

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

André LOZOWSKI
Licencié ès-Sciences.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA GENESE DES FLUORAPATITES PAR
NEUTRALISATION A L'AMMONIAC DE SOLUTIONS ACIDES DE
PHOSPHATES DE CALCIUM ADDITIONNEES D'IONS FLUOR.



soutenue le 10 mars 1970 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT	Président
J. M. LEROY J. NICOLE	Examineurs
R. LOISON	Membre Invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS Jean-Pierre	Catalyse
BONNEMAN Pierre	Chimie Analytique Industrielle
BECART Maurice	Spectroscopie moléculaire
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOUISSER Simon	Physiologie Générale
BOURIQUET Robert	Physiologie Végétale
CELET Paul	Géologie Dynamique
CONSTANT Eugène	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN Pierre	Palynologie, Paléontologie Végétale
DECUYPER Marcel	Mathématiques
DEDECKER Paul	Mathématiques
DEFRETIN René	Biologie Maritime
DEHORS Roger	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE Charles	Géologie Régionale
DELEAU Paul	Sédimentologie
DELHAYE Charles	Spectroscopie Raman
DERCOURT J. M.	Sciences de la Terre
DESCOMBES Roger	Mathématiques
DURCHON Maurice	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET René	Physique des Solides Rayons X.
GABILLARD Robert	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET Charles	Chimie Organique I
GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri	Ecologie des Vertébrés
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale I
HOCQUETTE Maurice	Botanique
LEBRUN André	Spectrométrie des liquides et Mesures automatiques
Mlle LENOBLE Jacqueline	Optique atmosphérique
MM. LINDER Robert	Cytogénétique
LUCQUIN Michel	Chimie de la Combustion
MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
MM. MONTARIOL Frédéric	Métallurgie
MONTREUIL Jean	Physico-chimie biologique
MORIAMEZ Michel	Physique des Ultra-sons
MOUVIER Gérard	Chimie
PARREAU Michel	Mathématiques
PEREZ Jean-Pierre	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET Pierre	Calcul Numérique
PROUVOST Jean	Minéralogie
SAVARD Jean	Catalyse
SCHILTZ René	Spectroscopie Générale
SCHALLER François	Entomologie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT Jean	Mathématiques Pures
VIDAL Pierre	E. E. A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER Emile	Prostologie et Microscopie Electronique
WATERLOT Gérard	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER Raymond	Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES.

MM. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
BELLET Jean	Spectroscopie Hertzienne et Electronique Quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	Stases Anisotropes
BOILLET Pierre	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON Alfred	Biologie Animale
CARREZ Christian	Calcul Numérique
CORTOIS Jean	Physique Théorique
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale II
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND Pierre	Photochimie
GUILBAULT Pierre	Physiologie Comparée
GUILLAUME Jean	Microbiologie

MM. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
JOLY Robert	Endocrinologie des Arthropodes
LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Organique Physique
LACOSTE Louis	Cryptogamie
LAMBERT Gérard	Physique
LANDAIS Jean	Chimie Organique III
LAURENT François	Automatique
LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
MAES Serge	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	Quantique
MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
MONTEL Marc	Optique des Rayons X
PANET Marius	Electrotechnique
PARSY Fernand	Mathématiques
PONSOLLE Louis	Chimie
RACZY Ladislas	Hyperfréquence et semi-conducteurs
ROBERT François	Calcul Numérique
SAADA Georges	Défauts dans les cristaux
SALMER Georges	Radioélectricité et Electronique
SEGARD Emile	Biochimie cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Mathématiques

A M O N M A I T R E

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Hommages respectueux.

A M E S P A R E N T S

E T

A T O U S C E U X Q U I M E S O N T C H E R S

Témoignage de ma profonde affection.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, en liaison avec le Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire, et d'avoir bien voulu s'occuper personnellement de notre travail. Nous tenons à lui exprimer toute notre gratitude pour les nombreux conseils, qu'il nous a prodigués au cours de ces deux années, et nous l'assurons de nos sentiments les plus respectueux.

Nous prions Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L., de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du Jury de thèse.

Nous remercions Monsieur J. NICOLE, Chargé d'Enseignement à l'E.N.S.C.L. pour toute la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée. Son aide nous a été particulièrement précieuse pour résoudre certains problèmes de chimie analytique. Nous l'assurons de nos meilleurs sentiments.

Nous tenons à remercier Monsieur R. LOISON, Directeur des Recherches et Développements de la Société Chimique des Charbonnages, de nous avoir fait l'honneur de participer au Jury.

Nous sommes plus particulièrement reconnaissant à Monsieur SCARTAZZINI, Chef du Groupe de Chimie Minérale des Services Recherches du Nord de la Société Chimique des Charbonnages de s'être intéressé à notre travail. Nous l'assurons de nos sentiments très respectueux.

Nous remercions également les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais de s'être intéressées à notre travail, et de nous avoir apporté une aide matérielle. A cette occasion nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur PLANQUE, Chargé du Service des Bourses.

Nous garderons aussi le meilleur souvenir de Monsieur BRUNELLE, dont l'esprit du travail d'équipe et l'amitié nous ont été précieux. Nous n'oublions pas les autres camarades de Laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Qu'ils en soient vivement remerciés.

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

L'action des fluorures sur les divers phosphates et les phénomènes d'hydrolyse constituent l'essentiel des études effectuées jusqu'à présent.

Pour éviter la rétrogradation des engrais, de nombreux travaux et brevets traitent de l'élimination du fluor par attaque acide du minerai (1 - 2). D'autres plus récents préconisent la calcination à 1450 - 1500°C en présence de silice et de vapeur d'eau.

Au laboratoire, CARNOT (3) signale que les phosphates contenus dans les os fixent les fluorures.

La rétrogradation du phosphate bicalcique est due selon DELABRE (4) à l'action de la fluorine.

CHAUDRON et WALLAYES (5-6) ont synthétisé la fluorapatite par réaction à 550° du phosphate tricalcique anhydre sur le fluorure de calcium.

L'étude réalisée par FARR et TARBUTTON (7) sur le système Ca^{2+} , PO_4^{3-} , F^- conclut à la formation de fluorapatite par voie aqueuse. Les divers mécanismes de synthèse ont été précisés antérieurement par MONTEL (8). Suivant des conditions opératoires précises, BOOTH et COATES précipitent du phosphate bicalcique ou de la fluorapatite (25).

KURMIES (10) suggère que la formation de fluorapatite se fait par l'intermédiaire de l'hydroxyapatite.

La structure proposée par NARAY - SZABO (11) a été confirmée expérimentalement par BEEVERS et Mc INTYRE (12). Des études infra rouge plus récentes ont permis de préciser la localisation des différents ions dans le réseau (13-14-15). Tous les auteurs s'accordent à admettre que la maille de la

fluorapatite est hexagonale avec les paramètres suivants :

$$a = 9,37 \text{ \AA}$$

$$c = 6,88 \text{ \AA}$$

Les phénomènes d'hydrolyse des phosphates sont particulièrement importants et influencés par de nombreux facteurs. Les composés qui en résultent peuvent présenter entre eux de grandes différences suivant les conditions opératoires. En particulier, le phosphate bicalcique se dédouble dans l'eau en un composé plus basique avec passage en solution d'ions phosphate. Les produits provenant de l'hydrolyse peuvent être, suivant le cas, de l'hydroxyapatite, du phosphate tricalcique apatitique ou du phosphate octacalcique (16 - 9 - 17).

De très nombreuses études se rapportent à la neutralisation par l'ammoniaque de solutions contenant des ions phosphate et calcium. Ce sont en grande majorité des essais semi-industriels en relation directe avec la fabrication des engrais.

A signaler parmi les études les plus récentes celles de la TVA (18 - 19 - 20) de BROSHEER et LENFESTY (21) et notamment celles d'ANDRES relatives à l'addition de certains sels métalliques avant la neutralisation (22 - 23).

L'investigation systématique de ROGEZ et TRIDOT (24 - 25) a permis de préciser les conditions d'évolution en milieu hydroammoniacal des phosphates bicalciques anhydre et hydraté.

Compte tenu des nombreux résultats déjà acquis, nous nous sommes attachés à la neutralisation par l'ammoniaque de solutions contenant de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique, du nitrate de calcium et de l'acide fluorhydrique.

L'objet du présent mémoire porte sur l'ammonisation à 80° des diverses solutions.

Avant d'entreprendre l'étude même du sujet nous nous sommes efforcés d'améliorer le dosage du fluor afin d'obtenir des résultats plus précis.

Ce mémoire comporte quatre parties :

CHAPITRE I : Techniques opératoires et méthodes analytiques avec, notamment, une étude critique du dosage du fluor.

CHAPITRE II : Neutralisation à 80°C par l'ammoniaque des solutions acidifiées de phosphates de calcium.

CHAPITRE III : Etude identique, mais avec des solutions additionnées d'ions fluorures. Deux cas ont été abordés pour des rapports $\frac{F}{P} = 0,15$ (composition stoechiométrique de la fluorapatite) et $\frac{F}{P} < 0,15$ de manière à étudier la non stoechiométrie des fluorapatites.

Résumé et conclusion en tenant compte des résultats obtenus simultanément par J.P. BRUNELLE dans ce même laboratoire pour la température de 25°.

C H A P I T R E I

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

E T

M E T H O D E S A N A L Y T I Q U E S

L'étude de la neutralisation par l'ammoniaque de solutions d'acides phosphorique et nitrique, de nitrate de calcium et de fluorure d'ammonium à température constante nous a conduit à utiliser un thermostat aménagé de façon à recevoir les cellules d'ammonisation.

Les phases solides sont identifiées principalement par l'analyse chimique, la diffraction des rayons X et la spectrographie infra-rouge. L'évolution thermique des différents phosphates précipités a été vérifiée par thermogravimétrie.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

THERMOSTAT.

La suspension de phosphate bicalcique et de fluorure de calcium dans une solution ammoniacale exempte de gaz carbonique doit être agitée en vase clos afin d'éviter la formation d'apatites carbonatées. Pour cela, il faut opérer dans des tubes en pyrex, d'environ 200 cm³ de volume et fermés par des rodages (fig.1). Un capillaire rodé, relié à une burette graduée, permet d'ajouter l'ammoniaque nécessaire. Afin de minimiser les excès locaux de base et d'avoir une suspension uniforme du précipité, l'agitation est faite à l'aide d'un Vibromixer ; l'amplitude des oscillations est de 0,5 mm et la fréquence est de 100 périodes par seconde ; nous obtenons ainsi la meilleure agitation et éliminons ce facteur en le maintenant constant.

Les tubes contenant les diverses solutions sont placés dans l'eau maintenue à température constante, $25^{\circ} \pm 0,2$ ou $80^{\circ} \pm 1$, au moyen d'un thermomètre à contact commandant le circuit de chauffage.

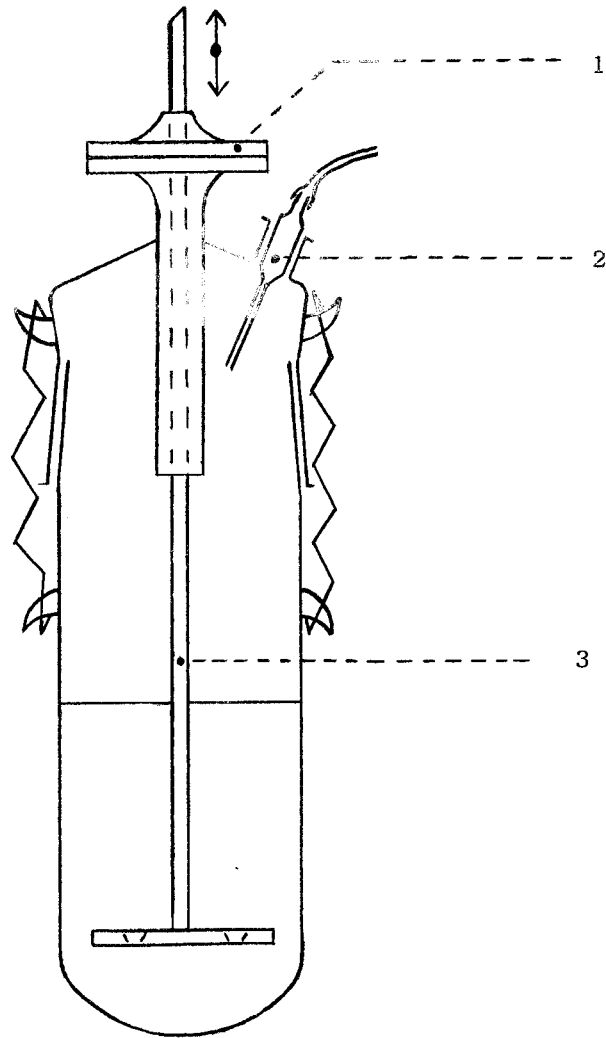


Figure 1. Cellule d'ammonisation

- 1 - Joint en caoutchouc
- 2 - Capillaire rodé
- 3 - Agitateur

DIFFRACTION DES RAYONS X.

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE.

Contrairement aux spectres de diffraction X, les spectres infra-rouge se sont révélés plus utiles pour la différenciation de la fluorapatite et du phosphate tricalcique hydraté.

Un domaine spectral allant de 400 à 4000 cm^{-1} est exploré à l'aide des deux appareils suivants :

- un spectrographe à réseaux BECKMAN I R 8 à double faisceau, auquel est adapté un prisme de NaCl (600 - 4000 cm^{-1}),
- un PERKIN-ELMER à double faisceau, modèle 21, à prisme de CsBr (400 - 600 cm^{-1}).

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, l'échantillon est dilué dans des quantités constantes de bromure de potassium (de qualité spectroscopique), puis pressé à 200 kg/cm^2 .

- Pour la région de 400 à 2000 cm^{-1} , les pastilles renferment 1 mg de produit pour 0,2 g de KBr.
- Pour la région de 2000 à 4000 cm^{-1} , les pastilles renferment 6 mg de produit pour 0,2 g de KBr.

METHODES ANALYTIQUES.

Nous avons eu essentiellement à effectuer les dosages des éléments suivants :

- calcium
- phosphore
- azote (nitrique ou ammoniacal)
- fluor

DOSAGE DU CALCIUM.

Les phosphates constituent la principale interférence du calcium en absorption atomique (26); cette interférence peut être toutefois négligée si la concentration en ions phosphate est maintenue constante.

Malgré les progrès récents de cette nouvelle technique, la méthode classique par précipitation de l'oxalate suivie de sa titrimétrie par le permanganate a été préférée.

A la prise d'essai contenant au plus 10^{-3} équivalent de calcium, ajouter 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Amener le volume à 50 cm^3 et chauffer à 90° environ. Additionner 100 cm^3 d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium portés au préalable au voisinage de l'ébullition. Ajouter ensuite cinq gouttes d'hélianthine, puis goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$ (comparer la teinte de l'indicateur à celle du même indicateur dans une solution acide de phtalate de potassium 0,1 M). Laisser reposer 20 à 30 minutes avant de filtrer et de laver avec un minimum d'eau froide. La titration en milieu sulfurique 4 M est faite à 70° par le permanganate 0,1 N jusqu'à coloration rose persistante.

DOSAGE DU PHOSPHORE.

Nous avons utilisé deux méthodes pour le dosage du phosphore :

- Une méthode gravimétrique par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien et calcination à 1000° à l'état de pyrophosphate de magnésium (27). La précision obtenue est inférieure à 1 % à condition de suivre scrupuleusement le mode opératoire pour éviter la précipitation de chaux ou de magnésie.

A une solution contenant au maximum $2 \cdot 10^{-3}$ équivalent P, introduire dans l'ordre 20 cm^3 de citrate d'ammonium (citrate de Joulie), 50 cm^3 d'ammoniaque 5 M et 10 cm^3 de mixture magnésienne (150 g MgCl_2 , 150 g NH_4Cl dans un litre d'eau distillée). Agiter et laisser reposer 12 heures. La filtration et la calcination se font avec un creuset NORTON.

- Pour le dosage d'échantillons de concentrations voisines, nous avons choisi un dosage colorimétrique basé sur l'absorption du complexe phosphomolybdovanadate d'ammonium (28).

