

ABONOS FOSFATADOS

FIJACIÓN Y ASIMILACIÓN

SOLUBILIZACIÓN

DEL $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ POR EL NaHSO_4 . ACCIÓN DE CIERTAS SALES CÁLCICAS

Y MAGNÉSICAS SOBRE DICHO SISTEMA QUÍMICO

CICLO BIOQUÍMICO DEL FÓSFORO

(Continuación)

ESCORIAS ELECTRICAS. — La utilización de los hornos eléctricos para la obtención de acero nos suministran una nueva clase de Escorias de Desfosforización que son menos ricas en $\text{P}^2 \text{O}^5$ que las de Thomas o de Martín Talbot.

La causa de la menor cantidad de $\text{P}^2 \text{O}^5$ reside en que se emplean aceros ordinarios y hierro en fusión que contienen poco fósforo.

Como el aspecto físico es muy parecido a las demás Escorias servirán probablemente para adulterar a las de Thomas.

La composición química de las Escorias eléctricas, es según M. de Molinaria y O. Ligot, la siguiente:

	$\text{P}^2 \text{O}^5$ soluble en		Si O^2	Ca ^o libre
	ácidos mín.	ác. cítrico 2 o/o		
Escorias Thomas	21,87	20,94	8,12	5,88
„ Eléctricas A.	5,12	1,56	8,76	4,06
„ „ B.	6,76	1,38	8,58	4,58

Los ensayos efectuados con arena han dado resultados inferiores a los obtenidos con Escorias ordinarias.

Cap. IV

SOLUBILIDAD

DE LAS

SALES FOSFATADAS Y DE LOS ABONOS FOSFATADOS EN
AGUA Y EN SOLUCIONES ACUOSAS DIVERSAS

FOSFATO TRICÁLCICO. $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$. — La solubilidad en agua puede variar entre 1|9.900 y 1|28.000 según el estado físico del fosfato.

Así, para una parte de sal recientemente precipitada son necesarias 12.500 partes de agua y para una parte de fosfato calcinado son necesarias 30.000 partes de agua. Comunica al agua reacción ácida (Warington).

Es más soluble en el agua saturada de CO^2 que en el agua pura (Schloesing).

Una parte de sal se disuelve en 1789 partes de agua saturada de CO^2 (Warington, Joffre y Liebig).

Según las últimas determinaciones de Schloesing la solubilidad es la siguiente:

en 100 partes	$\left\{ \begin{array}{l} 1200 \text{ H}^2\text{O} \\ 50 \text{ H}^2\text{O, CO}^2 \end{array} \right\}$	se disuelven 0.0015 de $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$
de la mezcla	$\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ H}^2\text{O} \\ 250 \text{ H}^2\text{O, CO}^2 \end{array} \right\}$	se disuelven 0.0106 de $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$
en 100 partes de $\text{H}^2\text{O, CO}^2$		se disuelven 0,0200 de $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$

Si el agua saturada de CO_2 contiene bicarbonatos alcalinotérreos ($\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})^2$) disuelve menor cantidad de $\text{Ca}^3(\text{PO}_4)^2$ que las soluciones hechas con solo H_2O , CO_2 y aún con agua pura; como lo demuestran los siguientes datos numéricos:

		Ca CO_3	13 mmgr. o 100		
H ₂ O fuente	A	Bicarbonatos	$\text{CO}_3^{''}$ 166	„ „	0,38 de P^2O^5
			CO^2 73	„ „	
		CO^2 libre	9	„ „	
	B	Ca CO_3	13	„ „	1,10 de P^2O^5
		Bicarbonatos	$\text{CO}_3^{''}$ 277	„ „	
			CO^2 122	„ „	
		CO^2 libre	49	„ „	
	C	Ca CO_3	13	„ „	0,80 de P^2O^5
		Bicarbonatos	$\text{CO}_3^{''}$ 376	„ „	
			CO^2 165	„ „	
		CO^2 libre	105	„ „	
	D	Ca CO_3	13	„ „	1,77 de P^2O^5
		Bicarbonatos	$\text{CO}_3^{''}$ 475	„ „	
			CO^2 209	„ „	
		CO^2 libre	206	„ „	
	E	Ca CO_3	73	„ „	1,30 de P^2O^5
		Bicarbonatos	$\text{CO}_3^{''}$ 545	„ „	
			CO^2 240	„ „	
		CO^2 libre	301	„ „	

