

LA FIXATION DE CHAUX PAR LE PHOSPHATE TRICALCIQUE EN MILIEU AQUEUX

par

CLAUDINE FABRY

Institut de Thérapeutique Expérimentale de l'Université de Liège (Belgique)

On sait depuis longtemps que la neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux ne donne du phosphate tricalcique hydraté de rapport Ca/P théorique (1.94) que si l'on se trouve dans des conditions expérimentales bien définies^{1,2}. Même en respectant les proportions stoechiométriques, il arrive fréquemment que l'on obtienne des phosphates de calcium plus alcalins; si l'on emploie un excès de chaux, le Ca/P des précipités augmente, jusqu'aux environs de 2.14 pour certains auteurs^{3,4}, jusqu'à 2.26 pour d'autres⁵, et pourrait même atteindre la valeur de 2.79⁶.

Les phosphates de calcium alcalins s'apparentent, par leur constitution chimique, aux sels minéraux des os (Ca/P environ 2.26) et aux apatites naturelles (Ca/P environ 2.14), constitués essentiellement de phosphate calcique neutre auquel "s'ajoutent" différents composés (hydroxyde, carbonate, chlorure ou fluorure de calcium; eau). Ces trois groupes de substances présentent cependant, tant dans leur comportement chimique que dans leurs propriétés physiques, des différences importantes qu'il semble logique d'attribuer, au moins en partie, à des modes différents de liaison entre le phosphate et les autres constituants. Ce travail a pour but de déterminer dans quelle proportion et suivant quel mécanisme le phosphate tricalcique de Ca/P 1.94 peut fixer de l'hydroxyde calcique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Détermination de la quantité maximum de chaux fixée par le phosphate tricalcique

Conditions expérimentales

Le phosphate tricalcique hydraté (a) est préparé en neutralisant une solution très diluée d'acide phosphorique par une solution de chaux⁷. Il est séché à température ordinaire dans un exsiccateur à H_2SO_4 . Son Ca/P est de 1.94; après calcination à 900°C, son spectre aux rayons X est celui du phosphate β . L'indice de réfraction à température ordinaire, 105°C et 900°C est respectivement 1.581, 1.610, 1.625. La teneur en eau est de 30% à température ordinaire et de 5% à 105°. Il ne contient qu'une quantité négligeable de carbonate (0.23% de CO_3).

On ajoute à 50 mg de phosphate séché à température ordinaire (soit 35 mg de produit sec), 250 ml de chaux saturée fraîchement préparée (moyenne: environ 41 mM de $Ca(OH)_2$ par litre); après avoir fait le vide au-dessus de la solution, puis laissé rentrer de l'air privé de CO_2 , le mélange est secoué mécaniquement pendant des temps variables. On centrifuge en tube bouché et on lave par de l'eau distillée sans CO_2 jusqu'à neutralité de l'eau de lavage. Le produit est séché à l'étuve à 105°C et son Ca/P est déterminé. On dose également le phosphore dans la phase liquide après contact avec le phosphate.

Dans une autre série d'expériences, le temps est maintenu constant (24 h) et l'on fait varier la concentration initiale de la solution de chaux.

Bibliographie p. 406.

Fixation à temps variable

La durée de contact du phosphate α et de la chaux saturée varie de 15 minutes à 5 jours. Un contact de moins de 24 heures donne des Ca/P qui varient entre 1.97 et 2.26. Après 24 heures et plus, on obtient de façon constante un Ca/P de 2.26.

Après séparation du phosphate, la teneur en phosphore des solutions de chaux est toujours nulle.

Fixation à concentration variable de chaux

La concentration initiale de chaux varie de 0 à 41.6 mE/litre (saturation). La Fig. 1 rend compte des résultats obtenus. Le Ca/P aux fortes concentrations est toujours 2.26. Pour des solutions extrêmement diluées, de faibles quantités de phosphore passent en solution, ce qui explique que le Ca/P final soit plus petit que 1.94.

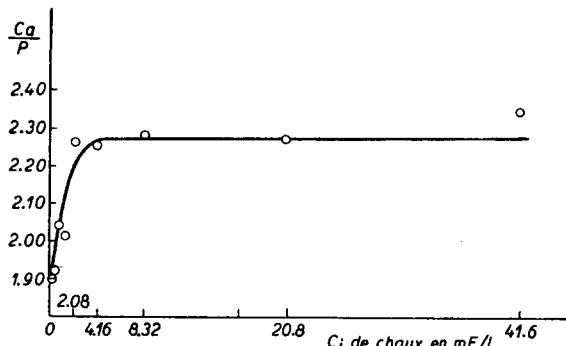


Fig. 1. Variation du rapport Ca/P en fonction de la concentration initiale de chaux. (50 mg de phosphate tricalcique neutre séché à température ordinaire, en suspension pendant 24 heures dans 250 cm³ de solution de chaux).

posé obtenu est donc $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$. Le calcium fixé ne passe pas en solution lors de lavages répétés.