La prise d'essai contenant de 1 à 3,5 mg de P_2O_5 est introduite dans une fiole de 100 cm^3 , puis additionnée de 25 cm^3 de réactif préparé de la façon suivante :

Dissoudre, d'une part 40 g de molybdate d'ammonium et 5 g d'acide borique dans 400 cm^3 d'eau, d'autre part 1 g de métavanadate d'ammonium dans 300 cm^3 d'eau distillée acidifiée avec 200 cm^3 d'acide nitrique à 40° Bé. Mélanger les deux solutions et compléter à un litre. L'acide borique introduit sert à complexer essentiellement le fluor présent dans l'échantillon. Une série d'étalons standards (de 1 à 3,5 mg $\text{P}_2\text{O}_5/1$) préparés à partir de phosphate monopotassique permet de faire une colorimétrie différentielle. Les densités optiques sont mesurées à $425 \text{ m}\mu$ au moyen d'un spectrophotomètre JOUAN type R 185.

DOSAGE DE L'AZOTE.

- nitrique

Le dosage très connu consiste à réduire l'azote nitrique en milieu alcalin par l'alliage de DEWARDA. Il suffit ensuite de distiller et de recueillir l'ammoniac dans un volume connu d'acide titré ; l'excès d'acide est dosé ensuite par de la soude.

- ammoniacal

La méthode utilisée est classique : distillation de l'ammoniaque en milieu alcalin.

DOSAGE DU FLUOR.

Nous nous sommes penchés sur ce problème pour essayer d'améliorer la précision et obtenir ainsi des résultats cohérents et reproductibles. La difficulté de ce dosage permet de comprendre la multiplicité des méthodes proposées ; le dosage se fait habituellement en deux opérations successives : distillation à l'état d'acide fluosilicique selon la méthode de WILLARD et WINTER (29) puis dosage du distillat obtenu par volumétrie, colorimétrie, gravimétrie ou potentiométrie.

L'appareil de distillation (figure 2) est entièrement rodé afin d'éviter les risques d'explosion et les erreurs dues aux jonctions (tuyaux, caoutchouc). Un thermomètre à contact commandant le circuit de chauffage est placé dans un puits d'huile qui assure la transmission calorifique. La tubulure d'arrivée de vapeur, soudée à l'ampoule à brome contenant l'acide perchlorique, permet de n'avoir qu'une arrivée dans le ballon.

Le fluor est entraîné vers 135° , en présence de silice en poudre, à l'état d'azéotrope : acide fluosilicique - eau, jusqu'à fournir un volume de distillat de 400 cc. La distillation est effectuée en milieu perchlorique pour deux raisons :

1) l'entraînement à la vapeur se fait à $135 \pm 1^{\circ}$, température à laquelle les ions phosphate ne sont pas entraînés mécaniquement.

2) des traces d'acide perchlorique se retrouvent toujours dans le distillat mais ne perturbent pas le dosage, ce qui n'est pas le cas avec les ions sulfate.

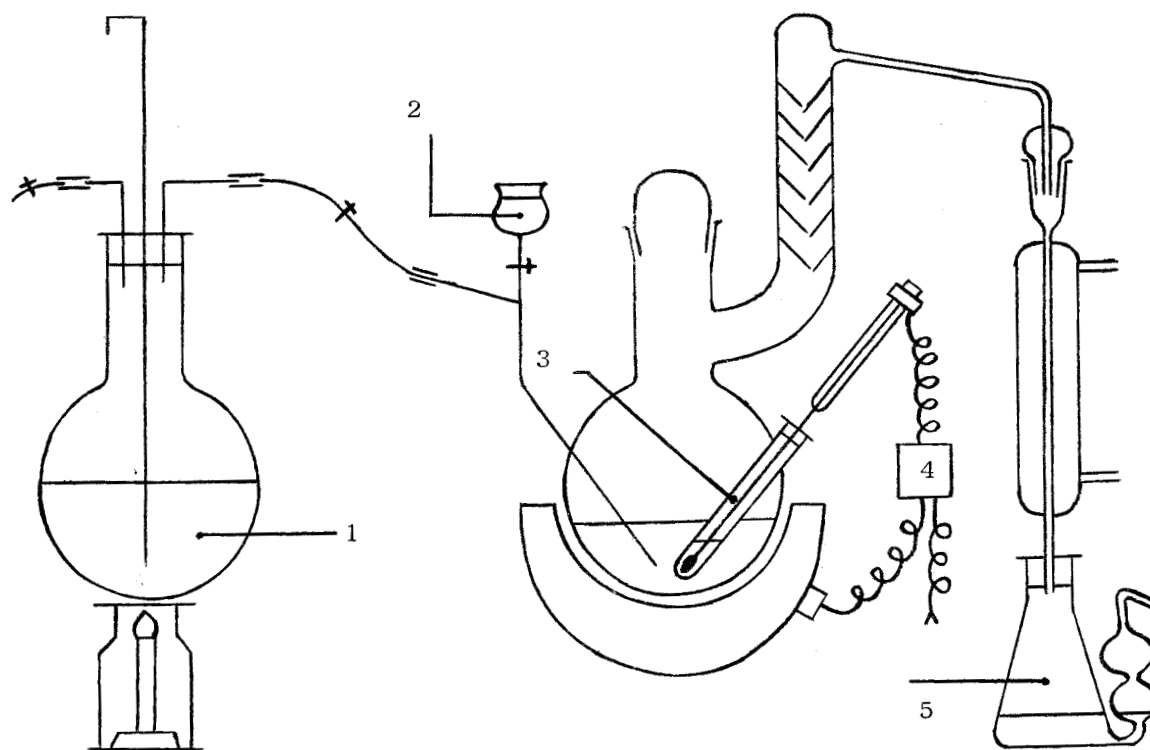


Figure 2. Appareil de distillation du fluor

- 1 - Générateur de vapeur d'eau
- 2 - Acide perchlorique
- 3 - Puits thermométrique
- 4 - Relais
- 5 - Fiole de Frésenius

Le dosage gravimétrique par précipitation à l'état de CaF_2 , PbClF ou PbBrF doit être évité en raison de sa trop grande imprécision. Suivant la quantité de fluor mise en oeuvre, nous avons effectué une volumétrie ou une colorimétrie. A titre de comparaison, nous avons testé l'électrode à fluor dont l'emploi devrait se généraliser plus tard.

a) Dosage par une solution de thorium.

La titrimétrie par une solution de thorium reste la méthode la plus couramment employée (30, 31).

Le distillat contenant de l'acide fluosilicique est d'abord neutralisé par de la soude 2,5 N en présence de 30 gouttes d'alizarine sulfonate de sodium 0,1 %.

Après addition de 30 cm³ de tampon acide monochloracétique - monochloracétate de sodium (0,2 N), le pH est très exactement ajusté entre 3,05 et 3,08 avec de l'acide chlorhydrique N/10 et le volume total est amené à 500 cm³

Une prise de 250 cm³ est dosée avec une solution de nitrate de thorium (emploi d'une microburette de 3 cm³); au terme du virage, l'alizarine forme avec le thorium une laque rose. Faire un essai à blanc pour connaître le retard de virage et le déduire du résultat obtenu ci-dessus. La solution de nitrate de thorium 0,04 M est titrée avec une solution standard de NaF 0,04 M, d'une part directement, d'autre part après distillation, avec ou sans phosphate.

Les tableaux 1 et 2 regroupent les principaux résultats obtenus.

La courbe : $\frac{\text{mgF}}{\text{cm}^3 \text{Th}^{4+}} = f(\text{cm}^3 \text{ de Th}^{4+})$ sert de courbe d'étalonnage

(figure 3) ; l'erreur sur le dosage n'excède pas 1 %.

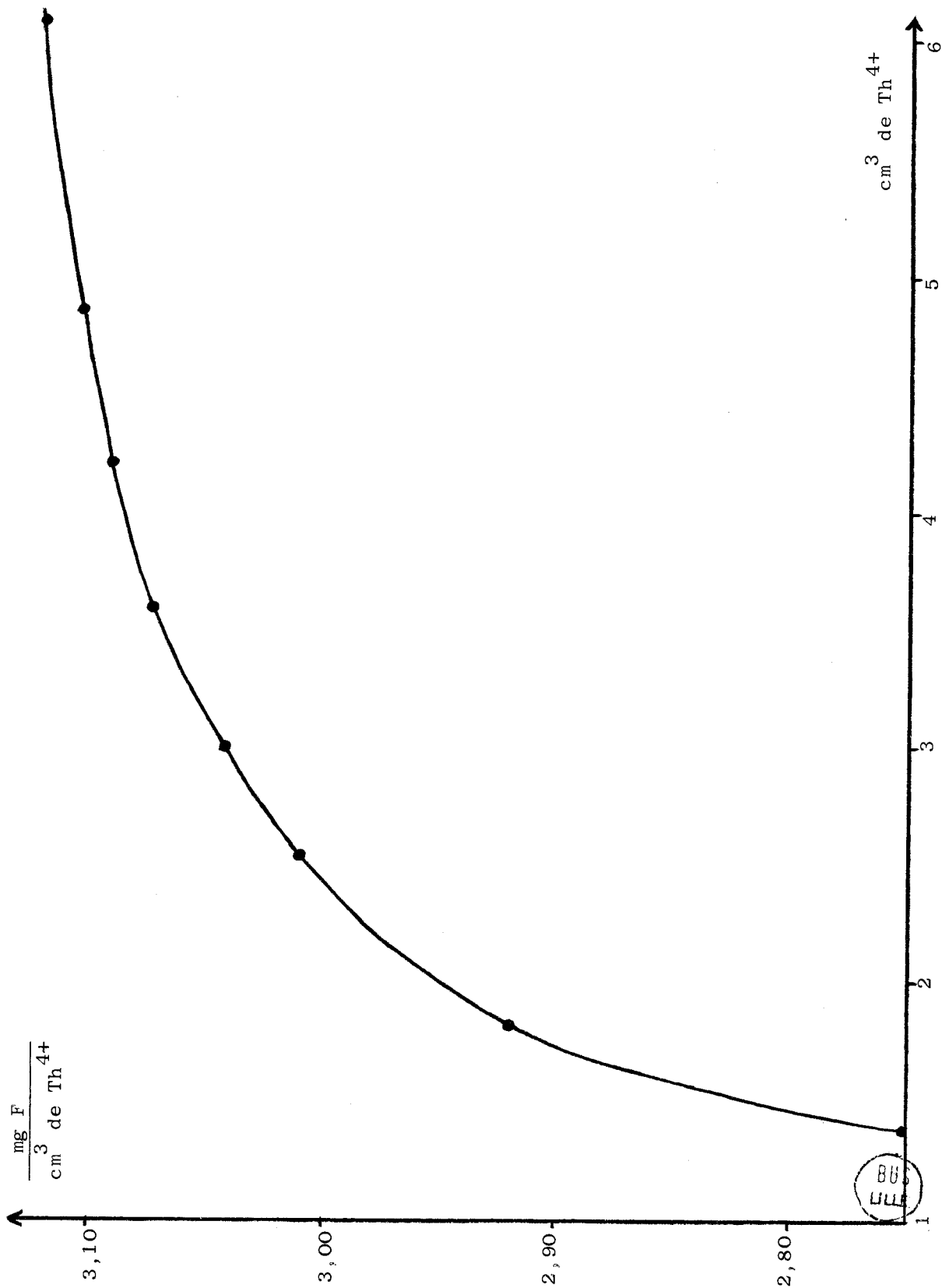


Figure 3.

	mg de F mis en oeuvre	V cm ³ de solution de Th ⁴⁺ utilisé	V cm ³ corrigé	$\frac{\text{mg F}}{\text{cm}^3 \text{ de Th}^{4+}}$	pH initial de la solution
titrage à blanc direct	0	0,025			3,03 \pm 0,01
5 cc NaF 0,04 M	3,8	1,405 1,410	1,380 1,385	2,749	3,05
7 cc NaF 0,04 M	5,32	1,850 1,845	1,820 1,825	2,919	3,06
10 cc NaF 0,04 M	7,6	2,550 2,555	2,525 2,530	3,007	3,05
12 cc NaF 0,04 M	9,12	3,025 3,020	2,995 3,0	3,042	3,06
15 cc NaF 0,04 M	11,4	3,730 3,745	3,705 3,720	3,071	3,06
17 cc NaF 0,04 M	12,92	4,200 4,225	4,175 4,20	3,087	3,06
20 cc NaF 0,04 M	15,2	4,920 4,935	4,895 4,910	3,103	3,07
25 cc NaF 0,04 M	19	6,100 6,125	6,075 6,100	3,121	3,07

TABLEAU I.

	mgF mis en oeuvre	mgF dosé	$V_{cm\ de\ Th}^{4+}$ utilisé	$V_{cm\ de\ Th}^{3\ 4+}$ corrigé	$\frac{mg\ F}{3\ cm\ de\ Th^{4+}}$	pH initial	mg F trouvé	écart en %
Titrage à blanc avec ou sans KH_2PO_4 après distillation			0,030			3,03		
$14\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ après distillation	10,64	5,32	1,850	1,820	2,919	3,05	5,31	- 0,20
$20\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ après distillation	15,20	7,60	2,550	2,520	3,007	3,06	7,58	- 0,35
$20\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ + 1 g KH_2PO_4 après distillation	15,20	7,60	2,555	2,525	3,008	3,06	7,59	- 0,20
$30\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ après distillation	22,80	11,40	3,745	3,715	3,072	3,08	11,41	+ 0,10
$30\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ + 1 g KH_2PO_4 après distillation	22,80	11,40	3,740	3,710	3,071	3,08	11,39	- 0,10
$40\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ après distillation	30,40	15,20	4,910	4,880	3,104	3,07	15,15	- 0,25
$40\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ + 1 g KH_2PO_4 après distillation	30,40	15,20	4,905	4,875	3,104	3,08	15,13	- 0,45
$50\ cm^3\ NaF\ 0,04\ M$ après distillation	38	19	6,035	6,005	3,119	3,08	18,73	- 1,40
$500\ mg\ Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	18,84	9,42	3,110	3,080	3,046	3,07	9,38	- 0,40
			3,120	3,090	3,046	3,06	9,41	- 0,10

TABLEAU II.

Remarques :

1) Afin de retrouver des résultats reproductibles, il est nécessaire d'ajouter les mêmes quantités de réactifs, c'est-à-dire 15 gouttes d'alizarine et 15 cm^3 de tampon pour un volume de 250 cm^3 ; seule la quantité d'acide chlorhydrique N/10 servant à rajuster le pH varie, mais cette quantité est trop petite pour avoir une influence sur le dosage.

2) A l'approche du point d'équivalence, le fluorure de thorium adsorbe en partie l'indicateur d'où la difficulté d'observer le virage et la nécessité, pour l'opérateur, de posséder une bonne expérience visuelle. La coloration de l'essai témoin sert de référence.

3) Si la précipitation du fluorure de thorium était stoechiométrique, le rapport MgF/cm^3 de Th^{4+} serait constant et égal à 3,04; or ce rapport varie, il se forme donc vraisemblablement des complexes: ThF_3^+ , ThF_5^- , ThF_6^{2-} etc.. (32, 33); la variation progressive du rapport MgF/cm^3 de Th^{4+} serait redevable du pH de la solution finale titrée, pH qui augmente avec la quantité de nitrate de thorium ajoutée (34).

b) Colorimétrie

Pour des concentrations inférieures, une colorimétrie indirecte fondée sur la destruction de la laque alizarine - thorium en milieu tampon monochloracétique est préférable. La théorie et la méthode ont été établies par J.J. LOTHE (35). Cependant, au cours des essais, il a été impossible de conserver pendant quinze jours des solutions étalons, le vieillissement de celles-ci provoquant une augmentation trop importante de la densité optique. Nous avons donc choisi d'établir deux courbes d'étalonnage (figure 4) avec un temps de développement des solutions étalons de deux heures. Lors des dosages, le même temps de développement a été conservé pour l'échantillon et la référence. Les lectures sont effectuées par rapport à deux solutions partiellement décolorées augmentant ainsi la précision :

A : référence $300 \mu\text{F}/50 \text{ cm}^3$ pour le domaine 300 - 100 μ

B : référence $100 \mu\text{F}/50 \text{ cm}^3$ pour le domaine 100 - 15 μ

Les densités optiques sont mesurées à 525 m μ avec un spectrophotomètre JOUAN R 185 et sont rapportées sur le tableau III. La précision est inférieure à 2 % et la reproductibilité est bonne.

