

Sur les modifications subies par quelques phosphates acides
à la suite d'une compression ou d'une déformation
mécanique,

PAR M. W. SPRING.

J'ai montré, il y a déjà longtemps, que la compression provoque la combinaison de certains corps, tandis qu'elle cause, au contraire, la décomposition d'autres.

Suivant la règle générale qui s'est dégagée de mes expériences sur ce sujet, la combinaison a lieu lorsque le volume spécifique du corps composé résultant est plus petit que la somme des volumes de ses composants. C'est le cas le plus fréquent; il se trouve facilement démontré, surtout par la formation de plusieurs sulfures: de ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de magnésium, etc, etc. La compression agit alors dans le sens de l'acte chimique, de même que lorsqu'elle s'exerce sur un gaz en dessous de la température critique, elle agit dans le sens de la liquéfaction et favorise ou détermine celle-ci.

Dans le cas où le volume du corps composé est plus grand que la somme des volumes de ses composants, il y a décomposition. La preuve en a été fournie, surtout, par la décomposition de l'acétate double de calcium et de cuivre ¹⁾ ainsi que par la décomposition du sulfure d'arsenic hydraté ²⁾.

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3me série, t. XII p. 409; 1887.

²⁾ Ibid. t. XXIV, p. 21; 1892.

Des recherches plus récentes ont montré que ces phénomènes chimiques ne sont pas aussi simples qu'ils le paraissent d'abord et qu'ils sont dominés par une action mécanique dont la puissance est telle que la direction, ou le sens, de la réaction peut être complètement renversé. En effet, si la compression de la matière solide a lieu de manière à permettre à celle-ci de s'écouler ou de fluer par un orifice, on constate que les molécules prennent la formation correspondant à l'état liquide et que c'est à cette condition seulement que l'écoulement du solide a lieu. La preuve en est donnée par le fait étrange et à coup sûr paradoxal, de l'augmentation de volume subie par les solides quand ceux-ci sont soumis à une compression hydrostatique telle qu'ils se trouvent alors déformés. J'ai constaté ce phénomène déjà en 1883 ¹⁾. Il a été confirmé et largement généralisé par G. KAHLBAUM ²⁾, que la mort a enlevé trop tôt à ses amis et à ses travaux. Plus récemment, j'ai fait voir ³⁾ que la raison de cette dilatation paradoxale se trouvait vraiment dans un changement de l'état moléculaire des corps, car si l'on plonge dans une électrolyte deux tiges de même métal, mais dont l'une a été dilatée par la compression, et qu'on les relie par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on constate un courant permanent allant du métal dilaté vers l'autre. Dans le cas du bismuth, qui se contracte, au contraire, quand il se liquéfie, le sens du courant est renversé, ce qui démontre la question.

Comme conséquence de ces faits, on pouvait s'attendre à voir se produire de véritables réactions chimiques dans les corps composés, convenablement choisis, lorsqu'on les soumettrait, de même, à une déformation mécanique.

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3ème serie. t. VI. 1883.

²⁾ Abhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Basel. Band XV. p. 21. 1901.

³⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des Sciences) p. 1066; 1901.

L'expérience a confirmé cette prévision. J'ai constaté que le sulfate acide lithium se décompose quand on le fait fluier mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction inverse devrait se produire d'après les relations de densité des corps: le volume moléculaire de $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ étant plus grand que celui de 2LiHSO_4 (102.3 contre 98.1)¹⁾. J'ai pu constater, de même, la décomposition de quelques sulfates acides hydratés de sodium.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait la peine, je crois, d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de métamorphisme observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas regarder la composition des corps solides comme immuable, pas plus que nous ne pouvons prendre la rigidité, ou la forme, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium. On verra qu'elles confirment le fait qui vient d'être rappelé. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, de celle de la rétrogradation des phosphates acides, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être n'être pas sans quelqu'intérêt pour les applications de la chimie.

I. PHOSPHATE PRIMAIRE DE CALCIUM.

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide phosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont

¹⁾ Ce Recueil, t. XXIII p. 187; 1904.