Influence de la température sur la fixation de chaux par le phosphate tricalcique

Conditions expérimentales

Du phosphate préparé comme précédemment (140 mg de produit sec) est dispersé dans un litre d'une solution de chaux dont la concentration est de 1.85 à 2.00 mE/litre. Des mesures de conductivité permettent d'établir les variations de concentration en fonction du temps (Pont de mesure de conductibilité Philips). L'expérience est faite à 25°, 50° et 100° C. Des précautions sévères sont prises d'une part pour éviter la contamination par le CO₂, d'autre part pour écarter toute variation de volume par évaporation. A la fin de chaque expérience, les produits sont recueillis, lavés et soigneusement analysés.

La Fig. 2 rend compte des résultats.

Le Ca/P des produits obtenus, déterminé par analyse directe est de 2.26. La teneur en CO₂ est de 0.75% ; il n'y a donc qu'une faible contamination par le CO₂. Les eaux de lavage ne contenant pas de calcium, il est possible de calculer le Ca/P du produit final en se basant sur la teneur en calcium de la phase liquide ; *cette teneur est déterminée à la fois par acidimétrie et par dosage chimique du calcium*. La valeur 2.26 se trouve ainsi confirmée.

Sa vitesse augmentant avec la température, nous pouvons conclure que la *fixation du calcium par le phosphate tricalcique conduisant à l'obtention d'un composé bien défini de Ca/P 2.26, est un phénomène chimique*.

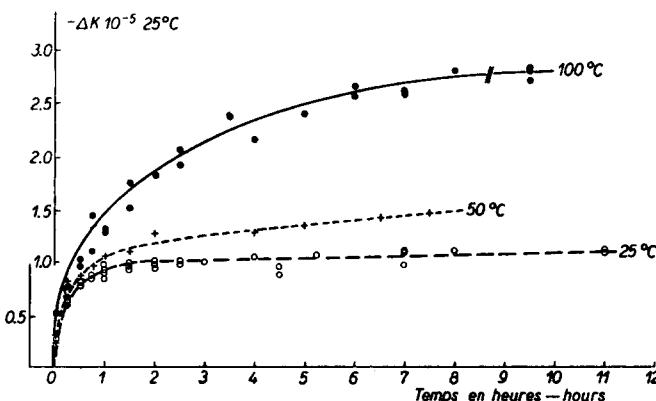


Fig. 2. Variation de la conductivité (ramenée à 25°C) en fonction du temps et à différentes températures. (suspension de 140 mg de phosphate tricalcique neutre dans 1 litre d'une solution de chaux de 1.85 à 2.00 mE/litre).

Un point reste à préciser.

A 100°C, la conductivité de la solution atteint des valeurs plus basses que ne le laisserait prévoir la détermination titrimétrique et chimique de la chaux dans la phase liquide et la valeur du Ca/P de la phase solide. De plus, cet écart est d'autant plus faible que la température est plus basse. La Fig. 3 montre comment le rapport: quantité apparemment utilisée (conductivité)/quantité réelle fixée (titrimétrie, dosage chimique), varie avec la température.

La seule explication possible nous semble être que le phosphate fixe, en plus des ions Ca^{++} , une certaine quantité d'ions OH^- , supérieure aux exigences stoechiométriques. Cette hypothèse est étayée par le fait que la calcination entraîne une perte de poids importante pour les produits préparés à 100°C: il s'agit vraisemblablement d'une élimination d'eau provenant de ces groupes OH^- . La fixation d'ions Ca^{++} et celle d'ions OH^- paraissent donc ne pas être parallèles et ne se font sans doute pas sur les mêmes points de la molécule. Elles ne sont pas influencées de la même manière par la température.

Nous nous proposons d'étudier ces phénomènes de façon plus approfondie.

Fixation de chaux sur du phosphate tricalcique naissant

Nos expériences précédentes ont toutes été réalisées sur du phosphate tricalcique ayant subi une dessiccation à la température ordinaire. Les phénomènes se compliquent lorsqu'on utilise du phosphate fraîchement précipité, non séparé de sa solution mère.

Dans une série d'Erlenmeyers, on neutralise par de la chaux fraîchement filtrée 4.6 g d'acide phosphorique étendus à 100 ml. La phénolphthaleine sert d'indicateur.