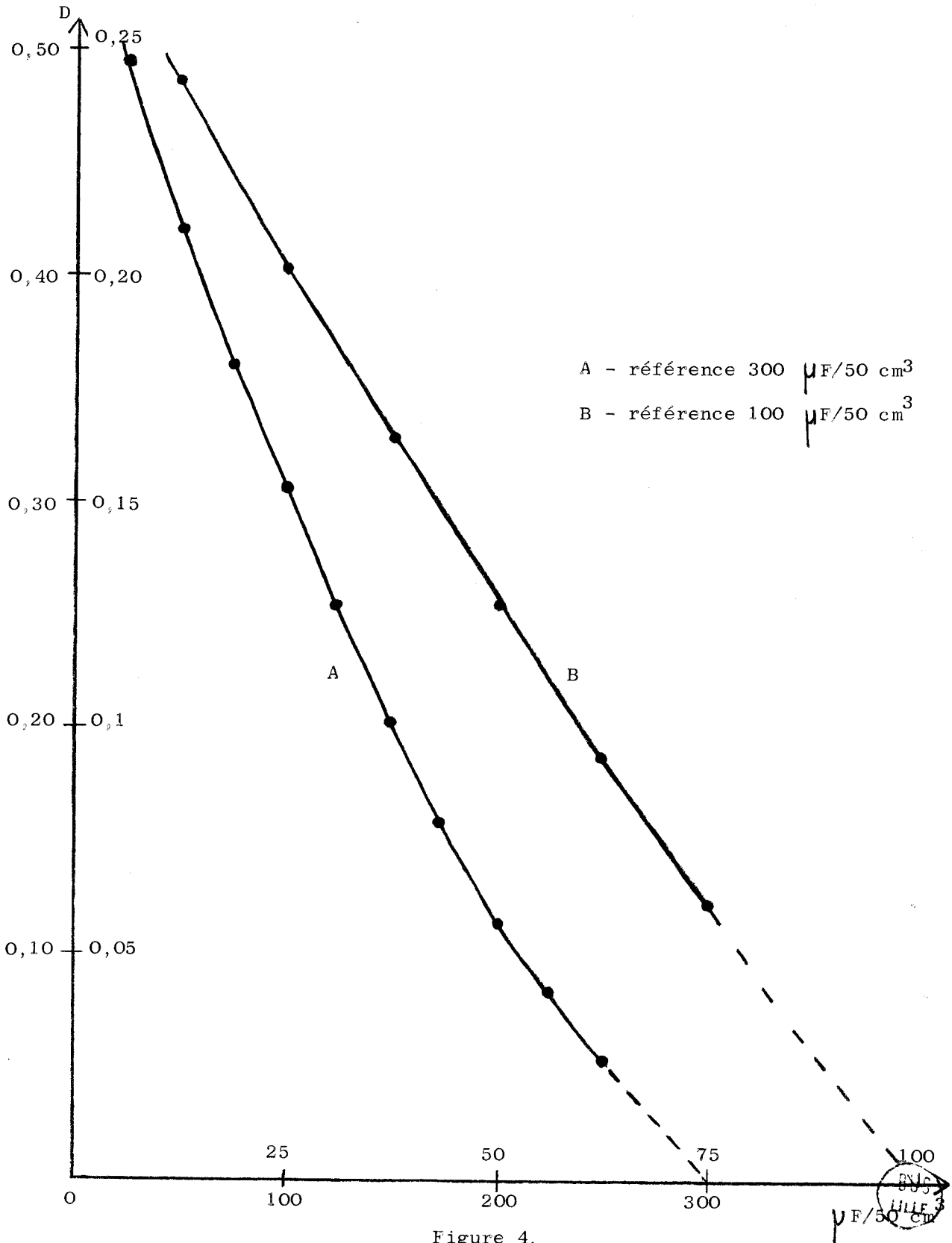
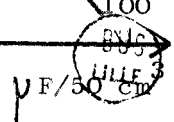


Figure 4.



1) Etalonnage pour la colorimétrie

Réf 300 μ / 50 cm³

$C_{\mu F}/50 \text{ cm}^3$	D
250	0,053
225	0,083
200	0,113
175	0,159
150	0,203
125	0,255
100	0,307
75	0,362
50	0,421
25	0,495

Réf 100 μ / 50 cm³

$C_{\mu F}/50 \text{ cm}^3$	D
75	0,061
62,5	0,094
50	0,128
37,5	0,165
25	0,202
12,5	0,243

2) Essais après distillation.

	$C_{\mu F}/50 \text{ cm}^3$ théorique	D	$C_{\mu F}/50 \text{ cm}^3$ trouvé	Erreur %
NaF seul	190	réf 300 { 0,132 - 0,130	190,5	+ 0,30
	76		76	-
	38	réf 100 { 0,159 - 0,161	39,25	+ 3
	25		24,75	- 1
NaF + 0,5 g KH_2PO_4	190	réf 300 { 0,134 - 0,132	189	- 0,60
	110		108	- 1,9
	60		59	- 1,8
	25	réf 100 { 0,498	24	- 4
	60		59,25	- 1,30
	25		25,1	+ 0,4

TABLEAU III.

CONCLUSION.

La méthode de WILLARD et WINTER au nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate, critiquée par certains auteurs, fournit néanmoins de bons résultats à condition d'établir une courbe d'étalonnage (figure 3) et d'opérer toujours dans les mêmes conditions de pH.

La colorimétrie adoptée ici, dérivée de la technique différentielle, donne des résultats avec une précision de l'ordre de 2 % ; elle nous est surtout apparue intéressante pour le dosage de séries d'échantillons.

Récemment, FRANT et ROSS (36) ont mis au point une électrode à membrane de fluorure de lanthane, indicatrice des ions F^- . L'apport de cette nouvelle technique justifie les nombreuses publications parues depuis (37, 38, 39); cependant, elle n'est utilisable qu'en l'absence d'agents complexants ou précipitants du fluor ; elle ne s'est donc pas révélée indispensable dans notre cas précis, la présence du calcium dans le système imposant une distillation.

CHAPITRE II

NEUTRALISATION A 80°C PAR L'AMMONIAQUE

DE SOLUTIONS CONTENANT LES IONS

PHOSPHATE, NITRATE ET CALCIUM.

Afin d'établir ultérieurement des comparaisons avec des solutions contenant l'ion fluorure, nous nous proposons de suivre l'évolution du mélange : acide phosphorique, acide nitrique et nitrate de calcium par neutralisation à l'ammoniacque à 80°.

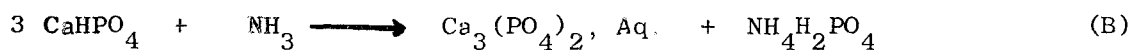
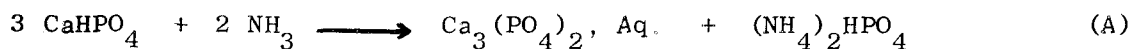
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

De très nombreuses études se rapportent à la neutralisation par l'ammoniacque de solutions contenant les ions calcium et phosphate. D'autres mémoires sont relatifs à l'action de l'ammoniac sur le phosphate monocalcique (40 - 41). Ce sont en général des essais semi-industriels en vue de préciser les conditions optimales de précipitation du phosphate bicalcique.

Au Laboratoire signalons l'étude réalisée pour BOOTH et COATES (19). Il y a selon ces auteurs, précipitation d'hydroxyapatite, de phosphate octacalcique et tricalcique pour un pH \ll 5. Ces phases n'apparaissent plus pour une concentration en P_2O_5 supérieure à 0,0112 mole/l.

En opérant avec une concentration en P_2O_5 égale à 2 moles/l, ROGEZ et TRIDOT (24 - 25) concluent à la formation de phosphate bicalcique dans le même domaine de pH. Pour des pH du milieu réactionnel supérieurs à 5 et variables avec le rapport Ca/P des solutions de départ, le phosphate bicalcique évolue en phosphate tricalcique.

Deux mécanismes de transformation sont proposés :



CONDITIONS OPERATOIRES.

Les solutions de départ sont constituées au moyen des réactifs purs (acide phosphorique, acide nitrique, nitrate de calcium). Des quantités variables d'ammoniaque 6 N sont ajoutées lentement à la burette de façon à obtenir un volume final de 100 cm^3

Après une agitation de 15 h. à 80° , le précipité est filtré, lavé à l'eau puis à l'alcool et séché à 70° . Un temps d'agitation de 15 h. est suffisant pour atteindre l'équilibre, des essais effectués avec des temps plus longs ne modifient pas les résultats.

Les paramètres des solutions de départ sont tels que $\text{Ca/P} = 0,75$ et $\text{NO}_3^-/\text{P} = 2$. La concentration des divers éléments est la suivante :

$\text{P} = 6 \cdot 10^{-1}$ équivalent/litre

$\text{Ca} = 4,5 \cdot 10^{-1}$ équivalent/litre

NO_3^- total = 1,2 équivalent/litre

NO_3^- sous la forme $\text{HNO}_3 = 3 \cdot 10^{-1}$ équivalent/litre

Les résultats d'analyse sont exprimés par rapport à 1 P c'est-à-dire avec $\text{Ca} = 0,75$ et $\text{NO}_3^- = 2$.

Sur le diagramme A, on porte en ordonnée :

- le % Ca dans le précipité
- le % de P
- le pH du milieu réactionnel à l'équilibre

Sur le diagramme B sont reportés en ordonnée :

- le % de P dans chacune des phases du précipité
- la basicité du précipité rapporté à Ca/P

Sur les 2 diagrammes, l'abscisse représente la quantité de NH_3 ajoutée. La limite inférieure est déterminée par l'apparition du phosphate bicalcique et la limite supérieure par la précipitation de la totalité du calcium sous forme de phosphate tricalcique et la neutralisation complète des ions phosphate.

Les diagrammes A et B sont relatifs à une même série d'expériences, il en sera de même par la suite, les indices correspondant à des conditions opératoires différentes.

L'ANALYSE DES 2 DIAGRAMMES A₁ ET B₁ PERMET DE DISTINGUER PLUSIEURS ZONES. (fig. 5 et 6)

a) $1,1 < \text{NH}_3 < 2,25$ (rapporté à 1 atome de P).

Dans ce domaine la basicité du précipité reste constante et égale à 1. Il s'agit uniquement de la précipitation du phosphate bicalcique. Etant donnée la température d'ammonisation, le sel se présente sous la forme anhydre. Le résultat est d'ailleurs confirmé par les clichés R X et par l'analyse chimique.

Le maximum de calcium et de phosphore dans le précipité apparaît pour le bilan suivant :

$$\text{NH}_3 = a + b + c = 0,5 + 1 + 0,75 = 2,25$$

a - correspond à la neutralisation de l'acide nitrique libre

b - correspond à la neutralisation de la première acidité de l'acide phosphorique

c - correspond à la neutralisation de 0,75 équivalent de H_2PO_4^- , suivie de la précipitation immédiate du phosphate bicalcique ($\text{Ca/P} = 0,75$ au départ).

b) $2,25 < \text{NH}_3 < 2,45$

La valeur de P dans le précipité présente un palier à 75 % ce qui n'implique aucune évolution du phosphate bicalcique formé. Le domaine correspond uniquement à la neutralisation partielle des ions phosphate H_2PO_4^- par l'ammoniaque. La fin de neutralisation théorique correspond à :

