose ensuite avec perte d'eau et d'ammoniac. A 200°C, le produit restant correspond sensiblement à la composition du phosphate bicalcique anhydre mais il subsiste des traces de phosphate ammoniaco-calcique. Le solide cependant est amorphe, il ne donne pas de spectre de diffraction aux rayons X (cliché n° 7 planche I).

De 200 à 400°C l'ammoniac et l'eau d'hydratation restants s'éliminent et simultanément débute la transformation en pyrophosphate. A 450°C il ne reste que du pyrophosphate de calcium.

Cette étude est à rapprocher de la déshydratation du phosphate bicalcique bihydraté qui est analogue (23). Cependant, alors que le phosphate bicalcique bihydraté donne à 200° du phosphate anhydre et dès 450° du pyrophosphate γ (cliché n° 10 planche I), le phosphate ammoniaco-calcique donne aux mêmes températures un solide amorphe qui perd de l'eau et à 450° du pyrophosphate de calcium α métastable (cliché n° 8). Il se transforme irréversiblement vers 700°C en pyrophosphate de calcium β stable (cliché n° 9) (24).

On peut schématiser cette décomposition de la façon suivante :

$$PO_4\ Ca\ NH_4,\ H_2O \xrightarrow{200°} \text{solide amorphe} \xrightarrow{450°} \text{pyrophosphate } \alpha \text{ métastable} \xrightarrow{700°} \text{pyrophosphate de calcium } \beta \text{ stable.}$$

La courbe d'analyse thermique différentielle (2 figure 43)