été lavés à l'éther additionné d'un peu d'alcool absolu¹⁾, pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte, une poudre cristalline blanche non déliquescente. Je mentionne ce fait parceque l'on ne paraît par encore d'accord sur l'hygroscopicité de ce sel²⁾. Les cristaux avaient exactement la composition: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$. Ils étaient complètement solubles dans l'eau.

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, frettées à refus et serrées dans un étai. La pression a été donnée lentement à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'étai, de près de un millimètre et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie fluée du sel et la partie non fluée, ont été recueillies, chacune à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre. Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie qui avait flué a laissé un résidu insoluble de 0.27% et la poudre de l'autre a laissé un résidu insoluble de 5.75%. Il résulte donc de là que la partie du sel qui a flué, a subi une altération de $5.75 : 0.27 = 21.3$ fois plus forte que l'autre.

Dans une autre expérience faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate Ca HPO_4 les résultats ont été les mêmes au point de vue qualitatif, mais non au point de vue quantitatif: la proportion de matière insoluble dans la partie non

¹⁾ En opérant le lavage à l'aide d'alcool, comme l'a recommandé STOKLASA, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant complètement dans l'eau.

²⁾ Voir DAMMER, Lehrbuch der anorg. Chemie. t II. p. 320.

L'expérience a confirmé cette prévision. J'ai constaté que le sulfate acide lithium se décompose quand on le fait fluier mécaniquement, en acide sulfurique qui s'écoule et en sel neutre, alors que, cependant, la réaction inverse devrait se produire d'après les relations de densité des corps: le volume moléculaire de $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ étant plus grand que celui de 2LiHSO_4 (102.3 contre 98.1)¹⁾. J'ai pu constater, de même, la décomposition de quelques sulfates acides hydratés de sodium.

J'ai tenu à vérifier si ces résultats ont le caractère d'un fait général. La question valait la peine, je crois, d'être poursuivie, car elle comprend l'explication de plus d'un cas de métamorphisme observé dans les roches et resté obscur jusqu'à présent; elle nous dit, en somme, que nous ne pouvons pas regarder la composition des corps solides comme immuable, pas plus que nous ne pouvons prendre la rigidité, ou la forme, comme définition de l'état solide.

Les recherches actuelles ont porté sur les phosphates primaires de calcium, de sodium et de lithium. On verra qu'elles confirment le fait qui vient d'être rappelé. Elles apportent aussi une légère contribution à la solution d'une question plus spéciale, de celle de la rétrogradation des phosphates acides, si souvent agitée dans la fabrication des produits destinés à l'agriculture et encore sans solution satisfaisante aujourd'hui. A ce titre, elles peuvent peut-être n'être pas sans quelque intérêt pour les applications de la chimie.

I. PHOSPHATE PRIMAIRE DE CALCIUM.

Ce sel a été préparé en dissolvant de la chaux pure dans la quantité nécessaire d'acide phosphorique. La solution a été évaporée dans le vide sec et les cristaux obtenus ont

¹⁾ Ce Recueil, t. XXIII p. 187; 1904.

été lavés à l'éther additionné d'un peu d'alcool absolu¹⁾, pour les débarrasser complètement de l'acide phosphorique libre qui pouvait les souiller. On a obtenu de la sorte, une poudre cristalline blanche non déliquescence. Je mentionne ce fait parce que l'on ne paraît par encore d'accord sur l'hygroscopicité de ce sel²⁾. Les cristaux avaient exactement la composition: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$. Ils étaient complètement solubles dans l'eau.

Ils ont été soumis à la compression dans un cylindre formé de deux moitiés s'appliquant l'une sur l'autre suivant un plan axial, frettées à refus et serrées dans un étai. La pression a été donnée lentement à l'aide d'une vis. Elle a été poussée jusqu'à la limite de résistance du piston d'acier employé et elle a été telle, alors, que la matière comprimée a écarté les deux parties du cylindre, malgré les frettes et le serrage de l'étai, de près de un millimètre et qu'elle a flué, en partie, dans les fentes ainsi formées. La partie fluée du sel et la partie non fluée, ont été recueillies, chacune à part. Elles n'étaient plus complètement solubles dans l'eau, ni l'une ni l'autre. Après les avoir finement pulvérisées, on les a traitées par de l'eau froide. La poudre provenant de la partie qui avait flué a laissé un résidu insoluble de 0.27% et la poudre de l'autre a laissé un résidu insoluble de 5.75%. Il résulte donc de là que la partie du sel qui a flué, a subi une altération de $5.75 : 0.27 = 21.3$ fois plus forte que l'autre.