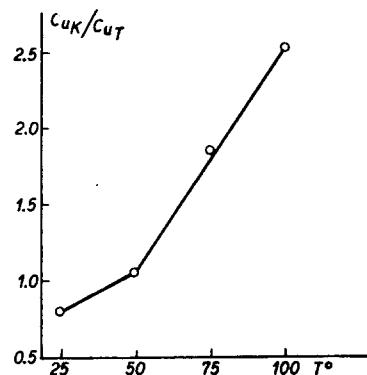


Fig. 3. Variation en fonction de la température du rapport: quantité apparemment utilisée de chaux (détermination par conductivité = Cu_K)/quantité réelle fixée (détermination par titrimétrie et par dosage chimique = Cu_T).

Immédiatement après la précipitation, on ajoute à chacune de ces préparations, 600 ml d'un mélange en proportions variables de chaux et d'eau distillée sans CO_2 , la concentration en chaux allant de la saturation au quart de la saturation. Après quelques minutes, on peut observer que la vitesse de sédimentation du précipité est d'autant plus grande que l'excès de chaux est plus important. Si l'on agite alors vigoureusement, le précipité devient colloïdal (peptisation) et ceci d'autant plus rapidement que la concentration en chaux est plus forte (de quelques minutes à plusieurs heures). L'action peptisante de la chaux sur le phosphate tricalcique a déjà été signalée par plusieurs auteurs (5,6). Parallèlement à cette peptisation, on observe une disparition progressive de la coloration rouge; ceci ne signifie pas que la concentration en chaux décroît, mais bien que la phénolphthaléine est adsorbée à la surface du précipité, car une nouvelle addition d'indicateur colore à nouveau la solution. De plus, on peut obtenir le même effet de peptisation par d'autres substances que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, par exemple, CaCl_2 . Ces solutions colloïdales sont instables et elles précipitent quand on les dilue fortement (5 à 10 fois), ou beaucoup plus facilement quand on les fait bouillir; l'ébullition fait d'ailleurs réapparaître la coloration rouge de la phénolphthaléine. Inversement, par refroidissement, la solution colloïdale se reforme.

Ces caractères (non spécificité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, influence de la dilution, influence de la température) permettent de conclure que la peptisation du phosphate tricalcique provoquée par l'addition d'un excès de chaux est un *phénomène d'adsorption physique*, au sens classique du terme.

Il nous reste à prouver que cette adsorption physique est postérieure à une première réaction qui conduit à l'obtention de notre composé chimiquement défini de Ca/P 2.26.

Si l'on recueille le précipité peptisé, celui-ci accuse évidemment un Ca/P très élevé, comme différents auteurs l'ont montré précédemment^{1,5,6}. Un lavage sur filtre à froid, même abondant, n'est jamais suffisant pour éliminer la totalité de la chaux retenue par adsorption physique. De plus, cette méthode n'est guère praticable car la chaux se carbure rapidement et le produit final contient une quantité appréciable de CaCO_3 qui fausse tous les résultats. En opérant à 100°C avec un excès de chaux raisonnable, il est possible d'éviter en grande partie la peptisation.

Un ml d' H_3PO_4 (1,436 g) dilué à 100 ml par de l'eau sans CO_2 , est neutralisé exactement par de la chaux saturée fraîchement filtrée (1,060 ml) dans un ballon muni d'une trappe à CO_2 . On porte alors à l'ébullition, puis l'on ajoute 750 ml de chaux saturée, suffisamment lentement pour maintenir la température aux environs de 100°C. On laisse bouillir 20 minutes, on abandonne quelques instants, on siphonne le liquide surnageant. On ajoute ensuite de l'eau bouillante; après quelques minutes d'ébullition, on laisse sédimenter, on siphonne à nouveau, et on recommence l'opération jusqu'à ce que l'eau de lavage soit à peu près neutre. On termine en filtrant rapidement sur filtre plissé et on lave encore par de l'eau bouillante.

L'expérience, répétée deux fois, nous a donné des produits de Ca/P de 2.31 et 2.28. Malgré nos précautions, la teneur en CO_2 est de 2.10% en moyenne.

Remarquons pour terminer que ce mode opératoire est très semblable à celui par lequel WALLAEYS prépare son "hydroxyapatite précipitée" de Ca/P 2.14. Nous reviendrons sur ce point dans un travail ultérieur.

Nous pouvons donc conclure que le phosphate tricalcique *naissant* se combine chimiquement avec la chaux pour former un composé stable de $\text{Ca}/\text{P} = 2.26$ (cette réaction terminée en 20 minutes étant beaucoup plus rapide qu'avec du phosphate séché); au-delà de 2.26, la chaux s'adsorbe physiquement sur le phosphate, d'une façon labile. Il est possible de scinder les deux phénomènes.