$$\text{NH}_3 = 2,25 + 0,25 = 2,50$$

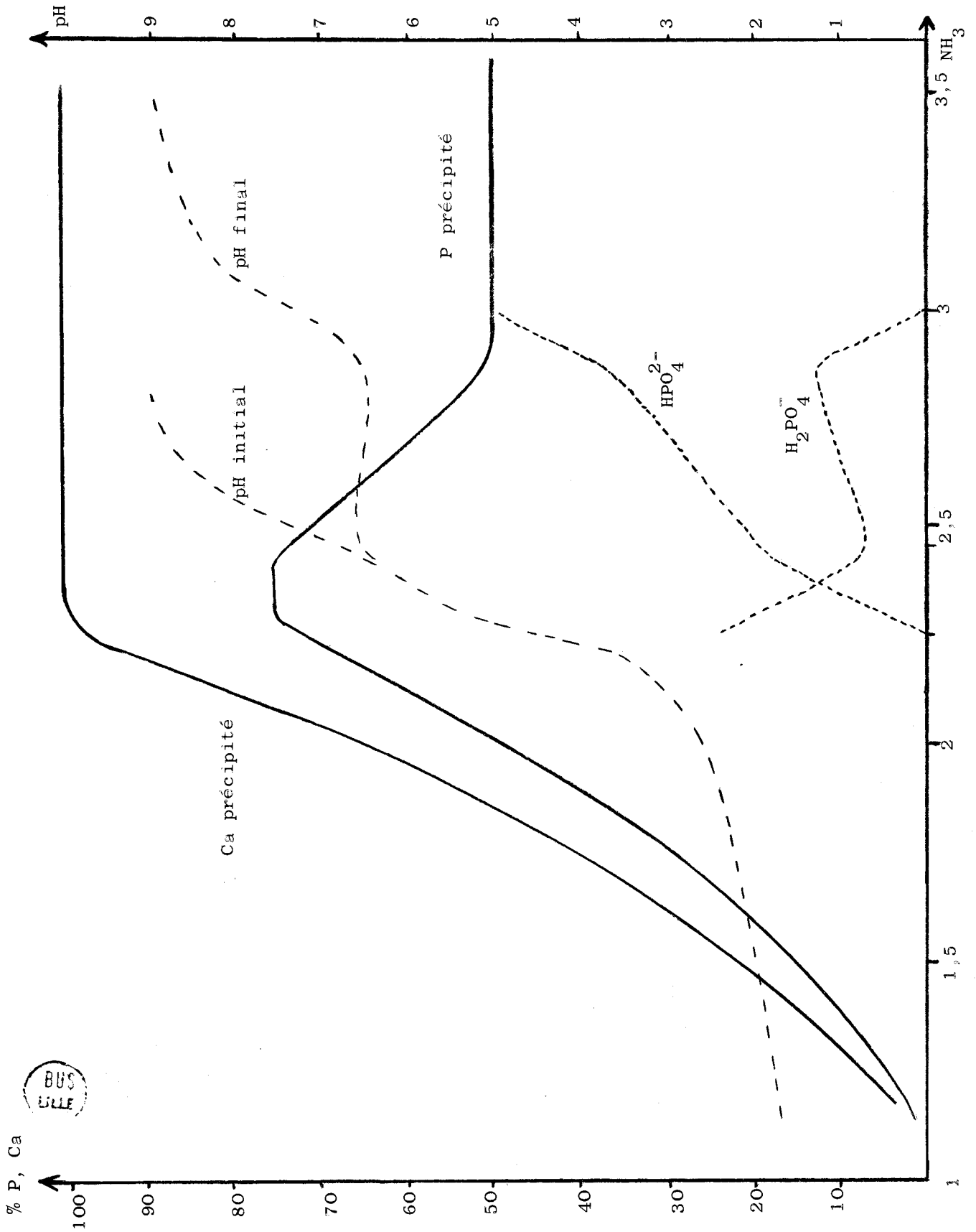


Figure 5 - Diagramme A₁

BUS
LILLE

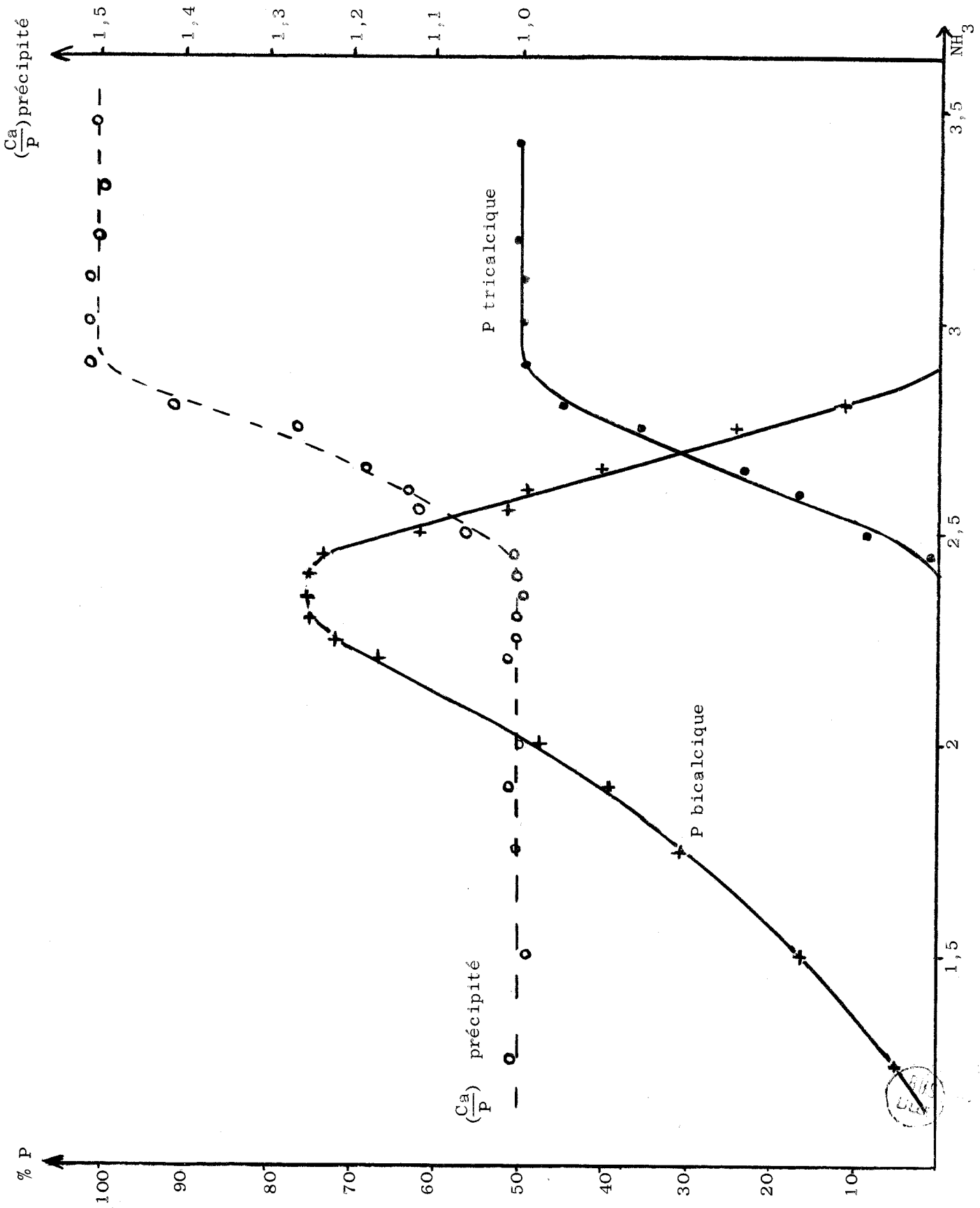


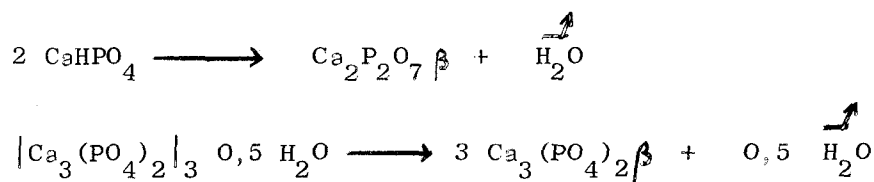
Figure 6 - Diagramme B₁



Cependant, les pourcentages relatifs des ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en solution indiquent que le précipité libère des ions phosphate à partir de $\text{NH}_3 = 2,45$, c'est-à-dire avant la neutralisation complète. Le pH de la solution est alors voisin de 6,50.

c) $2,45 < \text{NH}_3 < 2,90$

- Le pourcentage du précipité décroît de 75 à 50, traduisant ainsi une transformation du phosphate bicalcique en un phosphate plus basique. Les clichés R X indiquent la présence de phosphate bicalcique et d'un composé de structure apatitique. La calcination à 1000° fournit du pyrophosphate et du phosphate tricalcique β . Soit :



- La courbe représentative de HPO_4^{2-} , jusqu'alors de la forme : $\text{HPO}_4^{2-} = 100(\text{NH}_3 - 2,25)$ indique 2 changements de pente pour $\text{NH}_3 = 2,45$ et $\text{NH}_3 = 2,90$, alors que celle de H_2PO_4^- présente pour les mêmes valeurs, respectivement, un minimum et un maximum. Le rapport $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ reste constant d'où un palier de pH. Par conséquent, le terme de l'évolution du phosphate bicalcique à 80° est le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Aq, mais on ne peut affirmer que la transformation se fait suivant les réactions A ou B citées précédemment.

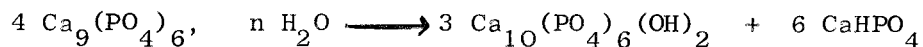
d) $\text{NH}_3 > 2,90$

- De $\text{NH}_3 = 2,90$ à $\text{NH}_3 = 3$: neutralisation des ions H_2PO_4^- . La fin de neutralisation, traduite par un saut de pH, apparaît pour $\text{NH}_3 = 3$ (pH = 7,25).

- De $\text{NH}_3 = 3$ à $\text{NH}_3 = 3,50$: les ions phosphate H_2PO_4^- sont convertis en ions phosphate PO_4^{3-} . L'équivalence apparaît pour $\text{NH}_3 = 3,5$ (pH = 9). Le pourcentage de phosphore dans le précipité reste voisin de 50 %, et la composition globale est telle que $\text{Ca}/\text{P} = 1,50$.

Pour $3 < \text{NH}_3 < 3,3$ le rapport est légèrement supérieur à 1,50. Une calcination du produit à 1000° révèle la présence de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \beta$ et des traces de

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; il faut donc admettre une hydrolyse partielle du phosphate tricalcique (42) suivant la réaction :



Nous n'avons cependant pu faire une détermination exacte du taux de transformation à cause de l'imprécision du dosage du phosphore, la proportion d'hydroxyapatite restant faible par ailleurs.

INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS.

Précipitation du phosphate bicalcique ($1,1 < \text{NH}_3 < 2,45$)

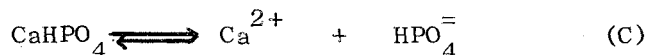
Pour $\text{NH}_3 < 2,26$, la quantité de phosphate bicalcique précipité ne dépend que du produit de solubilité, qui est fonction du pH. Jusque $\text{NH}_3 = 2,45$ (pH = 6,53) le précipité est stable et ne subit pas d'hydrolyse.

Hydrolyse du phosphate bicalcique ($\text{NH}_3 > 2,45$)

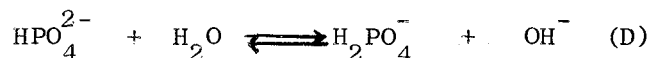
Par comparaison au pH initial et au pH final, on constate que dès que la solution ammoniée a un pH supérieur à 6,50, le phosphate bicalcique subit une hydrolyse.

P. LERCH (43) admet le mécanisme suivant :

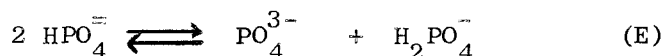
La dispersion du phosphate bicalcique provoque une dissolution partielle de ce dernier avec libération d'ions phosphate selon :



Cette dissolution est suivie d'une hydrolyse



Concurremment se manifeste une réaction de dédoublement :



Contrairement à la réaction d'hydrolyse la réaction (E) est complète, l'équilibre étant déplacé vers la droite par précipitation d'ions PO_4^{3-} par le calcium, en un sel de structure apatite très peu soluble. L'accumulation d'ions orthophosphate H_2PO_4^- en solution fait rétrograder vers la gauche l'équilibre (D),

le pH diminuant alors progressivement. La réaction (E) est donc favorisée par l'alcalinité du milieu, ce qui découle directement de l'équilibre (D).

Si le pH initial augmente, le taux de transformation augmente également, et corrélativement, il y a une accumulation plus grande d'ions phosphate. La transformation n'est totale que pour $NH_3 = 2,9$. Pour une telle valeur, une partie des ions $H_2PO_4^-$ libérés est neutralisée de manière à obtenir un rapport $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} = cste$. Dès que le pH correspondant est atteint, la vitesse de transformation devient nulle, et quelle que soit la valeur de NH_3 inférieure à 2,9, il y aura coexistence de 2 phases : $Ca_3(PO_4)_2$ Aq et $CaHPO_4$.

Par conséquent, deux phénomènes semblent être à la base de l'hydrolyse :

- nucléation du précipité par les ions PO_4^{3-} ; celle-ci est d'autant plus élevée que la saturation en ions phosphate est plus élevée ; en travaillant avec un excès d'ions HPO_4^{2-} , la cristallisation s'amorce immédiatement comme conséquence de cette sursaturation. La transformation peut donc commencer pour $NH_3 = 2,45$ au lieu de la valeur attendue de $NH_3 = 2,50$.

- Evolution du précipité d'autant plus grande que le pH est plus élevé.

Pour un pH initial voisin de 8 le nombre de germes augmente très vite et la transformation peut commencer. En arrêtant la réaction à un temps donné, inférieur au temps nécessaire pour obtenir l'équilibre des phases, BRUNELLE montre qu'il y a alors un maximum de transformation. Cependant l'évolution sera nulle lorsque le pH atteindra la valeur de 6,50. L'ammoniaque n'interviendrait que pour créer l'alcalinité du milieu.

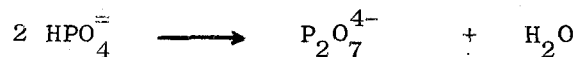
Pour un pH initial supérieur à 9 la nucléation est ralentie à cause de la faible solubilisation du phosphate bicalcique. Cependant la transformation est totale au bout d'une période d'induction suffisante (26).

REMARQUE .

Nous n'avons pas précisé dans notre étude l'état d'hydratation du phosphate tricalcique. La thermopésée (fig. 7) permet de mettre en évidence une perte d'eau aux environs de 800° , qui correspond à la transformation du phosphate tricalcique apatitique en un phosphate tricalcique β rhomboédrique ($\frac{1}{2} H_2O$ pour $3 Ca_3(PO_4)_2$).

Cependant il n'en demeure pas moins que le phosphate obtenu par voie aqueuse perd entre 20 et 750° une importante quantité d'eau sans changement de structure. Cette déshydratation correspond certainement à plusieurs phénomènes réversibles (eau adsorbée ou zéolithique) (5).

WINAND (44) conclue dans le même domaine à la perte d'eau de constitution correspondant à la réaction suivante :



Il est cependant impossible actuellement de distinguer les différents phénomènes, compte tenu du fait que le phosphate tricalcique apatitique précipite sous une forme très dispersée, adsorbant une quantité d'eau variable. Les résultats obtenus par thermopésée sont peu reproductibles dans la première partie et dépendent en particulier de l'état de cristallisation et des conditions de chauffage.

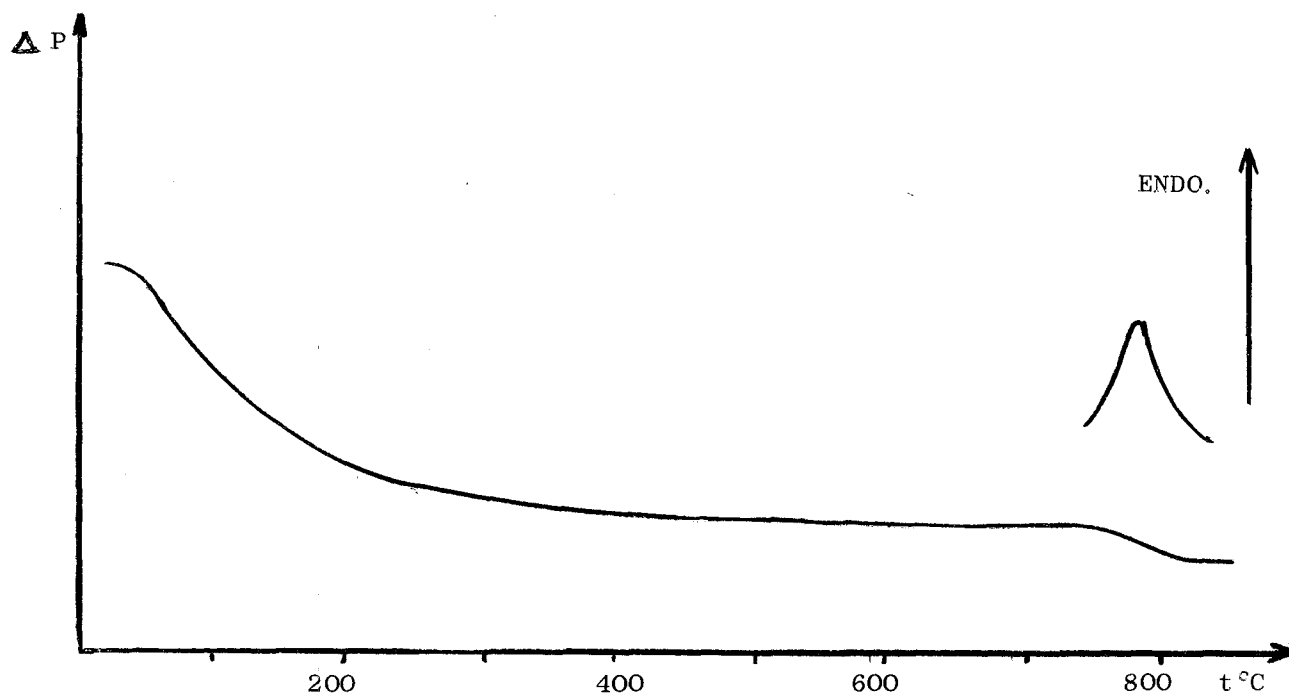


Figure 7.

CONCLUSION

Lors de la neutralisation de solutions acides de phosphate de calcium, deux phénomènes sont mis en évidence :

- précipitation du phosphate bicalcique anhydre, en quantité variable avec le pH du milieu. Jusque $NH_3 = 2,45$ (pH = 6,50), le précipité ne subit aucune évolution.

- transformation du phosphate bicalcique en phosphate tricalcique hydraté avec mise en solution d'ions phosphate. Le rapport $H_2PO_4^- / HPO_4^{=}$ reste constant jusqu'à la fin de la transformation.

CHAPITRE III

NEUTRALISATION PAR L'AMMONIAQUE DE

SOLUTIONS CONTENANT LES IONS

PHOSPHATE, NITRATE, FLUORURE, ET CALCIUM.

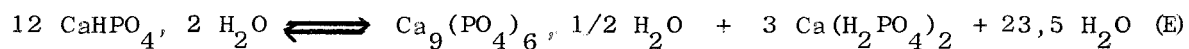
La seconde étape de notre étude consiste en la neutralisation par l'ammoniaque de solutions contenant l'ion fluorure ajouté sous la forme de NH_4F . Les paramètres indiqués précédemment restent identiques pour tous nos essais. La basicité du précipité est exprimée par le rapport $(\text{Ca}-\text{Ca}_{\text{CaF}_2})/\text{P}$.

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

BROSHEER et LENFESTY (21) ont effectué une étude voisine de la nôtre. Les résultats obtenus sont difficilement exploitables car d'une part, leurs essais portent sur des extraits contenant du fer et de l'aluminium, d'autre part l'ammonisation est effectuée en continu.

Selon BOOTH et COATES (9), la fluorapatite n'apparaît pas à 70° dans les premières étapes de la neutralisation, mais uniquement pour un pH supérieur à 5.

En mettant en suspension dans l'eau du fluorure de calcium et du phosphate bicalcique hydraté, MONTEL (8) constate le dédoublement de ce dernier suivant la réaction :



Le phosphate tricalcique ainsi formé fixe le fluorure de calcium. En travaillant avec un défaut de CaF_2 par rapport au phosphate tricalcique, il est possible de synthétiser une apatite de formule générale $\text{Ca}_{9,25}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_{0,5}$.