Dans une autre expérience faite avec du phosphate acide préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphate Ca HPO_4 les résultats ont été les mêmes au point de vue qualitatif, mais non au point de vue quantitatif: la proportion de matière insoluble dans la partie non

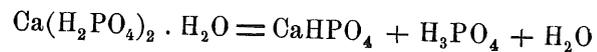
¹⁾ En opérant le lavage à l'aide d'alcool, comme l'a recommandé STOKLASA, je ne suis pas parvenu à obtenir un produit se dissolvant complètement dans l'eau.

²⁾ Voir DAMMER, Lehrbuch der anorg. Chemie. t II. p. 320.

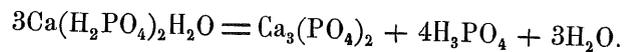
fluée n'a plus été que le quart de celle de la partie fluée.

La cause de l'insolubilité partielle et différente des parties fluées et non fluées se trouve dans la mise en liberté d'acide phosphorique et d'eau ainsi que dans l'inégale répartition de ces substances entre les parties; on s'en est assuré facilement en lavant le produit obtenu, avant sa pulvérisation, à l'aide d'éther; celui-ci a entraîné de l'acide phosphorique qui a été caractérisé par les moyens ordinaires.

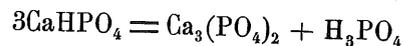
L'acte chimique produit par la déformation mécanique peut s'exprimer comme il suit:



ou bien ainsi:



En analysant le résidu insoluble on pourrait faire cesser l'indétermination du problème, mais cette analyse est difficile, sinon impossible, à exécuter par suite de la faible proportion de résidu insoluble laissé par la partie de sel qui n'a pas flué (0,27%, voir plus haut). On peut se tirer d'embarras d'une manière plus commode. En effet, si le phosphate de calcium CaHPO_4 résiste à la déformation mécanique, il est clair qu'il représente alors le terminus de la réaction précédente et nous devons adopter la première des deux équations. Si, au contraire, le sel CaHPO_4 se décompose et rétrograde vers $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ suivant:



on devra regarder la seconde équation comme exprimant complètement la réaction.

On a, en conséquence, préparé du phosphate de calcium secondaire pur, par précipitation. Le produit obtenu répondait à la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate primaire, ce sel a abandonné un peu d'eau. Celle-ci ne renfermait pas trace décelable d'acide phosphorique; par conséquent la compression a détaché seulement une partie de l'eau du sel sans libérer

de l'acide phosphorique. La conclusion s'impose: le sel $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ne rétrograde pas par la pression.

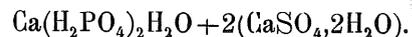
La quantité d'eau dégagée pendant la compression de ce sel est, toutefois, assez grande. En effet, avant la compression on obtenait 29,37% d'eau; en calcinant 100 parties de sel, après la compression, on n'a plus trouvé que 23,79 et une autre fois 23,52% d'eau; la différence est donc 5,58 à 5,85%. Si on rapporte cette différence au poids de l'eau contenue dans le sel, on obtient 19.— à 19,91% soit donc près du cinquième de la quantité totale.

La composition du phosphate après la compression se rapproche donc beaucoup de la formule $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui accuse 20,93% d'eau. C'est vers cette composition que s'achemine d'ailleurs le $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ quand on l'abandonne dans le vide sec. Après quelques jours on n'a plus trouvé que 22,70% d'eau, soit bien près de 20,93.

On doit donc regarder les trois molécules d'eau du $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comme retenues par des forces inégales. L'une d'elles rompt son attache avant les deux autres quand une même force, mécanique ou physique, exerce sur elle une action suffisante.