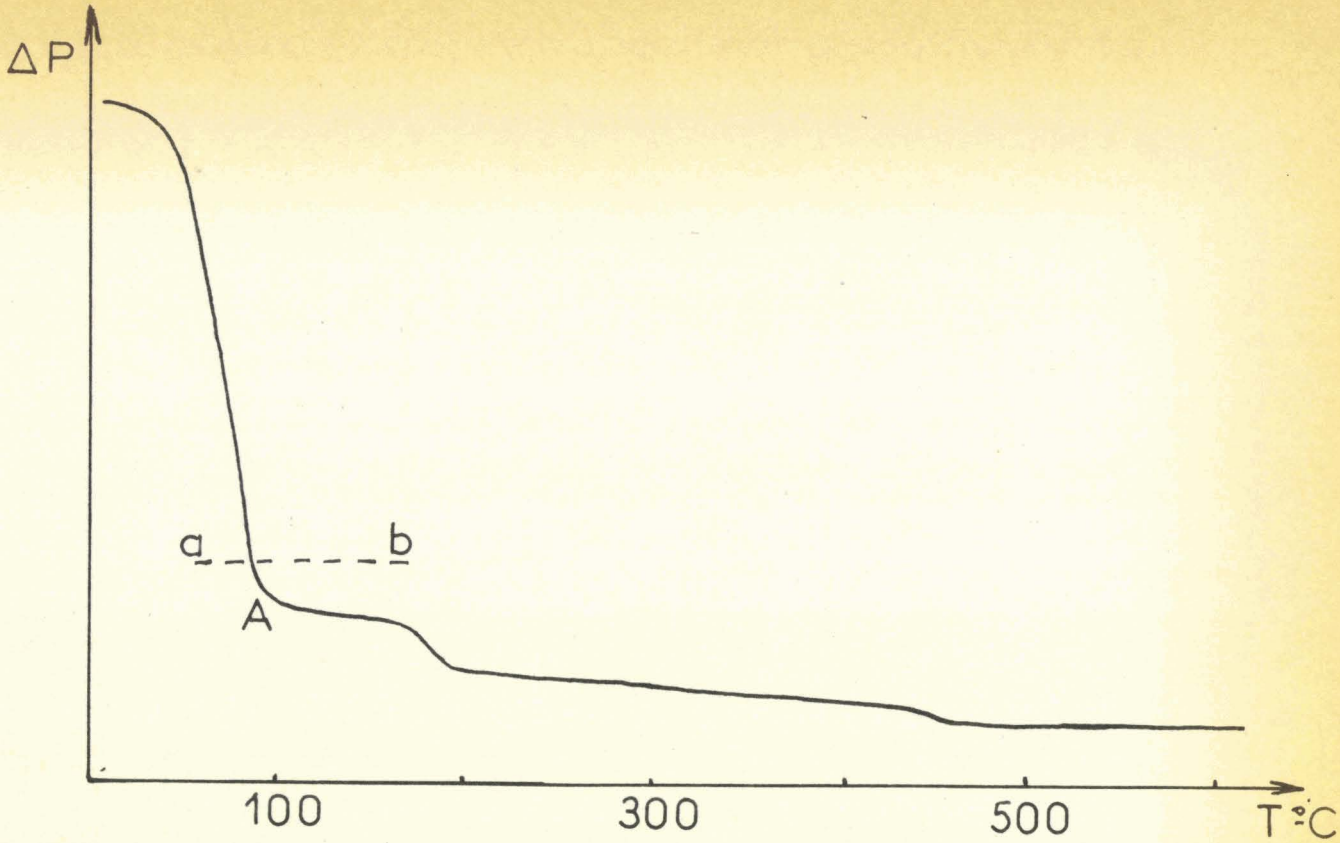


Fig. 42 pyrolyse de $PO_4CaNH_4,7H_2O$

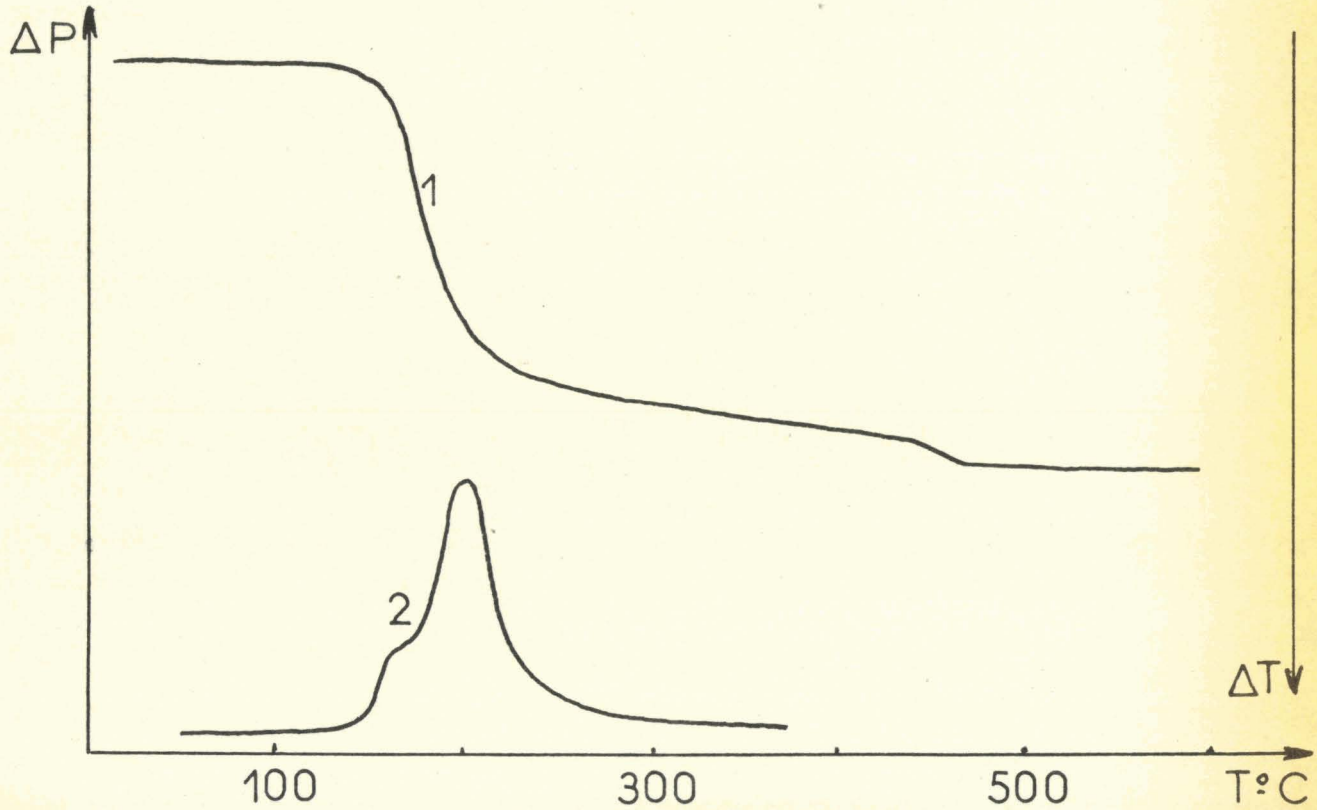


Fig. 43 pyrolyse de PO_4CaNH_4, H_2O

montre un épaulement dans le pic correspondant à la transformation endothermique du phosphate ammoniaco-calcique monohydraté en phase amorphe mais il n'a pas été possible de déterminer sa signification.

La pyrolyse sous vide, suivie à la thermobalance décrite au chapitre I (courbe de la figure 44) a donné exactement les mêmes résultats que par chauffage à l'air, l'eau et l'ammoniac s'éliminent simultanément.

c - Etude radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique suivant la méthode des poudres avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre a donné le spectre que nous reproduisons sur la planche I, n° 6, et dont nous donnons sur la figure 45 l'enregistrement photométrique.

Les distances réticulaires sont reportées dans le tableau n° 4.

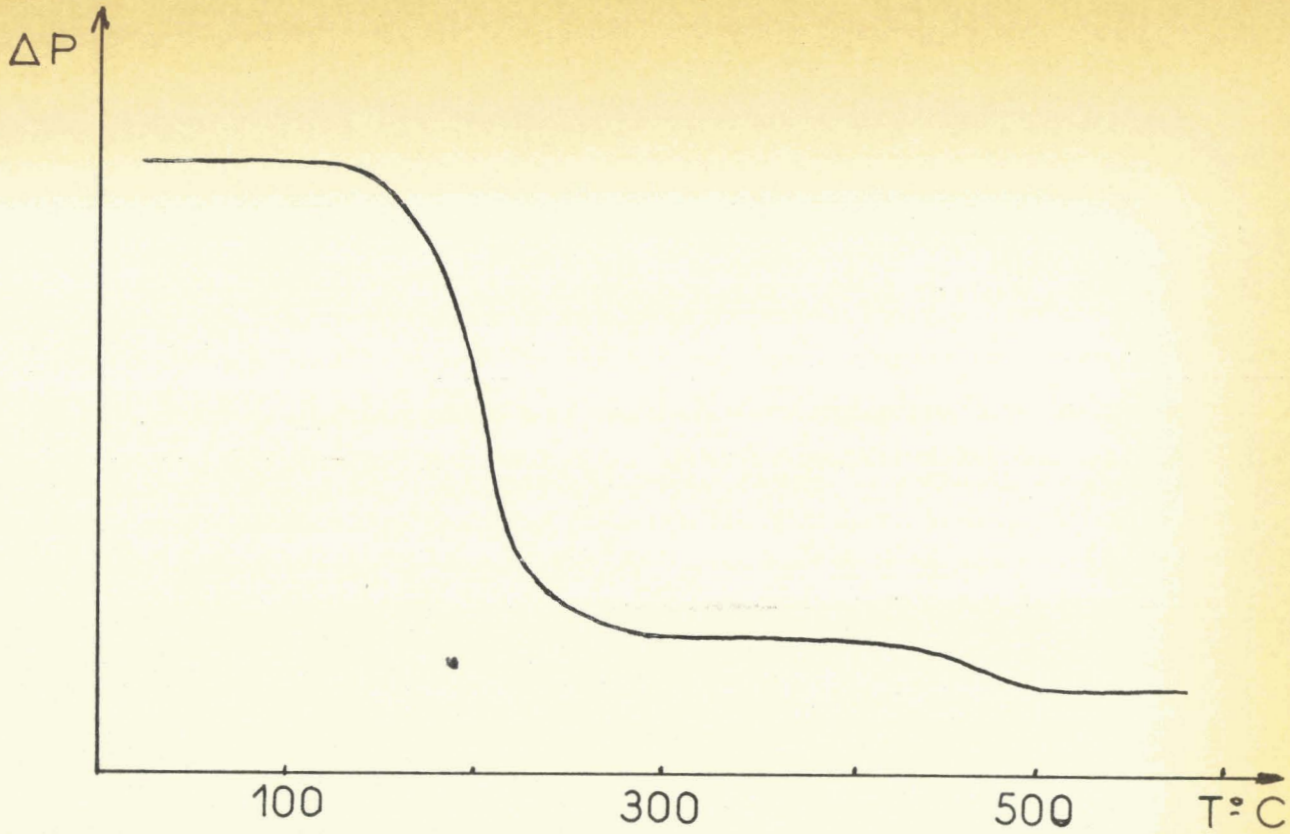


Fig.44 pyrolyse sous vide de PO_4CaNH_4,H_2O

Fig. 45 photométrie du diagramme X de PO_4CaNH_4,H_2O

N° des raies	Intensité	Distance réticulaire en Å
1	TF	7,775
2	tf	5,252
3	F	4,539
4	tf	4,143
5	m	3,790
6	m	3,665
7	F	3,072
8	TF	2,851
9	TF	2,706
10	m	2,762
11	m	2,728
12	f	2,642
13	m	2,612
14	m	2,471
15	m	2,419
16	m	2,396
17	m	2,332
18	m	2,212
19	f	2,169
20	F	2,095
21	m	2,081
22	f	2,062