E. Mitscherlich y *W. Simmermacher* agitaron $\text{Ca}^3(\text{PO}_4)^2$ en agua saturada de CO_2 y a un momento dado agregaron sustancias diversas ($\text{SO}_4 \text{ Ca}$, $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)^2$), la solubilidad del fosfato fué calculada en cada caso y los resultados fueron los siguientes:

tes. A 2 gr. de $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2 + 1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, CO^2 , se agregó a la solución, que contenía 7,16 o/o de P^2O^5 .

13,2 de $\text{SO}^4 \text{ Ca}$ (yeso)	5,30	— 1,86	— 26
10,0 de $\text{SO}^4 (\text{N H}^4)^2$	14,44	+ 7,28	+ 102
	P^2O^5 disuelto o/o	Aumento o diminución o/o	Aumento o diminución por ciento de los festigos

Se disuelve mejor en las soluciones salinas que en el agua pura (*Liebig — Bischof*)

en 1000 cm^3 de H_2O con 2 gr. Na Cl , se disuelven 45,7 mmgr. de $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$.

—	3 „ NaNO^3	”	33	”
—	10 „ $\text{N H}^4 \text{ Cl}$	”	50	”
—	100 „ $\text{N H}^4 \text{ Cl}$	”	231	”
—	2,3 „ $(\text{N H}^4)^2 \text{ SO}^4$	”	76,7	”

Los coeficientes de solubilidad del fosfato tricálcico en las sales amoniacales de los ácidos siguientes, son por 100 partes de ácido en peso, iguales a

0,650 H Cl .	0,309 NO^3H	1,050 $\text{SO}^4 \text{ H}^2$	
0,255	4,59	7,—	1,1
Ac. acético	Ac. tártrico	Ac. cítrico	Ac. málico

Tratando al $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$ precipitado y puro con solución de ác. cítrico 2 o/o (agitando durante 30') se obtiene un coeficiente de solubilidad igual a 91; si se agrega Ca CO^3 en la proporción de 14 o/o de cal como carbonato, la solubilidad se reduce al 84, 4 o/o y aún a 84,3 o/o si se agrega nueva cantidad de Ca CO^3 (14 o/o).

En las extracciones sucesivas con solución de ac. cítrico se observa que las cantidades de cal disminuyen, mientras que las de P^2O^5 aumentan, lo que induce a admitir que el ác. cítrico debe ser considerando como un disolvente de la cal y no del P^2O^5 .

G. S. Robertson ha constatado que el $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$ y el $\text{Ca}^2 \text{H}^2 (\text{PO}^4)^2$ son ambos solubles en sol. de ác. cítrico 2 o/o, lo que confirma lo erróneo del método de diferenciación o separación de estas dos formas fosfatadas por medio del ácido mencionado.

FOSFATO BICÁLCICO. — $\text{Ca}^2 \text{H}^2 (\text{PO}^4)^2$ o Ca H PO^4 .

Es algo soluble en agua, en la proporción de una parte por 600 (*Barrille*) y al mismo tiempo sufre una descomposición parcial.