Ces résultats montrent bien que la déformation mécanique d'un corps solide peut donner lieu à une décomposition quand l'un des produits de la décomposition est en état de prendre une formation moléculaire en rapport avec l'état liquide et s'éliminer, au moins partiellement, avec la matière qui flue; mais ces résultats ne contribuent pas directement à l'explication du phénomène de la rétrogradation observé dans l'industrie des phosphates calciques. Jamais, en effet, on n'a à compter, dans les fabriques, avec des pressions de l'ordre de celles qui ont été mises en jeu ici. En outre, le phosphate acide de calcium de l'industrie n'est jamais pur; il se trouve toujours mêlé de matières parmi lesquelles se trouve, le plus souvent, sinon toujours, le sulfate de calcium. Si l'on fait abstraction des matières

qui se rencontrent accidentellement, on doit assigner la formule suivante au superphosphate industriel en égard à sa formation à l'aide d'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique:



Il est donc intéressant de vérifier si la présence du sulfate calcique exerce une influence sur la rétrogradation par la déformation mécanique.

A cette fin, on a mêlé intimement du phosphate acide de calcium, complètement soluble dans l'eau, avec du sulfate de calcium récemment précipité. Pour répondre aux conditions moléculaires données plus haut, il faut pour 1, en poids, de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, 1.365 de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le mélange a été opéré en broyant finement les deux substances dans un mortier d'agate. Dans cette opération on exerce, naturellement, une certaine pression sur la matière et il convient de s'assurer si celle-ci est en état de produire un effet, c'est-à-dire de provoquer la rétrogradation du phosphate acide.

Voici les données de l'analyse qui a été exécutée à cette fin:

Prise d'essai: 2gr.1615. Cette quantité contient x de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ et 1.365x de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; on a donc la relation $x + 1.365x = 2.1615$; d'où l'on déduit $x = 0.9140$.

La prise d'essai a été épuisée par de l'eau froide. Il est évident que dans le cas où la rétrogradation aurait été nulle, l'eau aurait dissout les 0.9140 de phosphate calcique et se serait chargée, par conséquent, d'une quantité d'acide phosphorique à laquelle correspond 0.8051 de pyrophosphate de magnésium, comme il est facile de le calculer. Or, au lieu de 0.8051 on n'a obtenu que 0.4364 de pyrophosphate de magnésium. Une partie notable du phosphate soluble est donc devenue insoluble. La mesure exacte de cette rétro-

gradation est donnée par la différence $0.8051 - 0.4364 = 0.3687$ et la proportion pour cent, pour:

$$\frac{0.3687 \times 100}{0.8051} = 45.2;$$

en un mot, pendant le broyage du mélange dans le mortier d'agate 45.2% du phosphate soluble disponible sont devenus insolubles dans l'eau.

Voyons maintenant quelle est l'action exercée par une compression sur ce mélange.

L'opération a été conduite comme il a été dit plus haut: la pression a été poussée aussi loin que possible.

Voici, pour ce cas, les données de l'analyse du produit formé:

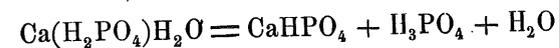
Prise d'essai: 2.0420, correspondant à 0.8806 de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Epuisée par l'eau froide, cette prise a fourni 0.3612 de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ au lieu des 0.7756 correspondant au poids de la prise. La rétrogradation a donc été de $0.7756 - 0.3612 = 0.4144$ et la proportion pour cent s'exprime par:

$$\frac{0.4144 \times 100}{0.7756} = 53.4;$$

elle a donc été poussée plus loin.

Dans une opération de contrôle on a trouvé de même 52.8%, résultat qui concorde d'une manière très satisfaisante avec le précédent, eu égard aux conditions de ces expériences.

Si l'on admet, pour la raison énoncée dans un paragraphe précédent, que la rétrogradation conduit au phosphate secondaire de calcium, selon:



on peut calculer que la partie insoluble dans l'eau (CaHPO_4) vaut, moléculairement, 136, alors que $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ valent 116 et qu'ensuite une rétrogradation complète insolubilise $\frac{136 \times 100}{136 + 116} = 53.9\%$ du phosphate primitif.

L'accord étonnant entre ce nombre et ceux qu'a fournis l'analyse des produits comprimés, peut donner à penser que aiment la rétrogradation a lieu suivant l'équation chimique précédente, et même qu'elle est complète. Pourtant cette conclusion est erronée.

En effet, si elle était exacte, il y aurait de l'acide phosphorique libéré pendant la rétrogradation, et celui-ci devrait réagir avec le sulfate de calcium pour mettre en liberté de l'acide sulfurique jusqu'à production d'un équilibre chimique.