- Rayonnement : $K\alpha_1$ du cuivre
- Notation : TF = très forte F = forte
  m = moyenne f = faible
  tf = très faible
- Etalon : Na Cl

TABLEAU N° 4

II - LES PHOSPHATES TRICALCIQUES

La transformation des phosphates bicalciques, anhydre ou hydraté en milieu hydroammoniacal fait apparaitre en premier lieu un insoluble dénommé phosphate tricalcique en raison du rapport Ca/P toujours égal à 3/2. Cependant, les produits formés dans chacun de ces deux cas ne présentent pas le même diagramme X (clichés 3 et 4 de la planche I). Nous les étudions séparément.

A - Le phosphate tricalcique obtenu à partir du sel anhydre conserve, après séchage à l'air, une hydratation correspondant sensiblement à deux molécules d'eau. Sa thermolyse (figure 46) montre l'élimination de la plus grande partie de cette eau entre la température ambiante et 500°C. Il ne reste en effet qu'une demi-molécule d'eau pour trois molécules de phosphate tricalcique $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3, \frac{1}{2}\ H_2O$.

Jusqu'à cette température, les diagrammes de rayons X ne manifestent aucune modification de la structure. Cette dernière molécule d'eau est totalement éliminée entre 750 et 800°C et accompagnée d'une modification structurale qui laisse apparaitre le phosphate tricalcique anhydre β au terme de la pyrolyse. Ce composé est en tous points identique à celui de Walleys (25) (26) (27) préparé par double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium. Cependant notre produit semble beaucoup mieux cristallisé.

B - La transformation du phosphate bicalcique hydraté en milieu hydroammoniacal donne naissance à un sel insoluble dont le diagramme de rayons X se différencie du précédent, il n'a pu être identifié avec aucun sel connu de même composition.