Descomposición que ha sido constatada por *Schloesing* y estudiada en todos sus detalles por *Dindell*. Este autor ha observado que el lavaje continuo con agua del fosfato bicálcico lo transforma completamente en la forma insoluble tricálcica y que:

1º. La concentración de la solución aumenta con el tiempo y la cantidad de sal puesta en presencia, considerando siempre un volumen determinado de agua;

2º. La relación. $\text{H}^3 \text{PO}^4$ Ca O es igual casi a la unidad, en el comienzo de la disolución y aumenta sensiblemente con la masa de la sal;

3º. Las determinaciones del coeficiente de solubilidad demuestran que la sal al disolverse se descompone y que el equilibrio se establece después de un tiempo largo, dependiendo igualmente de la temperatura y de la cantidad;

4º Los valores de la relación ácido base son más pequeños cuando la saturación no es completa. Así:

	Sal	Disuelto		Relación
		Ca O	$\text{H}^2 \text{PO}^4$	
En 500 grs. de H^2O	1	0,763	0,858	1,13
" " " "	2	0,929	1,433	1,54
" " " "	3	1,200	1,900	1,58
" " " "	5	1,071	1,691	1,58
" " " "	6	1,216	1,899	1,56

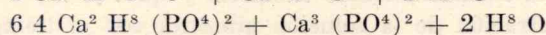
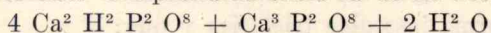
La acción del agua caliente transforma los cristales de Ca H PO^4 en cristales opacos y la solución adquiere reacción ácida al tornasol y neutra al naranja metilo.

A la temperatura de 80°—82° se forma $\text{H}^3 \text{PO}^4$ libre y aparece una masa coposa de $(2 \text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2, \text{Ca H PO}^4)$ que reaccionan simultáneamente para dar Ca H PO^4 anhidro.

Con 0 — 8 o/o de sal, se forma $(2 \text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2, \text{Ca H PO}^4)$
 „ 12 — 18 o/o de „ „ „ $(\text{Ca H HO}^4, \text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2, \text{H}^2\text{O})$
 „ 20 o/o de „ „ „ Ca H PO^4 anhidro.

La sal precipitada es $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$.

Según *Joly — Sorel*, si se hierve una solución de esta sal se produce otra nueva reacción entre la solución y la sal precipitada, aparecen en el fondo cristales microscópicos cuya composición parece estar comprendida entre la de los fosfatos bi y tricálcico.



Si se agita el fosfato bicálcico en agua saturada de CO^2 se disuelve parcialmente y si se añade a la solución cantidades diversas de sales, la solubilidad varía de acuerdo con los siguientes datos deducidos por Mitscherlich y W. Simmermacher.

En 1000 cm ³ de agua + 2 gr. Ca H PO^4	$\text{P}^2 \text{O}^5$ disuelto %	Aumento o disminución %	Aumento o disminución de los olo testigos.
10 gr. $(\text{NH}^4)^2 \text{SO}^4$	29,51	+ 11,51	+ 64
8,1 gr. $\text{N H}^4 \text{Cl}$	26,51	+ 8,51	+ 47
10,76 gr. $\text{Na}^2 \text{SO}^4$	30,68	+ 12,68	+ 70
13,02 gr. Ca SO^4	13,67	— 4,33	— 24
26,16 gr. $\text{MgSO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$	28,42	+ 10,42	+ 58
sin agredado de otra sal	18	—	—

El Ca H PO^4 se disuelve mejor en las soluciones salinas que en agua pura (*Liebig*):

1000 cm³ H^2O con 2,2 de $(\text{NH}^4)^2 \text{SO}^4$ disuel. 79,2 gr. de sal bicálcica

„ „ „ 2 Na Cl „ 66,3 „
 „ „ „ 3 Na NO^3 „ 78,9 „

Es soluble en los ácidos minerales y en los orgánicos, como también en las soluciones de sales amoniacales (completamente en la de citrato de amonio).

Herzfeld y *Feuerlein* consideran la disolución en citrato de amonio debida a la formación de una sal doble, mientras que *Grupe* y *Tollens* admiten que la sal sufra una descomposición parcial.

Secada a 100° necesita mayor tiempo para disolverse en solución de citrato de amonio (12 horas).