Il y a donc lieu de s'assurer de la présence de l'acide sulfurique libre dans le produit formé pour être fixé.

A cette fin, la solution obtenue en traitant le produit comprimé par de l'eau froide, solution qui doit donc renfermer du phosphate acide de calcium, du sulfate de calcium et, éventuellement, de l'acide sulfurique libre, a été traitée par de l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de calcium. Dans le liquide filtré, limpide, il n'a pas été possible de déceler de l'acide sulfurique, non seulement pas en quantité en rapport avec les données de plus haut, mais pas même en trace. La raison de la rétrogradation paraît donc se dérober ici comme elle s'est dérobée dans les recherches de chimie appliquée.

Un fait, toutefois, est établi; c'est que l'addition du sulfate de calcium a facilité la rétrogradation d'une manière énorme. La cause de la rétrogradation doit donc être cherchée, de toute nécessité, dans la présence de ce sulfate de calcium.

Une question qui se pose tout naturellement alors, est celle de savoir si le phosphate acide de calcium et le sulfate de calcium ne donnent pas, dans les conditions réalisées, une solution solide, sorte de combinaison moléculaire, instable peut-être, mais néanmoins assez forte pour résister à l'action désagrégante de l'eau? Il n'est pas difficile de répondre à cette question. En effet, si la combinaison présumée se produit vraiment, elle ne doit pas nécessairement retenir les cinq molécules d'eau que contient le

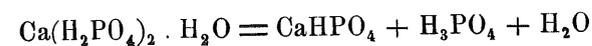
mélange $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, et s'il en est ainsi, l'élimination de l'eau pendant la mélange pourrait être un signe de réaction. En tout état de cause, il est intéressant de s'assurer du fait.

A cette fin, j'ai préparé de nouveau le mélange: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ en broyant intimement les constituants; puis j'ai vérifié, par pesées successives, la perte d'eau qu'il éprouvait dans une atmosphère sèche, jusqu'à constance de poids.

Comme contrôle, on a mis de même en observation du $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en poids égaux respectivement à ceux qui composaient le mélange, mais dans des exsiccateurs différents.

Après neuf jours, le poids du mélange a cessé de diminuer. Il avait perdu alors 0.2608 d'eau sur un poids primitif de 2.1663, soit donc 12.03%. Le phosphate acide de calcium n'avait rien perdu pendant le même temps, et le sulfate de calcium 0.0007 seulement, sur un poids primitif de 0.5591, soit donc 0.12%.

Le résultat est frappant: les constituants du mélange gardent leur eau, ou à peu près, quand ils sont séparés, mais ils en perdent plus de la moitié quand ils sont mêlés, car la proportion d'eau volatilisable contenue dans le mélange est 20.35%. Il est possible que si le mélange avait été fait à la presse au lieu d'avoir été exécuté à la main, le résultat eût été plus marqué encore. Quoiqu'il en soit, il est suffisamment net pour nous obliger à ne pas chercher la cause de la rétrogradation dans une double décomposition des constituants du mélange, mais bien dans le fait d'une combinaison moléculaire de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ avec CaSO_4 , combinaison qui est insoluble dans l'eau et dont la formation est accompagnée d'une élimination d'eau. L'accord qui s'est montré plus haut entre le degré de rétrogradation dû à la pression et celui qui résulte de la relation:



est un accord fortuit, comme il s'en produit parfois pour l'égarément des spéculateurs. La limite de 53.4% à laquelle on est arrivé dans la rétrogradation par compression, signifie seulement que, malgré l'énergie de la pression, les réactions entre les corps solides sont loin d'être quantitatives.

Il est probable que cette combinaison moléculaire de phosphate acide et de sulfate de calcium n'est qu'un cas particulier d'un fait général.

En effet, si au lieu de sulfate de calcium, on mêle au phosphate acide de calcium, un autre sulfate, par exemple le sulfate de sodium, la réaction s'achève en quelques instants. En broyant ensemble le mélange bien sec de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, il se forme bientôt une pâte qui devient de plus en plus fluide à mesure que le broyage continue. Ceci montre donc que la rétrogradation peut être provoquée aussi par un sulfate soluble, du moins jusqu'à un certain point et pour autant qu'il n'intervienne pas d'autre eau que l'eau de cristallisation des sels employés.