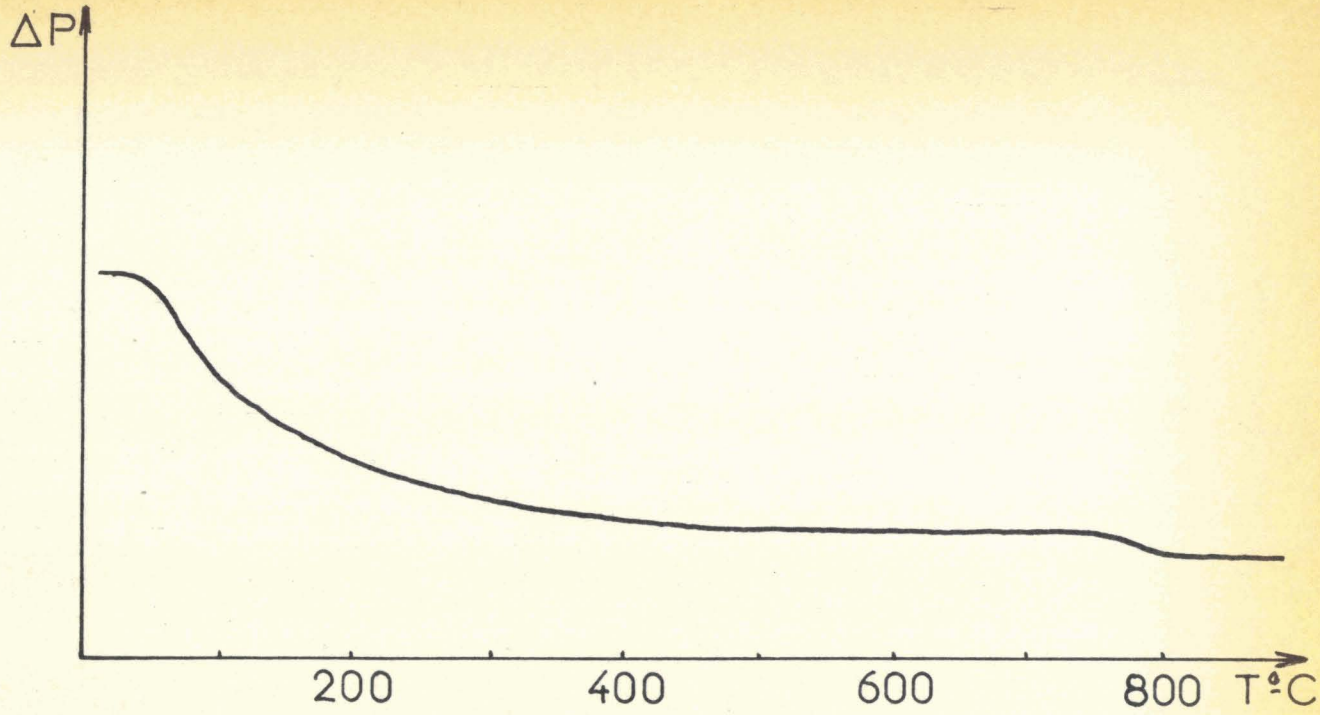


Fig.46 pyrolyse de $(PO_4)_2Ca_3$ obtenu à partir de PO_4CaH anhydre

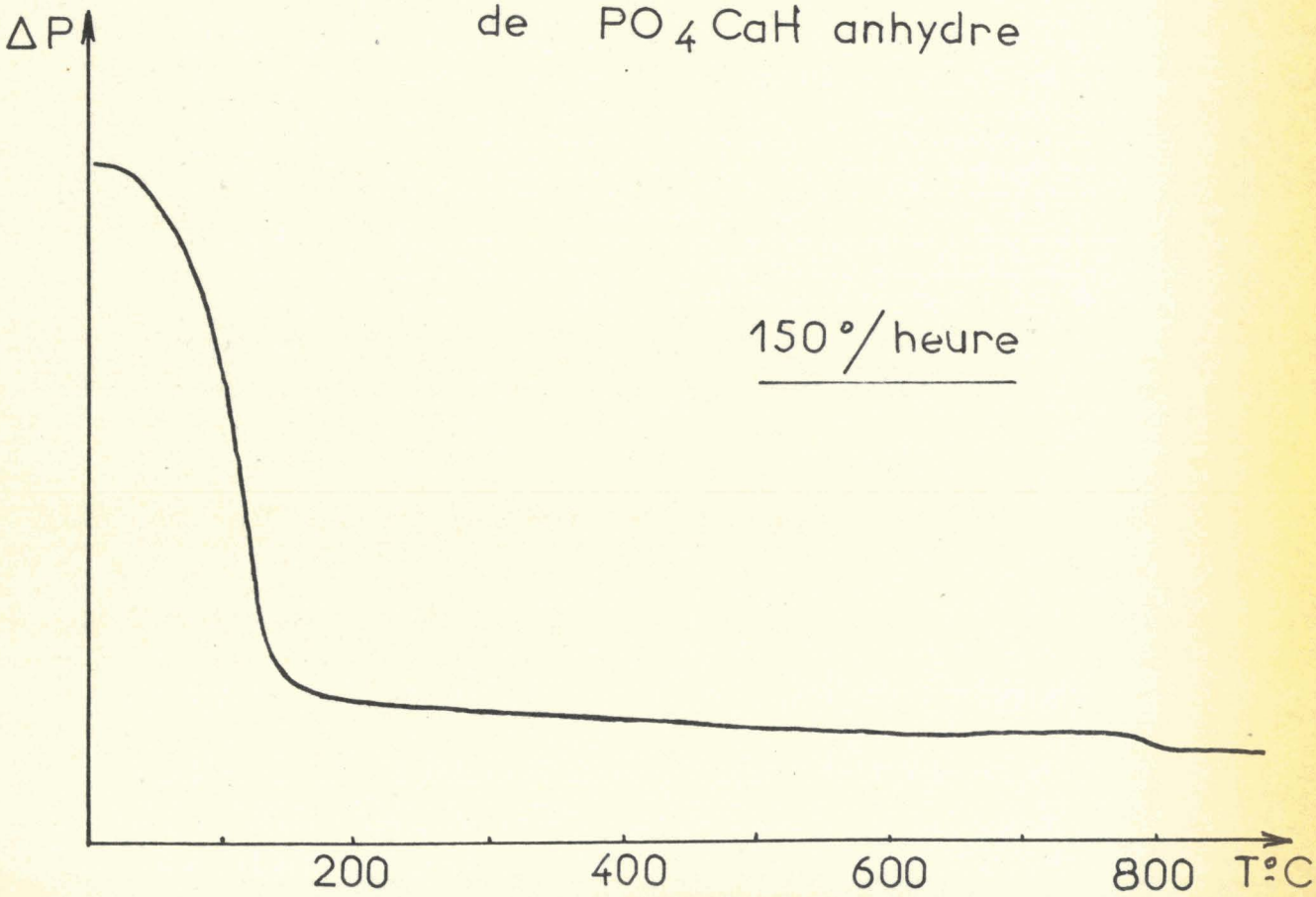


Fig.47 pyrolyse de $[(PO_4)_2Ca_3]_3, 23H_2O$

Sa préparation consiste à agiter pendant une douzaine d'heures à 20° C une suspension de 2,5 g. de phosphate bicalcique hydraté dans 50 cm^3 d'ammoniaque N/2. Après filtration, lavage rapide à l'eau et à l'alcool, le sel est séché à l'air ambiant durant plusieurs jours. Les petits cristaux sont très stables à l'air.

Son analyse correspond à la composition $(PO_4)_2\ Ca_3$, la quantité d'eau calculée par différence correspond sensiblement à 7,66 H_2O par mole de sel. Sa composition et son humidité se reproduisent dans toutes les préparations. Sa formule pourrait s'écrire :

$$\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$$

La courbe de pyrolyse (figure 47) avec un programme de 150°/heure, présente une forte perte d'eau dès 40° jusqu'à 140°, à partir de 250° le diagramme de rayons X est identique à celui de sel précédent (cliché n° 14 planche I).
La suite de la thermolyse se fait à partir de cette température comme précédemment, palier dès 500° et élimination entre 750 et 800° de $\frac{1}{2}$ molécule d'eau pour trois de sel.

La déshydratation de ce phosphate tricalcique donne bien du phosphate tricalcique anhydre avec comme étape intermédiaire celui signalé par Walleys.

La perte de poids très importante entre 40 et 140° ne permet pas aux équilibres de s'établir avec des programmes de chauffe trop rapides. En conséquence, nous avons opéré la thermolyse à la vitesse de 30°/heure (figure 48) tant pour l'étude thermogravimétrique que pour l'analyse thermique différentielle (courbe 2).

Ces courbes montrent des anomalies : la perte de poids n'est pas régulière et la courbe d'analyse thermique différentielle marque successivement, un léger épaulement, un petit pic et un beaucoup plus grand correspondant à une forte transformation endothermique. On soupçonne donc trois transformations, une déshydratation en trois stades avec formation d'hydrates intermédiaires.

Avec un programme de 4°/heure (figure 49) la déshydratation commence dès 40° et des amorces de paliers apparaissent, ils correspondraient à des hydrates intermédiaires à 60 et 80° avant une forte perte dès 85°.

L'analyse thermique différentielle avec ce programme de chauffe de 4°/heure ne donne pas de résultats précis, les pics sont trop écrasés et difficilement observables.

Les domaines de stabilité de ces hydrates intermédiaires sont très courts, moins de 10°, aussi avons-nous suivi les pertes de poids de façon à atteindre l'équilibre pour chaque température choisie, allant de 40 à 80° (figure 50). La courbe montre une perte non continue, l'amorce de paliers est beaucoup plus visible qu'à la thermobalance, ils correspondraient aux états d'hydratation suivants :

$[(PO_4)_2\ Ca_3]_3,\ 21\ H_2O$ et $[(PO_4)_2\ Ca_3]_3,\ 19\ H_2O$

Les diagrammes X correspondants sont reproduits sur la planche I :

- cliché 11 : produit à 20°
- cliché 12 : produit séché à 55°
- cliché 13 : produit séché à 70°