FOSFATO MONOCÁLCICO. — $\text{Ca H}^4 (\text{PO}^4)^2, \text{H}^2 \text{O}$. — Esta sal es delicuescente y muy soluble en agua (1 — 200). La disolución acuosa no es estable, se descompone formando un precipitado cristalino de Ca H PO^4 hidratado y la solución contiene $\text{H}^3 \text{PO}^4$ libre, esto acontece cuando la cantidad de agua es pequeña porque si se agrega mayor cantidad el precipitado se redisuelve.

Según Viard, la solución acuosa calentada a 100° transforma la sal monocálcica en bicálcica anhidra y la relación del ácido total al ácido combinado crece con la cantidad de sal primitiva contenida en la misma cantidad de agua y tiende rápidamente hacia un límite, como lo demuestra el siguiente cuadro de resultados:

Peso de sal en 100 gr. H^2O	Relación ácido total	Ca O mmgr. en 1 gr. de líq. fil- trado	P^2O^3 mmgr. en 1 gr. de líq. fil- trado
	ácido com- binado		
1	1,19	1,63	4,91
2	1,43	2,40	8,67
5	1,74	4,40	19,34
10	2,02	6,96	35,60
50	2,34	22,90	136,16
100	2,34	37,50	222,30

Si la temperatura es de 280°C. el agua provoca la descomposición en $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$ y en $\text{H}^3 \text{PO}^4$ (*Reynoso*).

Las soluciones alcalinas y salinas actúan en frío de un modo idéntico que el agua pura.

La acción del agua fría sobre el $\text{Ca H}^4 (\text{PO}^4)^2$ la podemos resumir en el siguiente cuadro de resultados:

$\text{Ca H}^4 (\text{PO}^4)^2$ (P) empleado	Ca O en solución	$\text{Ca H}^4 (\text{PO}^4)^2$ (p) descompuesto	$\frac{p}{P}$ Relación	Relación P^2O^5 total P^2O^5 en solución
4,02	8,81	0,38	0,09	1,05
6,41	1,21	0,96	0,15	1,08
9,34	1,67	1,82	0,19	1,13
15,36	2,59	3,70	0,24	1,16
28,01	4,40	8,28	0,30	1,20
31,13	4,74	9,80	0,32	1,23
38,77	5,52	14,07	0,36	1,32
49,01	6,45	19,98	0,41	1,34
54,56	6,90	23,02	0,42	1,38
64,32 saturado.	7,95	28,54	0,44	1,40

FOSFATO TRIMAGNESICO $\text{Mg}^3 (\text{PO}^4)^2$. — Se disuelve muy lentamente en agua, en la proporción de 1 — 500 (*Walker*) cuando es recientemente precipitado.

Las sales alcalinas aumentan un poco su solubilidad en agua (Na Cl , Na NO^3 , $(\text{N H}^4)^2 \text{SO}^4$) (*Liebig*), los ácidos lo disuelven fácilmente, exceptuando el ácido acético (*Schaffner*).

FOSFATO BIMAGNESICO. — Mg H PO^4 , 7 $\text{H}^2 \text{O}$. — Se disuelve en frío en la proporción de una parte por 322 partes de agua y a la temperatura de 50° la solución se enturbia (*Schaffner*).

A 100°, se descompone en fosfato trimagnésico que precipita y en fosfato monomagnésico que queda disuelto (*Riffaud*). Si la temperatura llega a 120° la descomposición se hace más rápidamente (*Debray*).

A 100° pierde 4 H² O, a 176° se deshidrata totalmente y a temperaturas más elevadas se transforma en Mg² P² O⁷.

Los ácidos lo disuelven fácilmente.

FOSFATO MONOMAGNESICO — Mg H⁴ (PO⁴)². — Según *Stoklasa* se disuelve fácilmente en agua y sin experimentar descomposición alguna.

FOSFATO FERROSO — Fe³ (PO⁴)², 8 H² O. — Es poco soluble en agua, una parte se disuelve en 1000 partes de agua saturada de CO² (recientemente precipitado) esta solubilidad es aumentada por la presencia de 2 milésimos de ác. acético y disminuida por el acetato amonio.