Un fait doit être invoqué aussi à l'appui de la combinaison moléculaire du phosphate acide de calcium et du sulfate de sodium, c'est que la pâte molle formée comme il vient d'être dit, ne fait pas prise à la longue bien que restant au contact de son liquide. L'eau ne reprend donc pas son rôle d'eau de cristallisation, comme elle le fait quand elle mouille des sels déshydratés par la chaleur. La quantité d'eau libérée pendant cette réaction et qui s'évapore à l'air libre, est de 23.25% du poids primitif du mélange. La quantité d'eau théoriquement possible est de 40.45%.

Il est bien entendu qu'on ne peut regarder comme achevée par ces quelques essais, l'étude de ces combinaisons moléculaires. J'espère pouvoir bientôt combler les lacunes de ce travail.

2. PHOSPHATE PRIMAIRE DE SODIUM.

Je passe, à présent, aux essais que j'ai faits à l'aide du phosphate primaire de sodium $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le sel a été préparé en traitant le phosphate secondaire par l'acide phosphorique. Il a cristallisé par évaporation de sa solution dans un exsiccateur et les cristaux ont été lavés à l'alcool. Il a donné par fusion au rouge, 26.09% d'eau au lieu de 26.08 que demande la formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Comprimé dans les mêmes conditions que le phosphate acide de calcium, il a flué, en partie, dans les fentes du compresseur. La partie fluée a donné 26.14% d'eau, tandis que la partie non fluée en a donné 25.32.

La déformation mécanique de la matière a donc été accompagnée, ici aussi, d'une modification de la composition. La partie liquifiable est devenue plus abondante dans la partie qui a flué. La quantité d'eau dégagée n'a cependant pas été telle qu'on eût pu en recueillir, le sel a gardé l'aspect d'un corps sec. La question de savoir s'il s'est libéré de l'acide phosphorique n'a donc pu être résolue.

J'ai vérifié ensuite si le phosphate primaire de sodium se combine avec le sulfate de sodium, à sec.

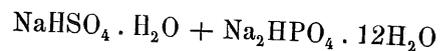
Le mélange fait suivant le formule $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a été broyé, d'abord, dans un mortier d'agate. On constate déjà un commencement de réaction parce que la poudre acquiert un tendance à s'agglutiner. Je l'ai introduite alors dans le compresseur: elle a flué tout entière, sous l'action de la pression, dans les fentes de l'appareil, au point qu'il n'est plus rien resté sous le piston. La partie fluée était manifestement humide.

La matière ne s'étant pas partagée en une partie non fluée et une partie fluée, il n'a pas été possible de déterminer le changement de composition intervenu. J'ai alors recommencé l'opération en ne comprimant plus si fort. Cette fois une partie de la matière est restée dans le

cylindre. Elle renfermait 40.08 % d'eau, tandis que la partie qui avait flué en contenait 41.44. La différence $41.44 - 40.08 = 1.36$ donne la mesure de la modification de composition subie par le mélange, même sous la pression réduite.

Malgré ce que cette expérience a d'imparfait, on voit cependant qu'on se trouve en présence d'un résultat positif.

Si au lieu de mêler du phosphate primaire de sodium avec du sulfate neutre, on mêle du sulfate acide de sodium avec du phosphate secondaire suivant



il suffit de broyer le mélange dans le mortier pour le voir se résoudre en une bouillie claire. Celle-ci ne fait pas prise par la suite. Abandonnée à elle-même, elle se divise en deux couches: l'inférieure est une masse microcristalline blanche et la supérieure est une solution limpide saturée du sel déposé. Cette réaction parle aussi en faveur d'une combinaison du phosphate et du sulfate de sodium.

III. PHOSPHATE PRIMAIRE DE LITHIUM.

Le phosphate primaire de lithium (LiH_2PO_4), obtenu en fondant le phosphate neutre avec le poids nécessaire d'acide phosphorique, a été soumis à la plus forte pression possible.

Ce sel contenait 17.97 % d'eau au lieu de 17.30 que veut la théorie: il contenait donc 0.67 % d'humidité.