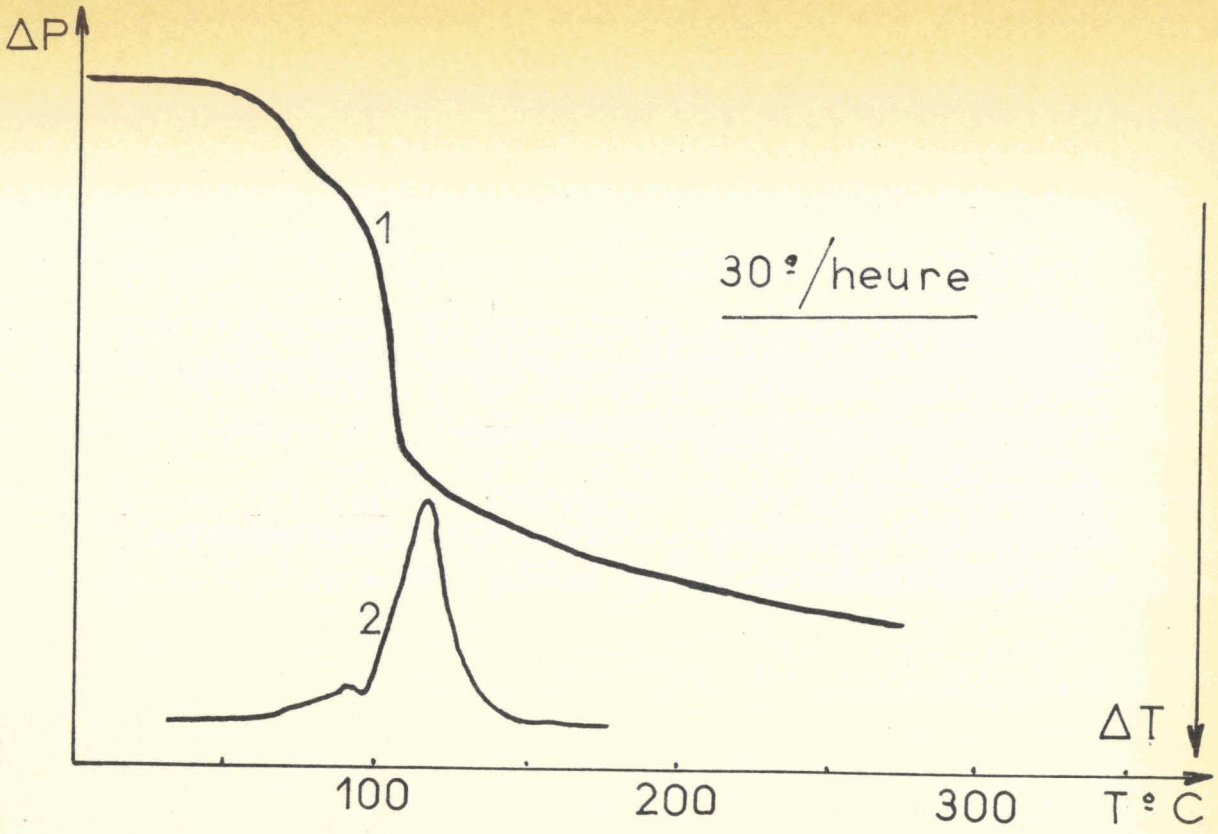


Fig.48

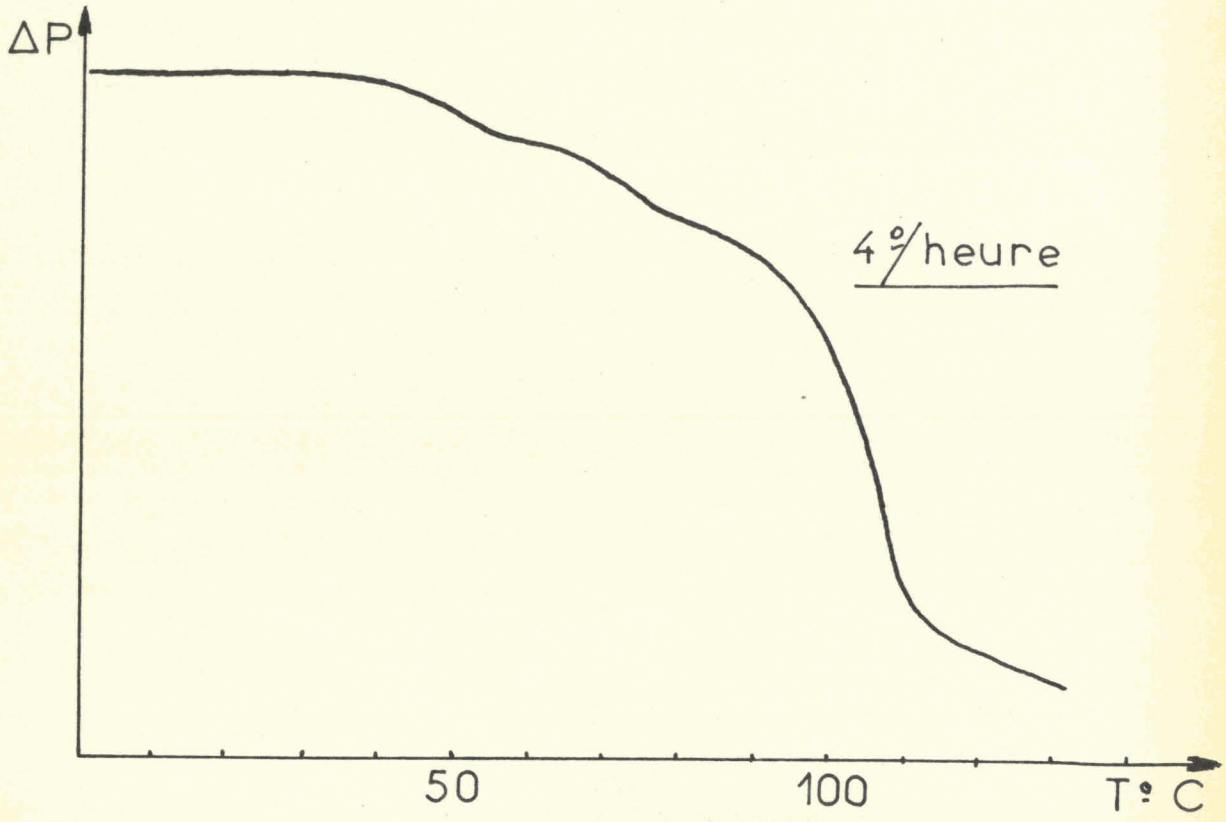


Fig. 49

Bien qu'ils comportent des raies communes, ces spectres apparaissent différents, en particulier le cliché n° 11 possède au début un groupe de 6 raies, il n'en reste que 3 dans le spectre n° 12 et 1 dans le n° 13.

La déshydratation par chauffage sous vide donne les mêmes résultats.

Tous les essais de réhydratation se sont révélés négatifs.