DISCUSSION

Nos résultats permettent de comprendre pourquoi il existe une telle diversité d'opinions au sujet de la proportion relative de calcium et de phosphore dans les phosphates de calcium alcalins.

Les composés dont le rapport Ca/P est inférieur à 2.26 se forment quand la quantité de chaux ou le temps de contact des réactifs ne sont pas suffisants pour obtenir la réaction chimique complète entre le phosphate tricalcique neutre et la chaux, dans les proportions de 3 moles de phosphate pour 3/2 moles de calcium. Parmi ces stades intermédiaires, le produit de Ca/P 2.14 (3 moles phosphate + 1 mole de chaux, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$), a particulièrement retenu l'attention des chercheurs, à cause de l'analogie que présente sa formule brute avec celle des apatites naturelles. Cependant, lors de la formation du composé $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$, nous n'avons pu observer jusqu'à présent aucune différence entre la cinétique de la fixation du 10^{ème} calcium et celle du dernier demi calcium.

Dans les composés dont le rapport Ca/P est supérieur à 2.26, non seulement la réaction chimique entre le phosphate neutre et la chaux est complète, mais l'adsorption physique ultérieure a augmenté la teneur en calcium dans des proportions parfois considérables.

Le composé de Ca/P 2.26 n'est pas une apatite vraie, au sens minéralogique du terme, quoique la liaison entre le phosphate et le calcium y soit chimique et non physique. Sa teneur élevée en eau et son indice de réfraction nettement plus bas que celui des apatites, en sont une première preuve. Nous montrerons dans un travail ultérieur, des différences de comportement chimique entre ce composé, que nous proposons d'appeler "pseudoapatite" et les apatites naturelles.

Il est intéressant de noter que la substance minérale osseuse a aussi un rapport Ca/P égal à 2.26 et que les conditions de concentration en calcium du milieu physiologique dans lequel elle se forme sont comparables à celles que nous avons utilisés *in vitro*: le sang renferme en effet 5 mE de calcium par litre. Ce parallélisme ne nous semble pas fortuit, et l'on peut espérer apporter des renseignements précieux sur la composition des os en partant de phosphate calcique neutre auquel on adjoindra progressivement les constituants secondaires de la matière osseuse.

Nous remercions le Professeur DALLEMAGNE des conseils qu'il n'a cessé de nous donner au cours de ce travail; nous remercions également le Centre Interuniversitaire des Sciences Nucléaires de nous avoir donné la possibilité de le réaliser.

RÉSUMÉ

Le phosphate tricalcique neutre, de Ca/P théorique 1.94 est capable de fixer chimiquement du calcium jusqu'à former un composé stable bien défini, de Ca/P 2.26, et dont la formule brute est $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$. Il est possible, en outre, d'augmenter encore le Ca/P du produit final par simple adsorption physique de chaux à la surface du précipité. Cette adsorption physique est labile.

SUMMARY

The tricalcium phosphate, with the theoretical Ca/P value of 1.94, is able to fix calcium in a chemical way and to form a stable well-defined compound with a Ca/P of 2.26. The formula of this new compound is $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$.

Bibliographie p. 406.

Furthermore, it is possible to increase the Ca/P ratio of this compound by simple physical adsorption of lime at the surface of the precipitate. This physical adsorption is labile and is quite distinct from the above chemical reaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Neutrales Tricalciumphosphat mit einem theoretischen Ca/P-Quotient von 1.94 kann Calcium chemisch binden bis zur Bildung einer definierten stabilen Verbindung mit einem Ca/P-Quotient von 2.26, deren Bruttoformel $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_x$ ist. Darüber hinaus ist es möglich, den Ca/P-Quotient dieser Verbindung noch zu vergrößern durch einfache physikalische Adsorption von Calciumhydroxyd an die Oberfläche des Präparates. Diese physikalische Bindung ist labil.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR ET J. MÉLON, *Bull. soc. chim. biol.*, 31 (1949) 425.
- ² H. C. HODGE, M. L. LEFÈVRE ET W. F. BALE, *Ind. Eng. Chem.*, 30 (1938) 156.
- ³ R. KLEMENT, *Naturwissenschaften*, 26 (1938) 144.
- ⁴ G. CHAUDRON ET R. WALLAEYS, *Bull. soc. chim. Fr.*, 16 (1949) 132.
- ⁵ P. JOLIBOIS ET J. MAZE-SENCIER, *Compt. rend.*, 181 (1925) 36.
- ⁶ I. GREENWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1305.
- ⁷ M. J. DALLEMAGNE, *J. Physiol.*, 43 (1951) 425.

Reçu le 27 Mars 1954