A - AMMONISATION DE SOLUTIONS CONTENANT DU FLUOR DANS UN RAPPORT F/P = 0,15

La concentration en F^- est de $0,9 \cdot 10^{-1}$ eq/l de sorte que lorsque la totalité du calcium sera précipitée à l'état de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium, le rapport :

$$\frac{F}{Ca} = \frac{0,9 \cdot 10^{-1}}{4,5 \cdot 10^{-1}} = \frac{1}{5}$$

correspondra exactement à la composition de la fluorapatite stoechiométrique.

L'ANALYSE DES DIAGRAMMES A₂ ET B₂ PERMET DE DISTINGUER PLUSIEURS ZONES. (fig. 8 et 9)

a) NH₃ < 1,1

On observe un très fin précipité qui est séparé par ultra centrifugation. L'analyse chimique et les clichés R X l'identifient à CaF_2 .

Le pourcentage du fluor dans le précipité étant de l'ordre de 99 %, environ 0,075 eq Ca est utilisé, soit 10 % du calcium total.

b) 1,1 < NH₃ < 2,175

Nous avons divisé dans ce domaine l'étude en 2 parties :

- Analyse du Ca et P juste après l'ammonisation
- Analyse du Ca et P à l'équilibre (15 H)
 - Après l'ammonisation

Les analyses chimiques et R X nous indiquent la présence de $CaHPO_4$ et de CaF_2 . Comme dans le cas de l'ammonisation sans fluor, la précipitation du phosphate

bicalcique débute pour $\text{NH}_3 = 1,1$. Le maximum de phosphate bicalcique apparaît pour :

$$\text{NH}_3 = a + b + c = 0,5 + 1 + 0,675 = 2,175$$

a, b, c gardent la même signification que lors de l'ammonisation de solutions exemptes de fluor.

Les essais pour NH_3 voisin de 1,1 n'ont pas été effectués, le CaF_2 en excès réagissant rapidement sur le phosphate bicalcique formé.

- A l'équilibre

Les analyses chimiques et cristallographiques nous indiquent un composé de structure apatitique et du fluorure de calcium. Pour la valeur de $\text{NH}_3 = 2,175$, nous avons 0,34 eq de P et 0,59 eq de Ca dans le précipité. La composition de celui-ci est telle que :

$$\frac{\text{Ca} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}}{\text{P}} = \frac{0,52}{0,34} = 1,53$$

La calcination à 1000° ne permet pas de déterminer la nature du composé apatitique, CaF_2 réagissant vers 800° sur le phosphate tricalcique pour former la fluorapatite.

Dans ce domaine le pH varie de 1,90 à 2,50

c) $2,175 < \text{NH}_3 < 2,4$

- Après ammonisation

D'une part, la totalité du calcium est précipitée, ce qui correspond à 0,75 eq, d'autre part la quantité de phosphore dans la phase solide reste égale à 0,675 eq. Le précipité est uniquement constitué de phosphate bicalcique et de fluorure de calcium.

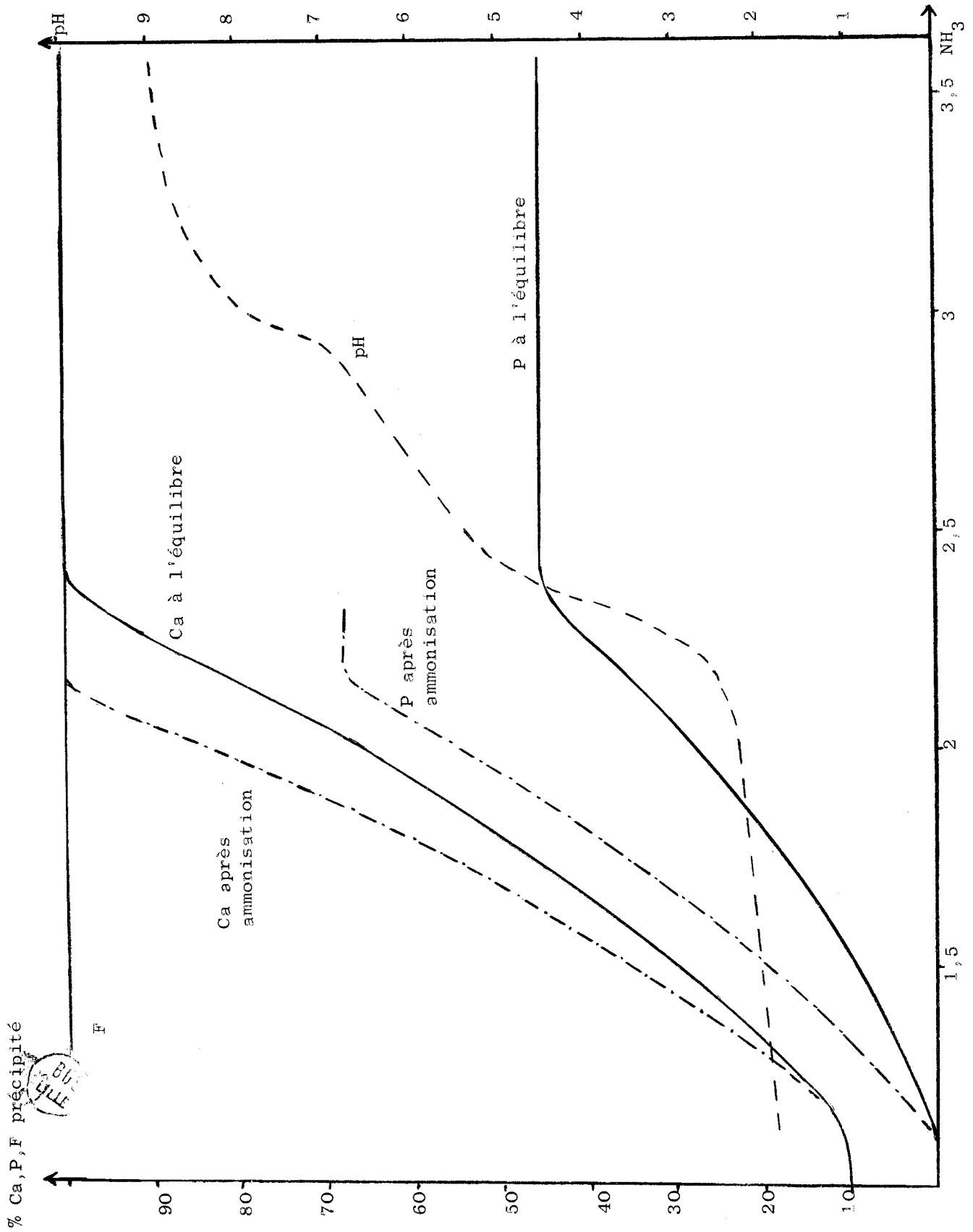


Figure 8 - Diagramme A₂

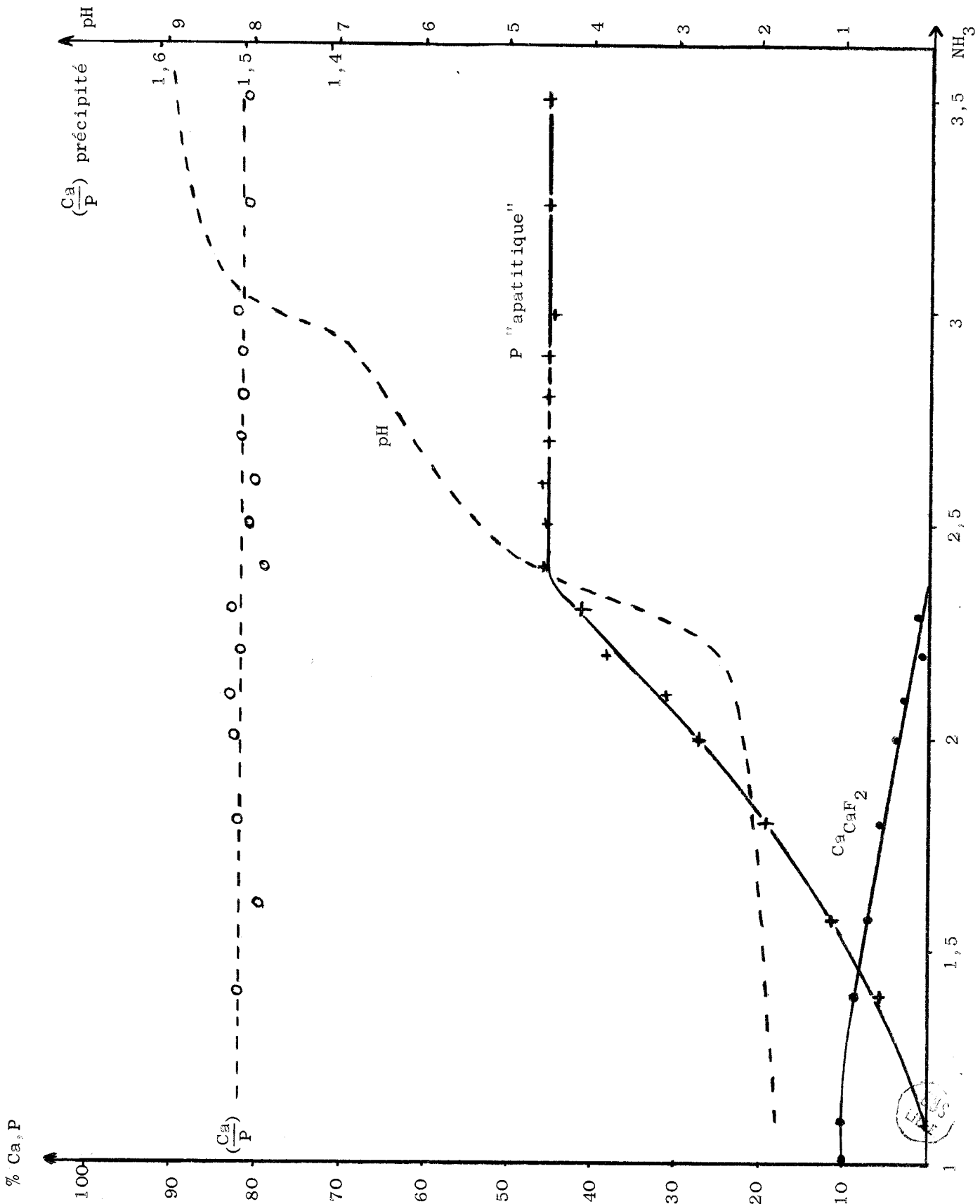


Figure 9 -- Diagramme B₂

- A l'équilibre

Contrairement aux résultats trouvés précédemment, le phosphore croit de 0,84 eq pour $\text{NH}_3 = 2,175$ à 0,45 eq pour $\text{NH}_3 = 2,40$. Le calcium est totalement précipité pour cette dernière valeur. Le diagramme B_2 nous indique que $\frac{\text{Ca} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}}{\text{P}}$ reste constant et égal à 1,50. Pour $\text{NH}_3 = 2,40$, la composition globale du précipité est telle que $\text{Ca/P} = 1,67$ et $\text{Ca/F} = 5$.

Le pH augmente brusquement de 2,5 à 4,5, les ions phosphate en solution sont à l'état de H_2PO_4^- .

d) $2,40 < \text{NH}_3 < 3,50$

A l'équilibre, le pourcentage du phosphore dans le précipité reste sensiblement constant et égal à 45 %. La composition globale du précipité ne varie pas à partir de $\text{NH}_3 = 2,40$.

La courbe de pH a l'allure caractéristique de la neutralisation des deuxième et troisième acidités de l'acide orthophosphorique par l'ammoniaque. Le point d'équivalence de la deuxième acidité correspond à $\text{NH}_3 = 2,40 + 0,55 = 2,95$ et à un pH de 7,25 ; le point d'équivalence de PO_4^{3-} correspond à $\text{NH}_3 = 2,95 + 0,55 = 3,50$, le pH étant de 8,9.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

a) $\text{NH}_3 < 1,1$

Un calcul simple et approché nous montre que pour $\text{NH}_3 = 1,1$ (pH = 1,8) il y a précipitation presque quantitative du fluorure de calcium. Ce calcul théorique réalisé pour $\mu = 0,5$ n'est qu'approximatif car il n'est tenu compte, ni de la température (80°), ni de la force ionique élevée (environ 4 M.)

$$t^\circ = 20^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} s_{\text{CaF}_2} = 10^{-10,3} \\ \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^- \quad K = 10^{-8,2} \end{array} \right.$$

$$t^\circ = 20^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} s_{\text{CaF}_2} = 10^{-9,6} \\ K = 10^{-3,0} \end{array} \right.$$

Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentrations exceptés ceux qui concernent les ions H^+ et OH^- , exprimés en activités. (constantes mixtes).

$$s = [Ca^{2+}] [F^-]^2$$

Or étant donné le pH, une partie du fluor se trouve sous forme de HF (nous négligeons le complexe HF_2^- dont le $pK = -0,6$).

$$\text{donc } [F^-]_t = [F^-] + HF = F^- \left[1 + \frac{H^+}{K} \right]$$

Soit s' le produit de solubilité conditionnel

$$s' = [Ca^{2+}] [F^-]_t^2$$

Nous avons :

$$\frac{s'}{s} = \frac{[F^-]_t^2}{[F^-]^2} = \left(1 + \frac{H^+}{K} \right)^2 \quad \text{c'est-à-dire } s' = s \left(1 + \frac{H^+}{K} \right)^2$$

A $pH = 1,8$, s' est égal à :

$$s' = 10^{-9,6} \left(1 + \frac{10^{-1,8}}{10^{-3,0}} \right)^2 \neq 6,30 \cdot 10^{-8}$$

Ecrivons les équations de conservation de la masse pour le calcium et le fluor.

$$Ca_{tot} = Ca^{2+} + Ca_{CaF_2}$$

$$F_{tot} = F_t^- + F_{CaF_2}$$

$$\text{d'où : } 2 Ca_t - F_t = 2 Ca^{2+} + F_t^-$$

$$\text{Soit } Ca^{2+} = \frac{2 Ca_t - F_t - F_t^-}{2}$$

En remplaçant dans l'expression de s'

$$s' = [Ca^{2+}] [F_t^-]^2 = \frac{(2 Ca_t - F_t - F_t^-)^2}{2} (F_t^-)^2$$

$$s = 4,05 \cdot 10^{-1} (F_t^-)^2 + \frac{(F_t^-)^3}{2} = 6,30 \cdot 10^{-8}$$

Cette équation du 3ème degré résolue graphiquement nous donne $F_t^- \neq 3,05 \cdot 10^{-4}$ soit 0,45 % du fluor total introduit.

Si on se réfère au chapitre I, le phosphate bicalcique ne précipite pas pour pH = 1,8.

b) $1,1 < \text{NH}_3 < 2,175$

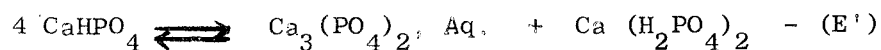
Les courbes relatives au phosphore et au calcium après ammonisation et à l'équilibre vérifient les relations suivantes :

$$\frac{\text{P après ammonisation}}{\text{P à l'équilibre}} = \frac{2}{1} \quad \text{et}$$

$$\frac{\text{Ca après ammonisation} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}}{\text{Ca à l'équilibre} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}} = \frac{4}{3}$$

Par conséquent, le phosphate bicalcique formé après ammonisation se transforme en libérant 0,5 P et 0,25 eq Ca.

L'équilibre suivant satisfait aux résultats expérimentaux :



Etant donné le pH du milieu, il est évident que le phosphate tricalcique ne peut exister en présence de phosphate monocalcique, si on se rapporte à MELON et DELLAMAGNE (45) et aux résultats trouvés au chapitre précédent.

Il y a donc modification des propriétés chimiques du phosphate tricalcique, et ce par fixation du fluorure de calcium qui empêche l'équilibre E' de rétrograder vers la gauche.