Les mesures effectuées lors de la déshydratation sous vide à 30° sont reportés sur la figure 51, les temps sont en abscisses et en ordonnées, les tensions de vapeur et les pertes de poids correspondantes. La tension de vapeur (courbe 1) devient rapidement très faible, après 4 heures de vide, elle est de l'ordre du 1/10 mm de mercure et il n'est pas possible de mettre en évidence des paliers correspondant à des degrés d'hydratation définis. Par contre, la courbe des pertes de poids (courbe 2) manifeste deux changements de pente très marqués, correspondant aux degrés d'hydratation déterminés par pesée à température croissante (figure 50) à savoir :

$\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 21\ H_2O$ et $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,19\ H_2O$

Les diagrammes X dans les deux cas se correspondent.

En conclusion, le phosphate ammoniaco-calcique précipité est monohydraté mais il retient de l'eau d'humidité par simple essorage. Sa pyrolyse par perte simultanée d'eau et d'ammoniaque donne un composé amorphe de composition identique à celle du phosphate bicalcique anhydre qui évolue par la suite pour former du pyrophosphate de calcium α métastable.

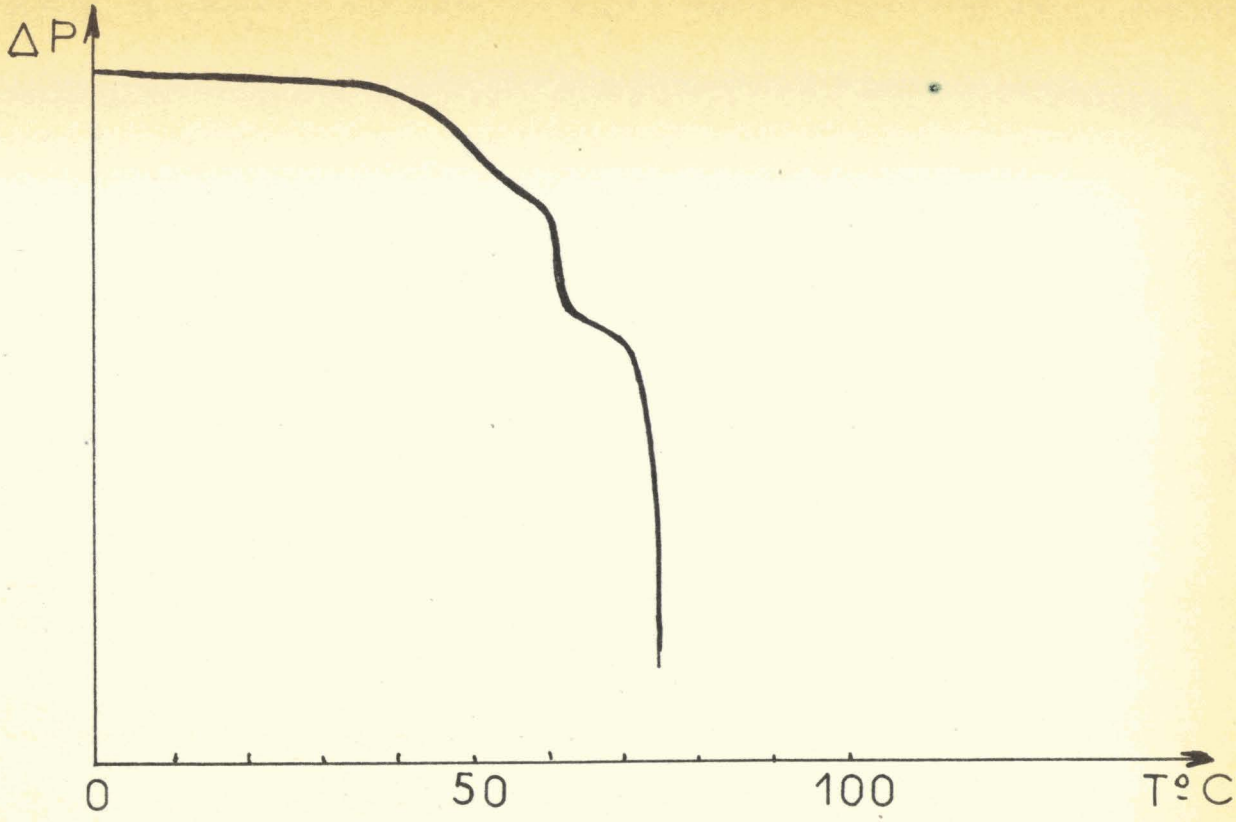


Fig. 50

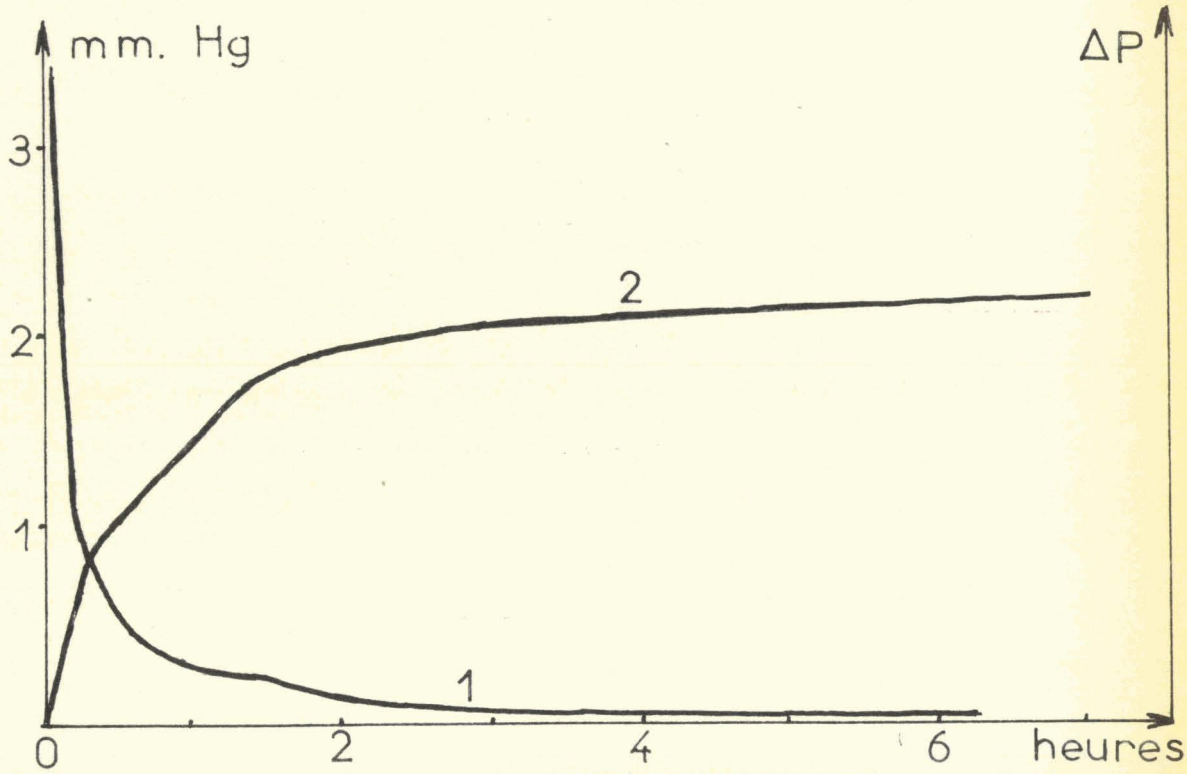


Fig. 51

Ce phosphate ammoniaco-calcique s'hydrolyse en donnant un phosphate tricalcique semblable à celui obtenu lors de la transformation du bicalcique anhydre en milieu hydroammoniacal et correspondant à celui déjà décrit par Walleys.

Le phosphate bicalcique hydraté, dans le même milieu donne un phosphate tricalcique différent. Son séchage à l'air ambiant correspond à un degré d'hydratation de 23 moles d'eau pour 3 moles de phosphate. Sa déshydratation par chauffage très lent ou par dessication sous vide à 30° manifeste deux autres états d'hydratation (21 et 19 moles d'eau pour 3 de phosphate) nettement marqués sur les courbes de perte de poids. Cependant la mesure des tensions de vapeur ne permet pas de conclure définitivement quant à l'existence d'hydrates nettement définis.

PLANCHE I

SPECTRES DE RAYONS X

1 - $PO_4\ Ca\ H,\ 2\ H_2O$

2 - $PO_4\ Ca\ H$ anhydre

3 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$

4 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ \frac{1}{2}\ H_2O$

5 - $PO_4\ Ca\ NH_4,\ 7\ H_2O$

6 - $PO_4\ Ca\ NH_4,\ H_2O$

7 - $PO_4\ Ca\ NH_4,\ H_2O$ chauffé à 200°C (phase amorphe)

8 - $P_2O_7\ Ca_2\ \alpha$

9 - $P_2O_7\ Ca_2\ \beta$

10 - $P_2O_7\ Ca_2\ \gamma$

11 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$ à 20°

12 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$ séché à 55°

13 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$ séché à 70°

14 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$ séché à 250°

15 - $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O$ séché à 900° = $(PO_4)_2\ Ca_3\ \beta$

RESUME ET CONCLUSION

Notre travail se rapporte à l'étude de la neutralisation par l'ammoniaque de solutions acidifiées de phosphates de calcium et plus particulièrement à l'étude de l'évolution des phosphates bicalciques, anhydre et hydraté en milieu hydroammoniacal.