Les fentes du compresseur se sont remplies de liquide et de sel flué, tandis que dans le cylindre est resté un bloc blanc bien agglutiné.

Le liquide écoulé avait une forte réaction acide. Son apparition démontre que le sel acide s'est modifié de composition pendant la compression. Cette modification est corroborée, de plus, d'une façon certaine, parce que le bloc resté dans le cylindre n'était plus exclusivement

du phosphate acide. Traité par de l'eau après avoir été finement broyé, il ne s'est pas dissous complètement, mais il a laissé un résidu insoluble de phosphate neutre Li_3PO_4 , bien caractérisé. Le sel acide a donc subi une transformation partielle suivant: $3 \text{LiH}_2\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$; c'est-à-dire qu'il y a eu rétrogradation du phosphate acide.

Le résidu insoluble Li_3PO_4 n'a pas été pesé par suite d'un accident. Le degré de la rétrogradation intervenu reste donc indéterminé; toutefois, on peut estimer qu'il a atteint quelques centièmes de la masse totale.

J'ai essayé de vérifier, ensuite, si le phosphate acide de lithium entre en combinaison moléculaire avec le sulfate, mais l'essai est resté incertain par suite de cette circonstance que la combinaison $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$, si tant est qu'elle existe, est soluble dans l'eau comme ses constituants. D'autre part on ne peut pas ici se renseigner sur la réalité de la réaction par l'élimination d'eau, le sulfate phosphate acide étant anhydre.

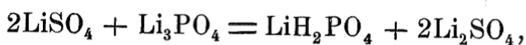
En suivant la voie inverse, c'est-à-dire en mêlant le sulfate acide avec le phosphate neutre de lithium sec suivant la formule $2\text{LiHSO}_4 + \text{Li}_3\text{PO}_4$, on obtient un résultat bien caractérisé. Il suffit de broyer le mélange dans un mortier pour que la poudre devienne complètement soluble dans l'eau en quelques instants, ce qui démontre le passage de Li_3PO_4 à l'état de Li_2HPO_4 ou de LiH_2PO_4 .

Toutefois, il y a lieu de tenir compte de ce fait que le sulfate acide de lithium donne déjà facilement lieu, au sein de l'eau, à la réaction réversible:



et que l'acide sulfurique, alors formé, peut réagir, à son tour, avec le phosphate trilitique et le dissoudre. Pour élucider ce point, j'ai fait une solution d'acide sulfurique ayant le même titre que celle qui devait résulter de la décomposition de LiHSO_4 dans la quantité d'eau employée, soit une solution à 3% environ et j'ai traité, ensuite, un poids de

phosphate trilitique égal aussi à celui mis en oeuvre dans la réaction précédente, par cette solution d'acide sulfurique. La solution a réagi si lentement avec le phosphate trilitique, qu'après un quart d'heure un tiers du phosphate, à peine, était dissous; on peut donc regarder comme vrai que pendant le broyage des sels secs il se passe la réaction:



les corps du second membre formant probablement une combinaison moléculaire soluble dans l'eau.

CONCLUSIONS.

Il résulte de ces recherches que: 1°. la déformation mécanique des phosphates primaires entraîne leur décomposition. Celle-ci commence par l'élimination de l'eau d'hydratation et se termine par la libération d'une certaine quantité d'acide phosphorique; à ce titre on peut dire que la déformation mécanique facilite la rétrogradation de certains phosphates. La décomposition paraît d'autant plus profonde que les corps liquides en résultant, ou, plus généralement, que les corps dont les molécules prennent sous l'action de la pression une formation correspondant à l'état liquide, peuvent s'éliminer plus complètement. Le succès ou l'insuccès de la réaction se trouve donc directement en relation avec les conditions mécaniques dans lesquelles la matière est placée, plutôt qu'avec les conditions chimiques.

2°. Les phosphates primaires de calcium ou de sodium, probablement aussi celui de lithium, forment des combinaisons moléculaires avec leurs sulfates respectifs. Dans le cas des composés calciques, cette combinaison moléculaire paraît insoluble dans l'eau et sa formation peut contribuer à la rétrogradation des phosphates acides.

Liège, Février 1907.

Institut de Chimie Générale.