L'analyse R X ne se montre pas satisfaisante pour déterminer la nature exacte du précipité. Par contre, l'absence en spectroscopie infra-rouge de bandes

de vibration dues aux groupements OH à 2578 cm^{-1} et 635 cm^{-1} (15 - 16) élimine la présence de phosphate tricalcique et d'hydroxyapatite. De plus, les bandes de vibration des groupements acides HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- situées à 875 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} n'apparaissent pas.

Par conséquent, on peut interpréter la formation de fluorapatite en voie aqueuse par pénétration du fluorure de calcium dans le réseau du phosphate tricalcique (9). Il est à remarquer que la proportion de fluorapatite dépend uniquement de la quantité de phosphate bicalcique présent dans la solution ammoniée.

c) $\underline{2,175} < \text{NH}_3 < \underline{2,4}$

Dans ce domaine, le pourcentage de P précipité sous forme de fluorapatite augmente alors que la quantité de phosphate bicalcique après ammonisation reste constante.

A l'équilibre, pour $\text{NH}_3 = 2,175$, il reste $0,16875 \text{ eq}$ de Ca en solution qui vont se combiner à HPO_4^{2-} formant ainsi du phosphate bicalcique, ce dernier évoluera en fluorapatite sous l'action du fluorure de calcium restant.

Donc, globalement, il ne restera plus de Ca^{2+} en solution pour :

$$\text{P consommé} = 0,16875 \cdot \frac{2}{3} = 0,1125$$

La précipitation des $0,16875 \text{ eq}$ de Ca nécessitera $0,1125 \times 2 = 0,225 \text{ eq NH}_3$.
Le maximum de fluorapatite apparaît donc pour :

$$\text{NH}_3 = 2,175 + 0,225 = 2,4$$

Au total, dans le précipité, il y a donc

$$\begin{aligned} 0,3375 + 0,1125 &= 0,45 \text{ eq P soit } 45 \% \\ 0,58125 + 0,16875 &= 0,75 \text{ eq Ca soit } 100 \% \\ 0,15 \text{ eq F} &\text{ soit } 100 \% \text{ F} \end{aligned}$$

d) $\text{NH}_3 > \underline{2,4}$

Pour ces valeurs de NH_3 , la composition du précipité reste identique à celle de $\text{NH}_3 = 2,4$.

Etant donné que les actions, du fluorure de calcium d'une part, de l'ammoniaque d'autre part, ont des cinétiques différentes, on ne peut réellement déterminer si la fluorapatite formée résulte, soit de l'action directe du fluorure de calcium sur le phosphate bicalcique, soit de l'action de ce même fluorure sur le phosphate tricalcique formé par hydrolyse du bicalcique en milieu ammoniacal. En fait, il y a superposition des deux réactions.

Les spectres infra-rouge sont identiques à ceux obtenus ci-dessus.

CONCLUSION.

Il est donc possible, en travaillant avec une quantité de fluorure de calcium suffisante, de former de la fluorapatite quel que soit le pH du milieu ; celle-ci résultera de l'action du fluorure de calcium sur le phosphate bicalcique suivant un mécanisme identique à celui proposé par MONTEL.

B - AMMONISATION DES SOLUTIONS CONTENANT DU FLUOR DANS UN RAPPORT F/P < 0,15

La neutralisation porte sur trois solutions contenant du fluor respectivement dans les proportions F/P = 0,1125 (fig. 10 et 11), 0,075 (fig. 12 et 13) et 0,03 (fig. 14 et 15). Les autres paramètres restent identiques à ceux du paragraphe précédent. Le but de ces nouveaux essais est de former des apatites non stoechiométriques, en faisant varier le rapport F/P de la solution, et d'en déterminer leur composition.

F/P	Composition théorique de l'apatite	$\text{Ca}_{9+x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2x}$ valeur de x
0,1125	$\text{Ca}_{9,75}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,5}$	0,75
0,075	$\text{Ca}_{9,5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,0}$	0,50
0,03	$\text{Ca}_{9,20}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0,4}$	0,20

L'ETUDE DES DIAGRAMMES A ET B PERMET DE DISTINGUER PLUSIEURS ZONES.

a - Domaine de CaF_2 - $(\text{NH}_3 < 1,1)$

Dans les 3 cas, seul le fluorure de calcium précipite, et ceci pour les mêmes raisons que celles exposées au paragraphe A.

F/P	% F dans le précipité	eq F . 10 ²	% de Ca	eq Ca . 10 ²	F/Ca
0,1125	99,2	11,16	7,5	5,625	1,99
0,075	98,8	7,41	5	3,75	1,98
0,030	97,5	2,92	2	1,50	1,96

b - Domaine de la fluorapatite

Après ammonisation, on observe une précipitation de fluorure de calcium et de phosphate bicalcique.

A l'équilibre, le précipité est constitué uniquement de fluorure de calcium et de fluorapatite, celle-ci résultant de l'évolution du phosphate bicalcique sous l'action du fluorure suivant le même schéma que celui du paragraphe B.

Sur les différents diagrammes B, le rapport $\frac{\text{Ca} - \text{CaCaF}_2}{\text{P}}$ traduisant la basicité du précipité, est égal à 1,50, puis décroît à partir d'une certaine valeur de NH_3 , variable avec la quantité de fluor introduite dans la solution ; cette décroissance se traduit par un changement de pente sur les courbes représentatives des teneurs en phosphore et en calcium sur les différents diagrammes A. (Ce phénomène n'apparaît pas pour la courbe de rapport F/P = 0,1125). A ce moment, la totalité du fluorure de Ca est consommée pour former de la fluorapatite. Le tableau suivant rassemble les différents paramètres pour la teneur en phosphore au changement de pente.

F/P	NH ₃	pH	% P théorique	% P trouvé	x = 3 F/P
0,1125	2,15	2,55	33,75	34,80	0,97
0,075	1,90	2,25	22,50	22,80	0,99
0,030	1,50	1,85	9	9,37	0,96

Jusqu'aux valeurs de NH_3 portés dans le tableau, il y a précipitation de fluorapatite stoechiométrique.

c - Domaine de la fluorapatite et du phosphate bicalcique.

La basicité du précipité décroît à partir de la valeur caractéristique de NH_3 : il y a apparition d'une nouvelle phase plus acide, que l'analyse R X identifie comme étant du phosphate bicalcique.

La proportion des différentes phases est déterminée de la manière suivante :

Le précipité est constitué de z moles de CaHPO_4 et de y moles de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\frac{x}{3} \text{CaF}_2$, le fluor étant totalement précipité. (x indépendant de y et z).

$$z + 2 y = \% P \cdot 0,6$$

$$z + 3 y = (\% \text{Ca} - \% \text{Ca}_{\text{CaF}_2}) \cdot 0,45$$

Soit

$$y = (\% \text{Ca} - \% \text{Ca}_{\text{CaF}_2}) \cdot 0,45 - \% P \cdot 0,6$$

Soit $\% P_{\text{apatitique}}$ "le phosphore contenu dans les phases : phosphate tricalcique et fluorapatite.

$$\frac{2 y}{0,6} = \% P_{\text{apatitique}}$$

$$\frac{z}{0,6} = \frac{\% P \cdot 0,6 - 2 y}{0,6} = \% P_{\text{CaHPO}_4}$$

Ces différents pourcentages sont reportés sur les différents diagrammes B.

Interprétation

Lorsque après ammonisation, la quantité de phosphate bicalcique est supérieure à la quantité théorique nécessaire pour former avec tout le fluorure de calcium de la fluorapatite stoechiométrique, il y a alors coexistence à l'équilibre de phosphate bicalcique et de fluorapatite.



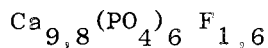
Le rapport $\frac{\text{Ca} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}}{\text{P}}$ passe pour un minimum, correspondant à un maximum de phosphate bicalcique dans le précipité ; à ce moment, tout le calcium est précipité. Les ions phosphate en solution sont H_2PO_4^- .

Le pourcentage de "phosphore apatitique" augmente légèrement alors qu'il devrait théoriquement rester constant si on avait une fluorapatite stoechiométrique.

Pour chaque valeur de P maximum dans le précipité, nous pouvons dresser le tableau suivant :

F/P	NH ₃	pH	% P apatitique	$x = \frac{3 F}{P_{\text{apat.}}}$
0,1125	2,36	4,45	40,30	0,84
0,075	2,32	4,50	28,44	0,79
0,03	2,28	4,45	10,875	0,83

Compte tenu des erreurs expérimentales, à pH = 4,5 la formule globale de la fluorapatite peut s'écrire :



Il faut néanmoins souligner qu'il s'agit de composition globale : l'apatite à $x = 0,8$ étant probablement formée d'un mélange d'apatites de formule générale $\text{Ca}_{9+x}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_{2x}$ avec x variant entre certaines limites.

Pour chacune des trois valeurs de F/P, on observe ensuite un palier plus ou moins important correspondant à la neutralisation partielle de H_2PO_4^- .

Pour NH₃ = 2,45, la basicité réaugmente ainsi que le pourcentage de "P apatitique" traduisant une évolution du phosphate bicalcique en un phosphate plus basique.

L'analyse RX des produits calcinés à 1000° et préalablement mis en suspension dans le citrate de Joulie nous donne du phosphate tricalcique β et un composé apatitique. Le précipité est donc constitué de phosphate bicalcique, tricalcique et de fluorapatite

Remarque : Quelle que soit la valeur de NH_3 , des temps d'agitation de 100 H à 80° ne changent pas les proportions des phases constituant le précipité, ce qui confirme l'état d'équilibre.

d - Domaine de la fluorapatite et du phosphate tricalcique

Quand la basicité atteint la valeur de 1,50, la phase solide ne contient plus de phosphate bicalcique. Les résultats sont confirmés par analyse infrarouge et analyse R X des produits calcinés à 1000°. Pour $\frac{\text{F}}{\text{P}} = 0,075$, le précipité ne contient que des traces de tricalcique.

La composition du précipité ne varie pas dans ce domaine, l'ammoniaque sert uniquement à neutraliser les différentes espèces d'ions phosphate.

CONCLUSION

En neutralisant des solutions présentant un défaut de concentration en fluor par rapport à la stoechiométrie de la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$:

- Il précipite d'abord du fluorure de calcium et de la fluorapatite stoechiométrique. L'apatite restera stoechiométrique tant que la totalité de CaF_2 ne sera pas consommée.

- Suivant le défaut de fluor, il précipite ensuite du phosphate bicalcique et de la fluorapatite. Pour 100 % de Ca dans le précipité, la fluorapatite aura la composition globale $\text{Ca}_{9,8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,6}$.

- Le phosphate bicalcique évolue ensuite en phosphate tricalcique jusqu'à complète transformation comme pour les solutions exemptes de fluor.