Dans une première partie, des solutions contenant de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et du nitrate de calcium, caractérisées par le rapport Ca/P, sont neutralisées à 80° par de l'ammoniaque. L'avancement de la neutralisation est défini par le rapport NH_3/P. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X permettent de différencier et de préciser les différentes espèces chimiques qui se forment et se dégradent en fonction de l'avancement de la neutralisation, ceci pour des solutions de rapport Ca/P allant de 0,6 à 1.

Les deux principaux phénomènes mis en évidence sont : d'abord la précipitation de phosphate bicalcique anhydre comme seule phase solide, puis sa transformation en phosphate tricalcique avec mise en liberté d'ions phosphoriques dont la nature varie avec la concentration en ammoniaque. Cette transformation se produit à des pH variables suivant le rapport Ca/P de la solution initiale.

Elle débute à un pH d'autant plus bas que le rapport Ca/P est plus élevé puis elle se poursuit par addition d'ammoniaque, avec diminution de pH malgré l'augmentation du rapport NH_3/P. Le pH du début de transformation définit un rapport $\frac{(PO_4^{---})}{(PO_4H^{--})}$ supérieur à 1, mais le phosphate tricalcique formé la favorise et elle devient possible pour des rapports $\frac{(PO_4^{---})}{(PO_4H^{--})}$ plus faibles et même inférieurs à 1. Il s'en déduit que l'am-

moniaque introduit ne sert pas à neutraliser les ions $PO_4 H^{--}$ mais à la transformation de nouvelles quantités de bicalcique suivant la réaction :

$$3\ PO_4\ Ca\ H + 2\ NH_3 \longrightarrow (PO_4)_2\ Ca_3 + PO_4\ H^{--} + 2\ NH_4^+$$

Pour des rapports Ca/P de 0,9 et 1, le tricalcique se forme même en présence de $PO_4\ H_2^-$.

Au cours de cette neutralisation à 80°, la transformation du phosphate bicalcique se trouve influencée par différents facteurs qui rendent difficile la connaissance exacte de ce phénomène. Pour des températures inférieures, le sel hydraté peut exister à son tour.

Dans une deuxième partie, nous étudions le comportement du bicalcique hydraté et du bicalcique anhydre à 20° en milieu hydroammoniacal, en faisant varier les facteurs de la transformation : le pH, la concentration en ions communs ou non (NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{---}) et la nature du tricalcique formé.

Le sel, préparé à l'état très pur de façon à éliminer toute trace d'ion étranger est mis en suspension dans des solutions d'ammoniaque de différentes concentrations. Le phosphate bicalcique disparait pour donner du phosphate tricalcique et des ions phosphoriques qui passent en solution. Si le milieu est suffisamment concentré en ammoniaque, les ions ammonium et les ions phosphoriques de la solution peuvent réagir avec le tricalcique pour former du phosphate ammoniaco-calcique comme autre phase solide.

Avec le phosphate bicalcique hydraté et en milieu ammoniacal N/2, la transformation très lente au départ s'accélère brusquement pour être

totale en une dizaine d'heures.

$$3\ PO_4\ Ca\ H,\ 2\ H_2O + 2\ NH_3 + Aq \longrightarrow \left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3,\ 23\ H_2O + PO_4\ H^{--}$$

Pour des concentrations inférieures, la durée de la transformation augmente et elle n'est totale que si la teneur en ammoniaque est suffisante pour que les ions en solution soient $PO_4\ H^{--}$.

Pour des concentrations supérieures, la durée est aussi plus longue et il apparait une phase solide supplémentaire, le phosphate ammoniaco-calcique.

La transformation est favorisée à la fois par un abaissement du pH, par une augmentation de la concentration en ions NH_4^+ et par le phosphate tricalcique qu'elle forme ; d'où l'allure de la courbe qui montre une brusque accélération.

En présence de chlorure ou nitrate d'ammonium, le phénomène reste le même sauf que la transformation débute plus rapidement. Le phosphate diammonique agit comme les sels précédents mais en augmentant la concentration à la fois en ions ammonium et en ions PO_4^{---} il peut réagir avec le tricalcique et former exclusivement de l'ammoniaco-calcique.

Avec le phosphate bicalcique anhydre le phénomène demeure sensiblement le même mais la transformation dure environ deux cents heures, le sel anhydre s'hydrolysant beaucoup moins vite que le sel hydraté. Elle ne présente plus de brusque accélération car le pH et la concentration n'influent que très peu. Le chlorure, le nitrate et le phosphate tricalcique formé l'accélèrent beaucoup moins, le phosphate ammoniaco-calcique se forme moins facilement.

Les phosphates tricalciques formés avec le sel anhydre et le sel hydraté se différencient par leur spectre X :

- Avec le phosphate bicalcique anhydre, le phosphate tricalcique précipité a pour formule $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}\ H_2O$.

- Avec le phosphate bicalcique hydraté, son état d'hydratation n'est pas le même, il correspond à 23 molécules d'eau pour 3 de phosphate : $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, 23 H_2O. Les courbes de perte de poids de sa déshydratation par chauffage et de sa dessication sous vide manifestent deux autres états d'hydratation, respectivement $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$,21 H_2O et $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, 19 H_2O , cependant la mesure des tensions de vapeur ne permet pas de conclure définitivement quant à l'existence de ces deux hydrates. Sa pyrolyse fait ensuite apparaitre à 500° , $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$, $\frac{1}{2}\ H_2O$ et à 800° le phosphate tricalcique anhydre .

Le phosphate ammoniaco-calcique monohydraté se forme aux dépens du phosphate tricalcique (quel qu'il soit) et des ions phosphates et ammonium de la solution :

$$(PO_4)_2\ Ca_3\ ,\ Aq\ +\ PO_4^{---} + 3\ NH_4^{+} \longrightarrow 3\ PO_4\ Ca\ NH_4\ ,\ H_2O$$

Il n'est stable que pour une concentration suffisante en ions ammonium sinon il s'hydrolyse à son tour pour donner $\left[(PO_4)_2\ Ca_3\right]_3$,$\frac{1}{2}\ H_2O$.

Sec, il est très stable, en présence d'humidité il perd de l'ammoniaque qui réagit partiellement sur le phosphate bicalcique formé pour donner du tricalcique et du phosphate d'ammonium. Cette transformation est totale en milieu aqueux.

Par pyrolyse, il perd simultanément de l'eau et de l'ammoniac à partir de 140° pour donner à 200° un produit amorphe ayant même composition que le phosphate bicalcique anhydre et à 450° du pyrophosphate α métastable.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux consultés :

PASCAL P. : Nouveau traité de Chimie Minérale
MASSON - 1958 - Tomes IV et X.

VAN WAZER J.R. : Phosphorus and its Compounds
Interscience publishers, Inc , NEW-YORK - 1958

WAGGAMAN W.H. : Phosphoric acid., Phosphates and Phosphatic Fertilizers.
Reinhold Publishing Corporation 1952 (2ème édition).

CHARLOT G. et BEZIER D. : Analyse Quantitative Minérale
MASSON - 1955 (3ème édition)

---

1 - HACKSPILL L. et CLAUDE D. : Chimie et Industrie 1929 , 21 , 453 C

2 - BASSET H. : Zeitsch. für anorg. Chem. 1907 , 53 , 34
Zeitsch. für anorg. Chem. 1908 , 59 , 1

3 - BARRET P. : Bull. Soc. Chim. 1958 , 3 , 376

4 - BARTON J. : Anal. Chem. 1944 , 25 , 379
Anal. Chem. 1948 , 20 , 1.068

5 - HOUSTON E.C. , HIGNETT T.P. et DUNN R.E. : Ind. Eng. Chem. 1951 , 43 , 2.413

6 - STRIPLIN M.M.Jr., Mc KNIGHT D. et HIGNETT T.P. : Ind. Eng. Chem. 1952 , 44 , 236

7 - NIELSONN F.T. et YATES L.D. : J. Agr. Food. Chem. 1953 , 1 , 672

8 - NIELSONN F.T., YATES L.D., ROY L.F. et HEIL F.G. : J. Agr. Food Chem. 1953 , 1 , 1.050

9 - BROSHEER J.C. et LENFESTY F.A. : J. Agr. Food Chem. 1958 , 6 , 827

10 - ANDRES L.E. : Chimie Industrie 1955 , 73 , 531

11 - KEENEN F.G. : Ind. Eng. Chem. 1930 , 22 , 1.378
Ind. Eng. Chem. 1932 , 24 , 44

12 - WHITE L.M., HARDESTY J.O. et ROSS W.H. : Ind. Eng. Chem. 1955 , 27 , 562

13 - ELLIOT J.S., SHARP R.F. et LEWIS L. : J. Phys. Chem. 1959 , 63 , 725

14 - BAILLAR J.C. Jr. : Inorganic Synthèses vol. IV p. 18

15 - Mme LANG-DUPONT : Bull. Soc. Chim. 1959 , 12 , 1.897

16 - RINDELL : Compt. Rend. Acad. Sc. 1902 , 134 , 112

17 - SANFOURCHE et HENRY : Bull. Soc. Chim. 1933 , 53 , 1.210

18 - GUERIN H. et ARTUR A. : Colloque Münster 1954 , pp. 190 - 99

19 - JOLY et SOREL : Compt. Rend. Acad. Sc. 1894 , 118 , 738

20 - LASNE : Bull. Soc. Chim. 1902 , 27 , 131

21 - DE SCHULTEN : Bull. Soc. Franç. Minéral. 1904 , 27 , 97

22 - TRAVERS et PERRON : Ann. Chim. 1924 , 1 , 178

23 - BOULLÉ : Colloque Münster 1954 pp. 217 - 24

24 - VU QUANG KINH et MONTEL G. : Compt. Rend. Acad. Sc. 1959 , 249 , 117

25 - WALLEYS : Thèse Paris - Juin 1951

26 - MONTEL : Thèse Paris - Octobre 1956

27 - BRASSEUR H.A.L. : Colloque Münster 1954 pp. 199 - 204