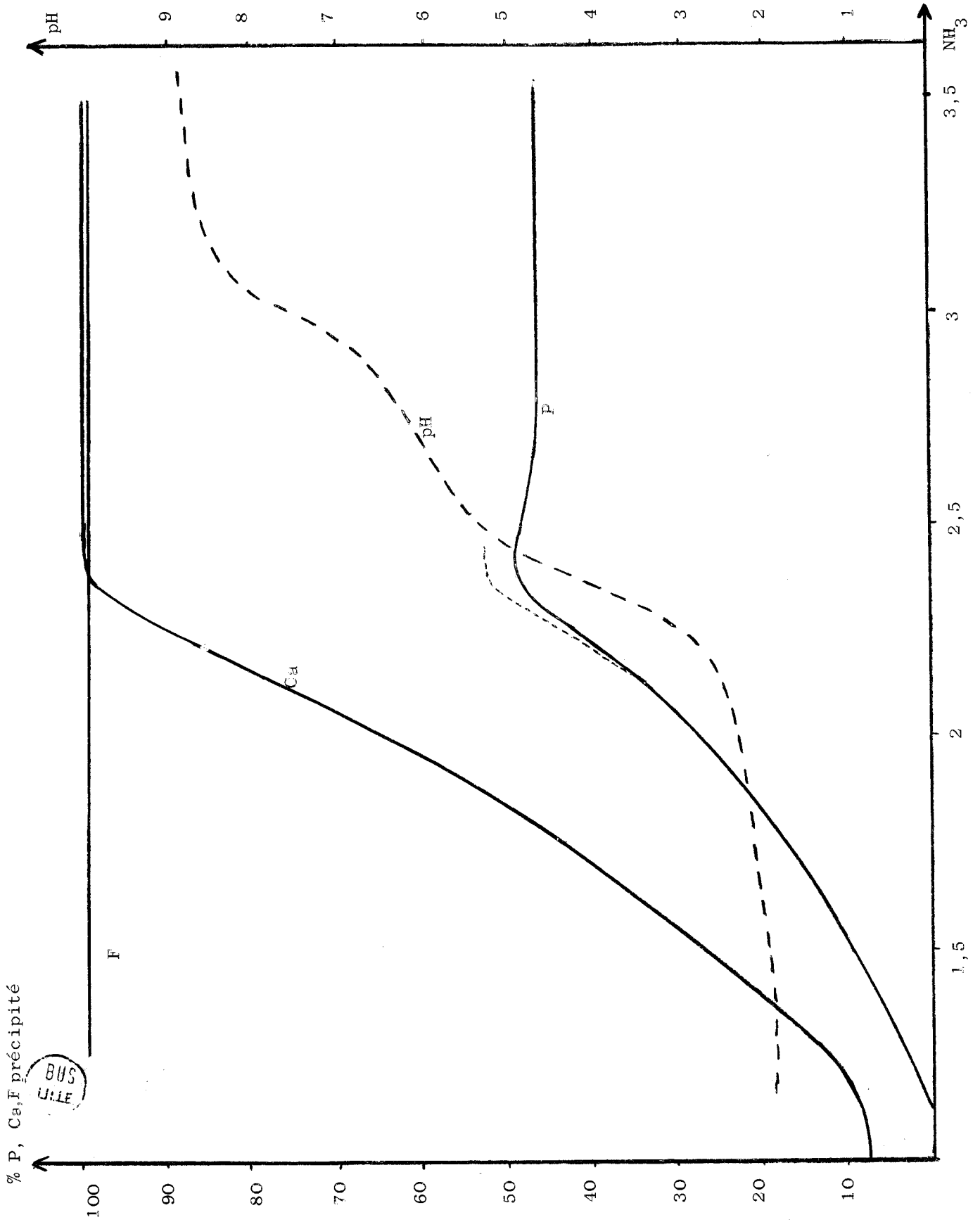


Figure 10. Diagramme A₃

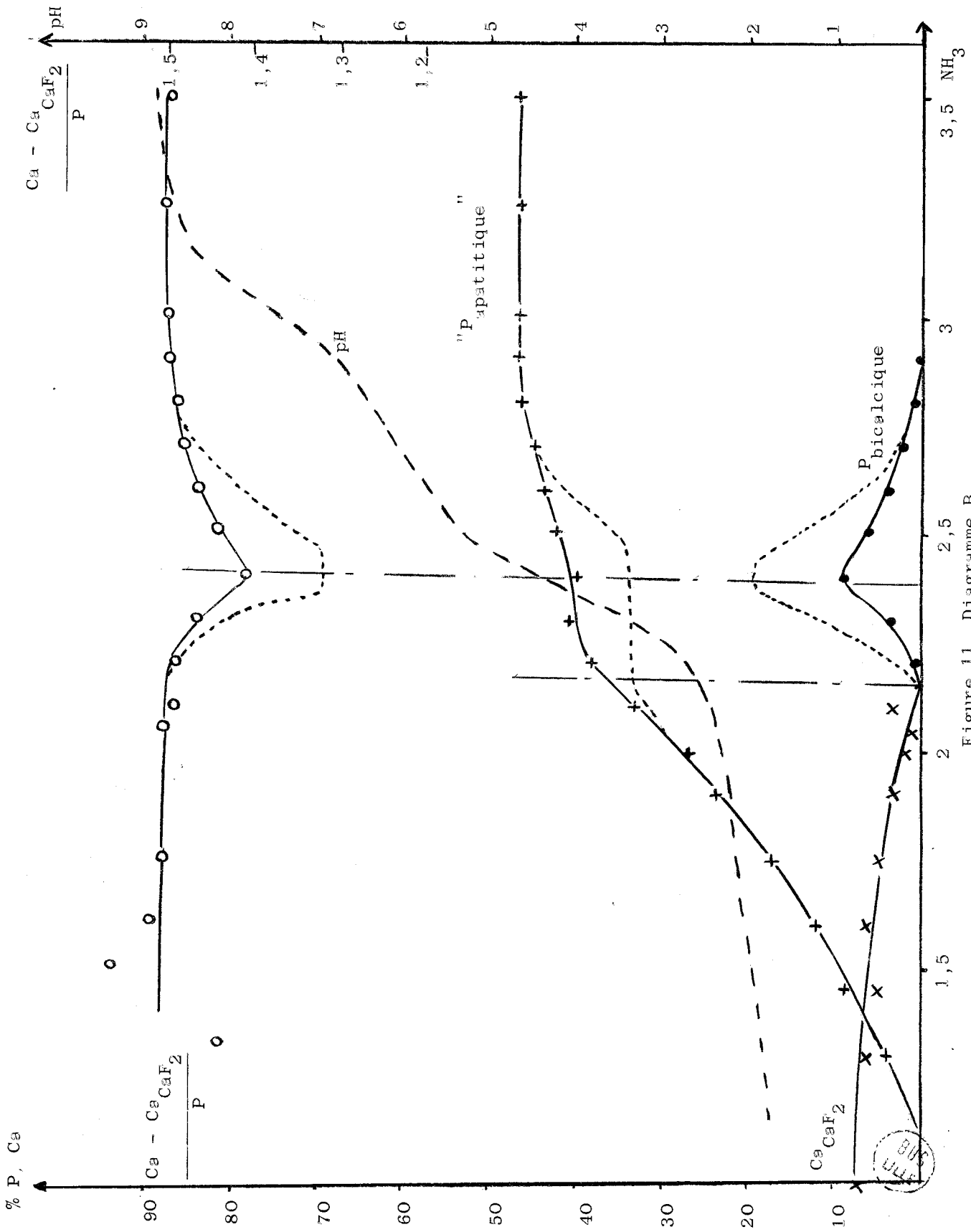


Figure 11. Diagramme B₃

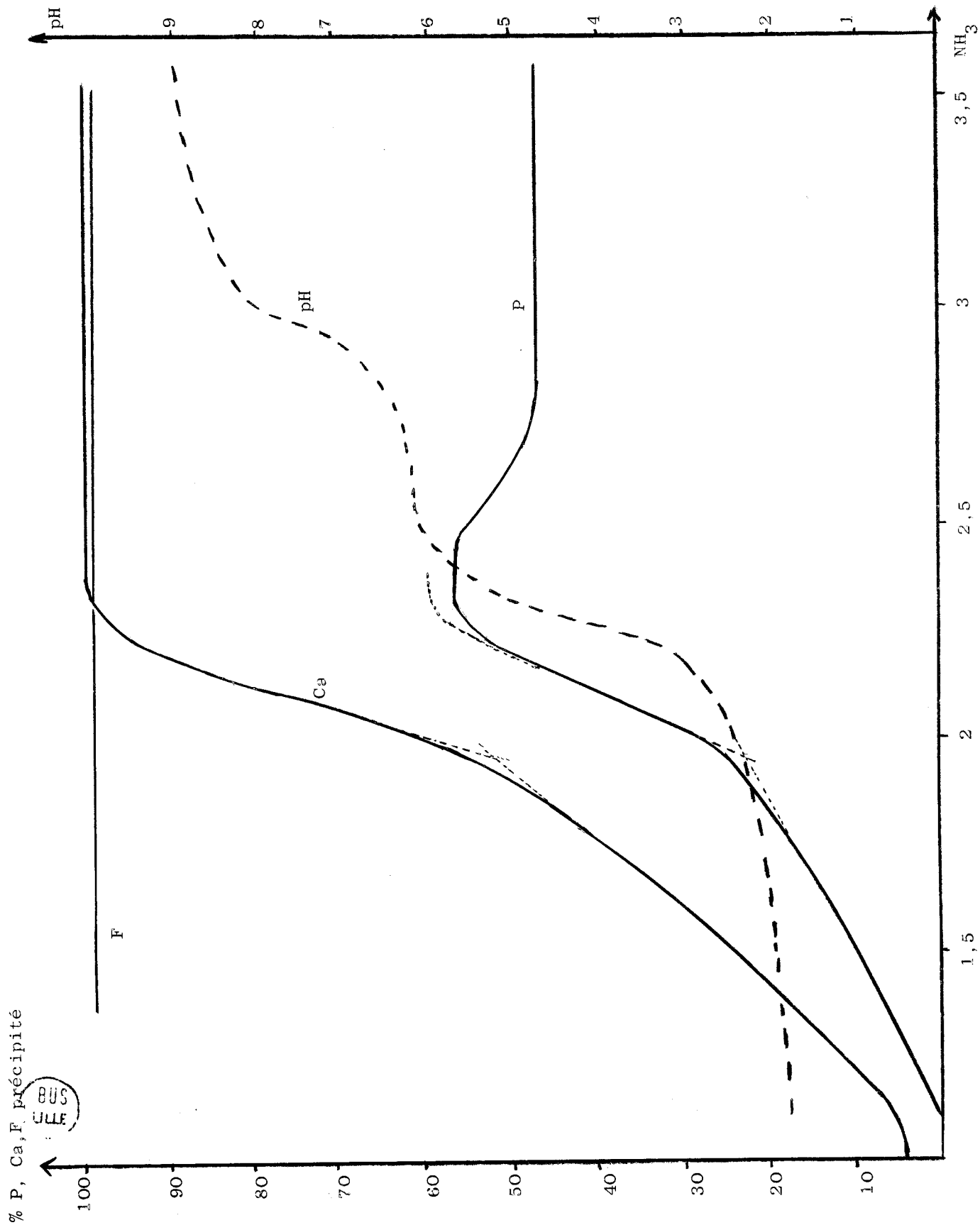


Figure 12. Diagramme A4.

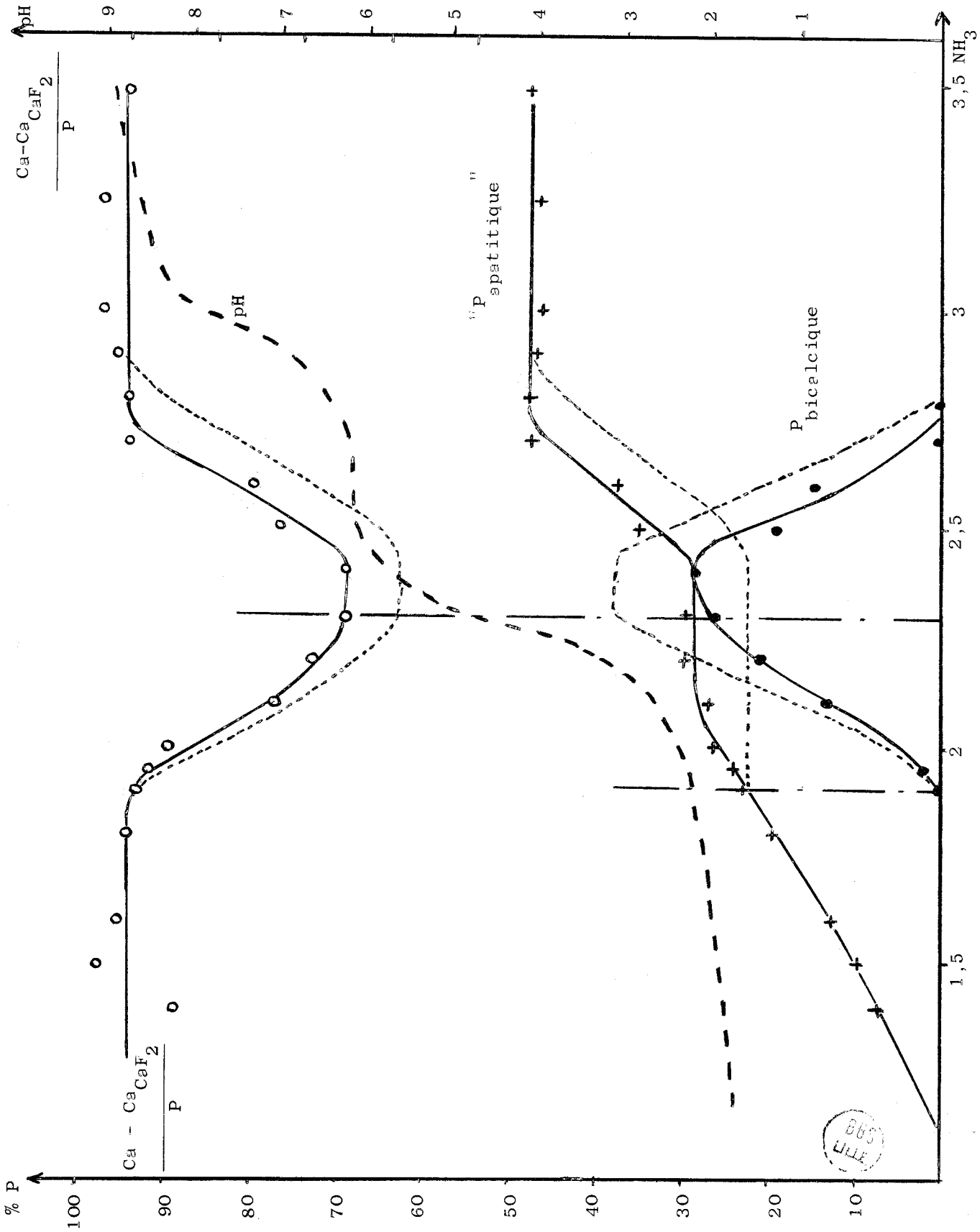


Figure 13. Diagramme B₄

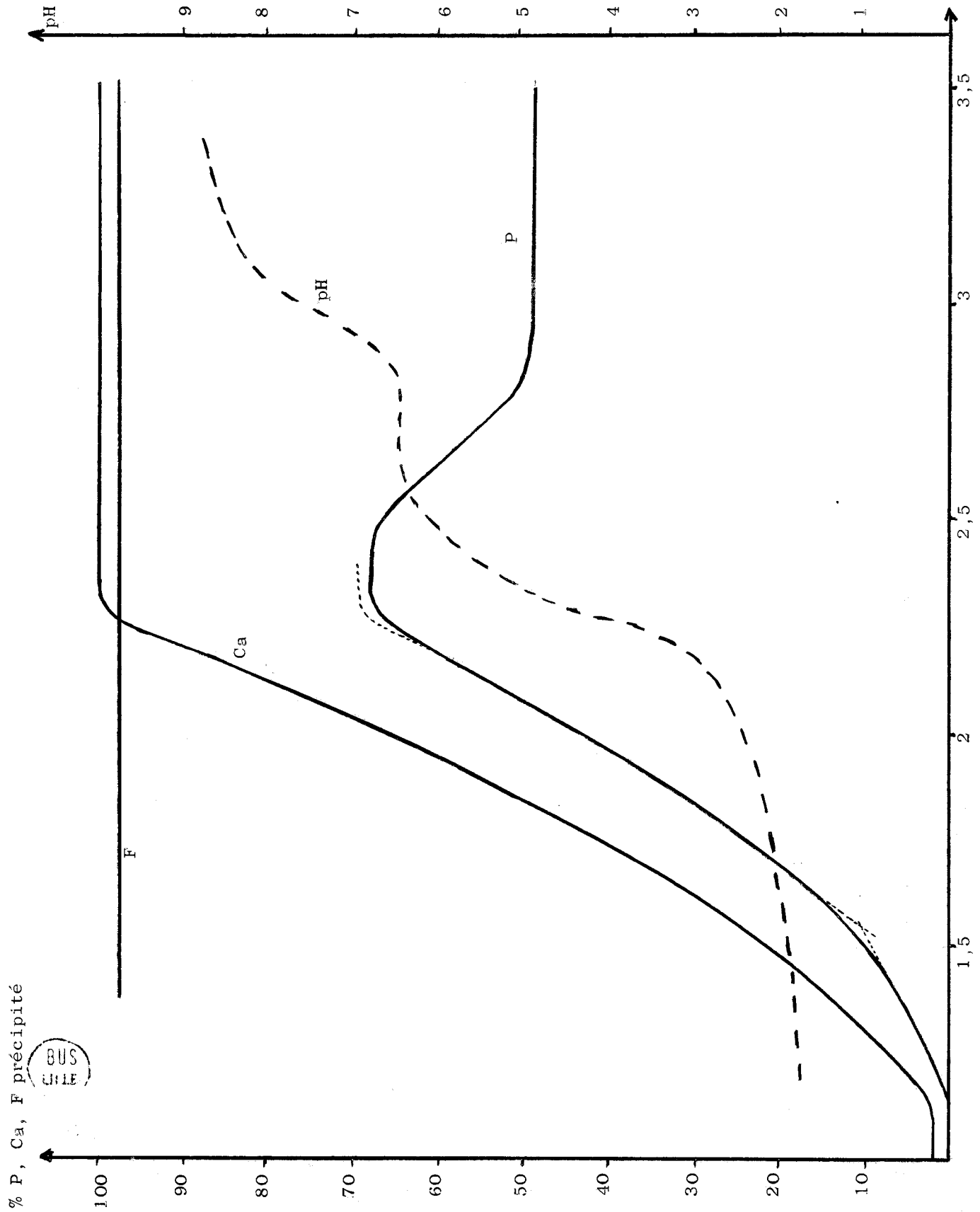


Figure 14. Diagramme A₅

BUSS
CHLE

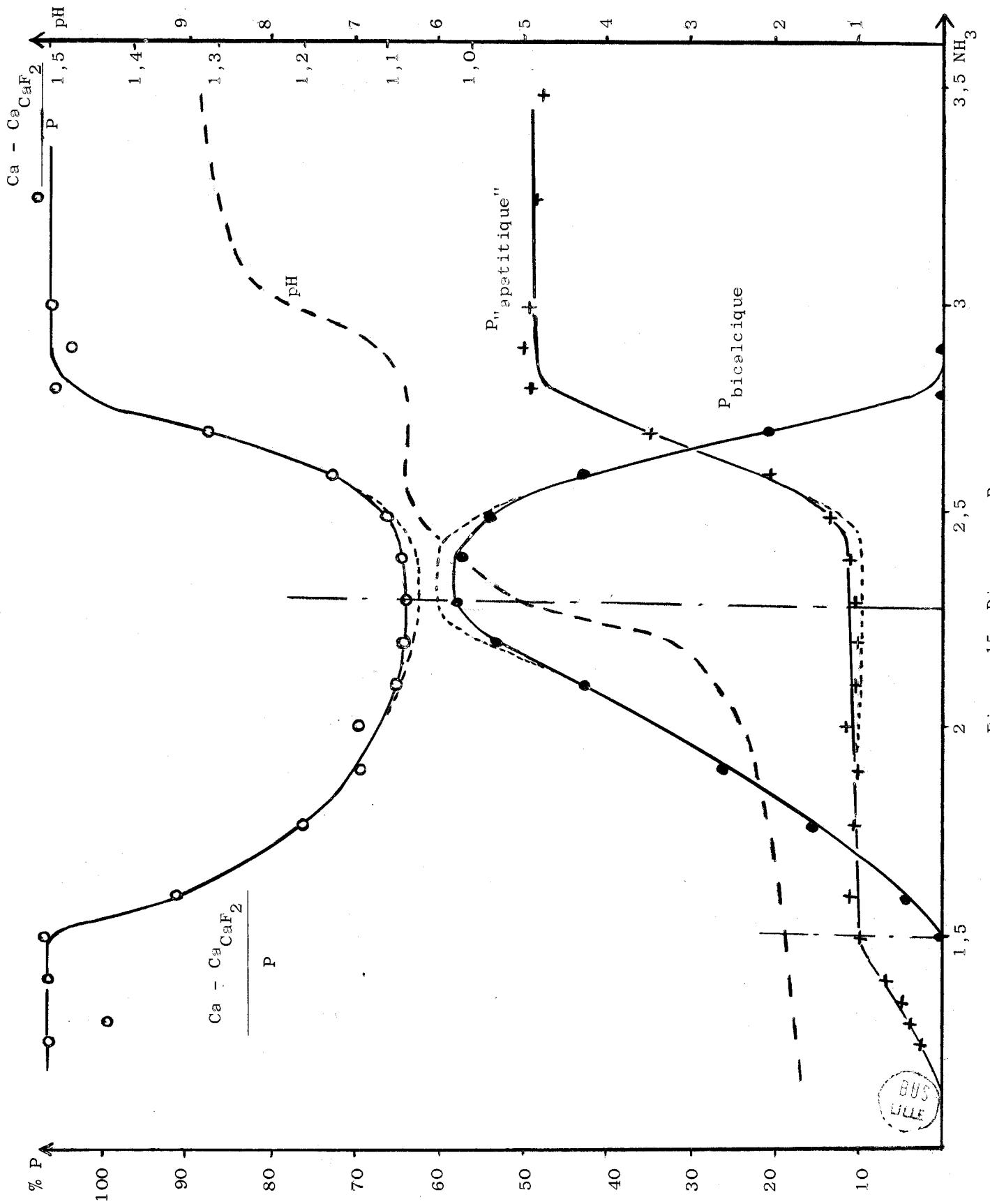


Figure 15. Diagramme B₅.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

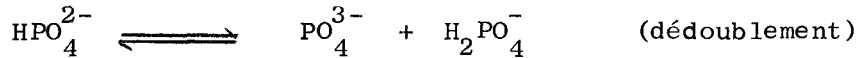
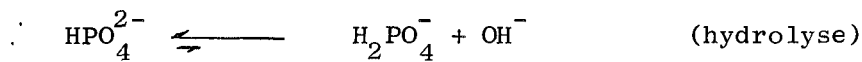
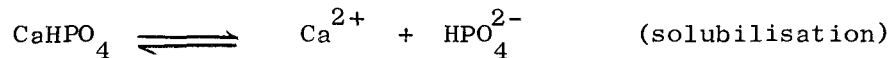
L'étude entreprise se rapporte à la neutralisation à 80°C, par l'ammoniaque, de solutions acides de phosphate de calcium, exemptes ou non de fluor. Deux types de diagrammes A et B, sont construits point par point, à l'aide des résultats obtenus pour l'analyse chimique et physico-chimique des différentes espèces.

Dans une première partie des solutions exemptes de fluor, caractérisées par les rapports Ca/P égal 0,75 et NO_3^-/P égal 2 sont additionnées de quantités variables d'ammoniaque et agitées pendant 15 heures de façon à obtenir l'équilibre des phases. Les espèces chimiques qui se forment ou qui se dégradent ne dépendent uniquement que de la quantité de base ajoutée.

Deux phénomènes principaux sont mis en évidence :

- d'abord précipitation de phosphate bicalcique anhydre, dont le maximum apparaît pour pH égal 4,25 (la solution étant constituée uniquement d'ions H_2PO_4^-). Les ions phosphate en excès sont ensuite neutralisés partiellement jusque pH égal 6,50, sans évolution de la phase précipitée.

- puis transformation du phosphate bicalcique en phosphate tricalcique avec mise en liberté d'ions phosphate suivant les réactions :



Le dernier équilibre est constamment déplacé vers la droite par précipitation de PO_4^{3-} par Ca^{2+} en un composé apatitique plus insoluble que le phosphate bicalcique. L'ammoniaque ajouté sert à ajuster le rapport $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ qui reste constant dans la zone de transformation du phosphate bicalcique. Dans les conditions opératoires utilisées, le palier de pH apparaît à 6,50. La transformation terminée ($\text{NH}_3 = 2,90$) l'ammoniaque sert uniquement à neutraliser les ions phosphates en solution.

Des travaux menés conjointement à 25°C par J.P. BRUNELLE ont permis d'établir que le phosphate bicalcique peut évoluer de deux manières différentes suivant les conditions de pH.

- pour un pH initial voisin de 7, la transformation commence immédiatement et s'arrête pour pH égal à 6,50.

- pour un pH initial de l'ordre de 10, le phosphate bicalcique ne commence à évoluer qu'après une période d'induction.

Dans la seconde partie, l'étude de la neutralisation du système $H_3PO_4 - HNO_3$ $Ca(NO_3)_2 - NH_4F$ revient à étudier l'évolution du phosphate bicalcique sous l'action du fluorure de calcium à divers pH.

L'étude se divise en deux parties suivant le rapport F/P égal ou inférieur à 0,15, valeur qui représente la limite supérieure à partir de laquelle tout le phosphore mis en jeu peut-être intégralement combiné pour former de l'apatite stoechiométrique.

- Des solutions définies par $Ca/P = 0,75$, $NO_3^-/P = 2$, $F/P = 0,15$ sont neutralisées par l'ammoniaque de telle sorte que, pour 100 % de Ca dans le précipité, l'apatite formée soit stoechiométrique.

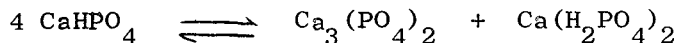
Pour NH_3 compris entre 1 et 1,1, le fluor précipite quantitativement sous forme de CaF_2 sans qu'aucune autre phase solide ne soit décelée.

Pour NH_3 compris entre 1,1 et 2,175, des essais effectués à l'équilibre et après ammonisation ont permis d'établir que :

$$\frac{P \text{ après ammonisation}}{P \text{ à l'équilibre}} = \frac{2}{1} \quad \text{et} \quad \frac{(Ca_T - Ca_{CaF_2}) \text{ après ammonisation}}{(Ca_T - Ca_{CaF_2}) \text{ à l'équilibre}} = \frac{4}{3}$$

Ca_T : Totalité de l'élément calcium précipité

Les deux rapports satisfont à l'équation :



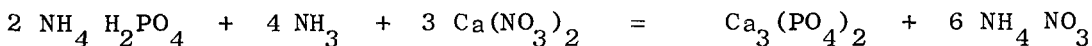
Le maximum de P (45 %) contenu dans la phase solide correspond au bilan suivant :

$$NH_3 = a + b + c = 0,5 + 1 + (0,75 - 0,075) \cdot \frac{4}{3} = 2,4$$

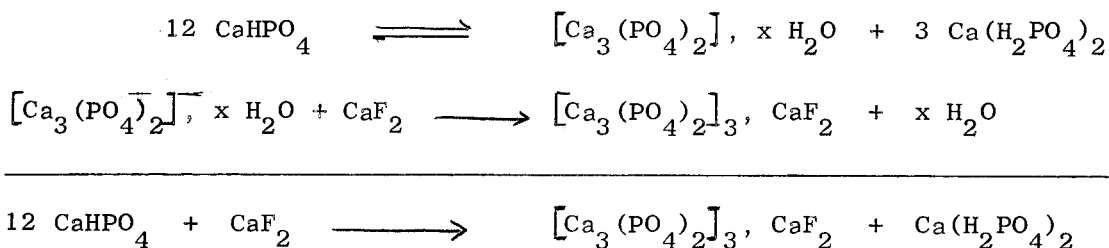
a : correspond à la neutralisation de l'acide nitrique libre

b : correspond à la neutralisation de la première acidité de H_3PO_4

c : correspond au bilan de NH_3 correspondant à l'équation



Pour NH_3 supérieur à 2,4 la composition du précipité reste inchangée (45 % P - 100 % F - 100 % Ca), dans le domaine de pH exploré (pH = 1,8 à pH = 1,9) les spectroscopie X et infra-rouge identifient le précipité à de la fluorapatite. La formation de celle-ci se fait suivant le schéma de réactions :



- Des solutions caractérisées par les mêmes rapports Ca/P et NO_3^-/P mais avec F/P = 0,1125, F/P = 0,075 et F/P = 0,03 sont utilisées pour l'étude de la non stoechiométrie de la fluorapatite.

Comme précédemment pour NH_3 compris entre 1 et 1,1, le fluor précipite quantitativement, uniquement sous la forme de CaF_2 .

Pour NH_3 compris entre 1,1 et a (a = 2,15, 1,90, 1,50 respectivement pour F/P = 0,1125, 0,075, 0,03) le fluorure de calcium provoque l'évolution du phosphate bicalcique et le composé en résultant est de la fluorapatite stoechiométrique. La stoechiométrie sera vérifiée tant que la totalité du fluorure de calcium ne sera pas consommée.

Pour NH_3 compris entre a et b (b = 2,36, 2,32, 2,28 respectivement pour les mêmes valeurs de F/P) les différentes analyses mettent en évidence du phosphate bicalcique anhydre et de la fluorapatite. Pour les trois teneurs en fluor, au maximum de Ca dans le précipité (pH = 4,5), la fluorapatite est de la forme $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 0,8 \text{ CaF}_2$.

Pour des valeurs croissantes en ammoniacque, le phosphate bicalcique évolue en phosphate tricalcique de la même manière que dans la première partie, (neutralisation partielle de H_2PO_4^- , palier de pH). Le phosphate tricalcique est différencié aisément par spectroscopie infra-rouge. La non stoechiométrie de l'apatite ne peut toutefois, pour pH supérieur à 7, être déterminée de façon précise quoique la composition globale de précipité vérifie la formule $[\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_2]_3, x \text{ CaF}_2$ (x = 0,75, 0,5, 0,25).

La conséquence pratique du présent travail, en liaison avec celui de M. BRUNELLE, est la défluoruration quasi quantitative des minerais de phosphate par un procédé en discontinu.

La fluorapatite, constituant essentiel du minerai, peut être attaquée par l'un quelconque des réactifs actuellement utilisés (acides nitrique, phosphorique) ; le jus d'attaque est ensuite ammonisé en deux étapes de façon à provoquer une précipitation sélective, de fluorure de calcium d'abord, de phosphate bicalcique ensuite.

- Dans un premier temps, la neutralisation par l'ammoniac du jus d'attaque jusqu'à un certain pH fait précipiter quantitativement le fluorure de calcium ; l'opération doit être menée lentement et de préférence à froid pour diminuer la solubilité du fluorure de calcium et limiter sa réactivité. Le précipité est alors séparé par ultracentrifugation en raison de sa finesse, pour éviter ultérieurement la rétrogradation du phosphate bicalcique ; au laboratoire, la centrifugation est réalisée pendant 30 minutes à 10.000 t/mn. Le précipité peut éventuellement être floclé pour faciliter sa séparation ultérieure ; toutefois, le floclant ne doit, ni entraîner une variation de pH provoquant la précipitation de phosphate bicalcique, ni dévaloriser par la suite les qualités de l'engrais.

Les ions fluorures restant en solution, en quantité inférieure à 1 % de la teneur initiale, se recombinent pour donner une fluorapatite non stoechiométrique de formule $\text{Ca}_{9+x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2x}$ avec $x \ll 0,8$.

- Dans une deuxième étape, la neutralisation du jus d'ammonisation exempt de fluorure de calcium entraîne la précipitation du phosphate bicalcique, anhydre ou hydraté suivant la température d'ammonisation ; cette seconde opération est abondamment explicitée dans la littérature.

Cependant, le procédé présente des inconvénients compte tenu :

- de l'emploi de l'ultracentrifugation, méthode industrielle de séparation assez délicate.

- de la teneur variable du minerai : celui-ci contient en effet une quantité toujours appréciable de silice qu'il faut éliminer et une quantité plus ou moins importante d'aluminium et de fer (de l'ordre de 1 %) qui complexent les ions fluorures, le pourcentage de ceux-ci augmentant sensiblement dans les solutions de pH acide.

Ce procédé présente par contre l'avantage de ne nécessiter aucun apport d'énergie important, par opposition aux méthodes de calcination à hautes températures, et de permettre la récupération presque totale de l'élément fluor sous forme de fluorure de calcium, la séparation du fluor par volatilisation à l'état de fluorure de silicium n'étant pas quantitative (60 %).

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux consultés.

- PASCAL P., Nouveau traité de Chimie Minérale, MASSON, 1958, Tome IV, XVI.
- WAGGEMAN W.H., Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers, 1952, (2e Ed.).
- VAN WAZER J.R., Phosphores and its compounds, Interscience published, Inc. N.Y., 1958.
- SAUCHELLI, The chemistry and Technology of fertilizers, 1960, n° 148.

- 1 - FOX et HILL, j. ag. Food Chem., 7, 1959, p. 478.
- 2 - HYDE et HEIDE, Brevet n° 27.722/46, Patent specification 626-622.
- 3 - CARNOT, Ann. mines, 9, 1893, p. 155.
- 4 - DELABRE, Thèse Lille, 1941.
- 5 - WALLAYES, Thèse Paris, Juin 1961.
- 6 - WALLAYES, CHAUDRON, Ann. Chim., 7, 1952, p. 808.
- 7 - FARR, TARBUTTON, Journal of the Phys. Chem., 66, 1962, p. 318.
- 8 - MONTEL, Thèse Paris, oct. 1956.
- 9 - BOOTH et COATES, Journal of the Chem. Soc., 4, 1961, p. 4914.
- 10 - KURMIES, Phosphorsaure, 13, 1953, p. 57.
- 11 - NARAY, SZABO, Z. Kristallogr., 75, 1930, p. 323.
- 12 - BEEVERS, Mc INTYRE, Mineralog. Mag., 27, 1946, p. 254.
- 13 - BRADDIEL et BERRY, Spectrochim acta, 22, 1966, p. 1407.
- 14 - BHATNAGAR, Experimenta, 23, 1967, p. 10.
- 15 - STUTMAN, POSNER, Trans. N.Y., Acad. Sci., 27, 1965, p. 669.
- 16 - LERCH, Colloque intern. sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, 16, 2 mai 1967, p. 1705.
- 17 - SANFOURCHE, C.R., 220, 1945, p. 784.
- 18 - HOUSTON, HIGNETT et DUNRE, Ind. Eng. Chem., 43, 1951, p. 2413.
- 19 - STRIPLIN, Mc KNIGHT, HIGNETT, Ind. Eng. Chem., 44, 1952, p. 236.
- 20 - NIELSON et YATES, J. Agr. Food. Chem., 1, 1953, p. 672.

- 21 - BROSHEER et LENFESTY, J. Agr. Food. Chem., 6, 1958, p. 827.
- 22 - ANDRES, Chimie et industrie, 78, 1955, p. 531.
- 23 - IRAGNE et BERQUIN, C.R., juin 1952.
- 24 - ROGEZ et TRIDOT, Industrie Chimique, avril mai 1963.
- 25 - ROGEZ, Thèse Lille, juin 1961.
- 26 - DAVID, Analyst, 85, 1960, p. 495.
- 27 - Etude comparative du dosage de P_2O_5 , Ed. Jouve, 1960.
- 28 - GEE, Anal. Chem., 25, 1953, p. 1320.
- 29 - WILLARD et WINTER, Ind. Eng. Anal., 5, 1933, p. 7.
- 30 - REYNOLDS et HILL, Ind. Eng. Anal., 11, 1939, p. 21.
- 31 - WILLARD et HORTON, Ind. Eng. Anal., 22, 1950, p. 1190.
- 32 - DODGEN et ROLLEFSON, J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, p. 260.
- 33 - GUNTZ et IRENE, Chimie Anal., 39, 1958, p. 39.
- 34 - ADANIS et KOPPE, Anal. Chem., 28, 1956, p. 116.
- 35 - LOTHE, Anal. Chem., 28, 1956, p. 949.
- 36 - FRANT et ROSS, Science, 154, 1956, p. 1553.
- 37 - LINGANE, Anal. Chem., 39, 1967, p. 881 et 40, 1968, p. 935.
- 38 - DURST et TAYLOR, Anal. Chem., 39, 1967, p. 1483.
- 39 - SRINISAVAN et RECHNITZ, Anal. Chem., 40, 1968, p. 1818 et 509.
- 40 - KEENEN, Ind. Eng. Chem., 24, 1932, p. 44.
- 41 - WHITEL, HARESTY et ROSS, Ind. Eng. Chem., 27, 1955, p. 562.
- 42 - SANFOURCHE, J. HENRY, Bull. Soc. Chim., 4, 53, 1933, p. 1215.
- 43 - LERCH, Chimia, 20, 1966, p. 430.
- 44 - WINAND, Bull. Soc. Chim. Belge, 71, 1962, p. 142.
- 45 - MELON et DELLAMAGNE, Bull. Soc. Chim. Belge, 38, 1946, p. 55.