El fosfato ferroso mineral pulverizado finamente es soluble en los ácidos y aún en la solución de citrato de amonio alcalino.

FOSFATO FERRICO — Fe PO⁴. — Insoluble en agua pura, en solución de fosfato sódico y en ác. acético. Una parte se disuelve en 12,500 partes de agua que contenga igual volumen de CO², se disuelve fácilmente en los ácidos minerales, (menos en H³ PO⁴) en el ác. cítrico, en el ác. tártrico, en las sales amoniacaes y en las sustancias húmicas (*I. Pierre*).

Hervido en agua o con alcalis se descompone en Fe (OH)³ y en H³ PO⁴ o en Fosfatos alcalinos, el N H³ lo transforma en fosfato básico oscuro. Calcinado es difícilmente soluble en los ácidos minerales.

FOSFATO DE ALUMINIO — Al PO⁴. — Obtenido por precipitación es insoluble en agua y en el ác. acético (diferencia con el de Ca, Sr, Ba y Mg). Soluble en los ácidos minerales y en los alcalis, el N H⁴ Cl lo reprecipita de sus soluciones (*Carven-Hill*).

PIROFOSFATO DE CALCIO — Ca² P² O⁷, H² O o 1,5 H² O. — Es una sal insoluble en agua, soluble en los ácidos y especialmente en agua saturada de SO². Estas soluciones pierden por el calor SO² que se elimina, depositándose nuevamente el pirofosfato insoluble.

A 280° el agua lo transforma en H³ PO⁴ y en Ca³ (PO⁴)².

PIROFOSFATO DE MAGNESIO — Mg² P² O⁷. — Es insoluble en agua y en solución de N H⁴ Cl. El ácido nítrico y el clorhídrico lo disuelven fácilmente poniendo en libertad el ácido pirofosfórico.

APATITA (FLUORADA) — (Ca³ (PO⁴)², Ca F²). — El

agua pura disuelve 0,002 de apatita fluorada por cada litro y el agua saturada de CO_2 , 0,014 por litro (*Joffre*).

FOSFORITAS. — *Robertson, Jordán y Soderraum* han constatado que la solubilización de los fosfatos minerales es favorecida por la presencia en el terreno de sales de calcio, de magnesio y de amoniaco; sustancias que constituyen tres factores muy importantes para aumentar la acción fertilizante de los fosfatos minerales y de hacerlos más fácilmente asimilables.

A. Aita efectuó una serie de ensayos de solubilización con el R. Wagner empleando Fosforitas de diversas procedencias, los resultados van consignados en el siguiente cuadro:

o/o que pasa por Tamiz N.º 100	Gouraya 95 o/o	Constantine 85 o/o	Gafsa 88 o/o	Birelalfen 85 o/o
Calcáreo o/o	21,22	13,37	10,10	9,95
P ² O ⁵ disuelto en la 1.ª extracción	10,54	24,70	27,45	29,07
„ „ 2.ª „	19,24	20,74	22,34	19,59
„ „ 3.ª „	20,15	17,57	19,08	20,85
„ „ 4.ª „	18,69	17,67	17,67	17,31
„ „ 5.ª „	23,67	15,28	12,95	13,34
„ „ 6.ª „	7,82	3,67	—	—

En la primera extracción se constata que la parte de P₂O₅ soluble aumenta mientras que la cantidad de cal disminuye y solamente en la de Gouraya se constata un aumento en todas las extracciones. Este fenómeno de solubilización sucesiva y progresiva se explica fácilmente por la extracción continua de la cal por parte de dicho reactivo.

En los minerales que contienen menos cantidad de cal, la parte de P₂O₅ soluble disminuye gradualmente.

Resultó además, que el Fosfato Gafsa cedió al R. Wagner el

99,45 o/o de su P^2O^5 . La calcinación previa disminuyó la solubilidad porque la cal libre que se forma satura previamente o se combina con el ác. cítrico antes que éste disuelva el P^2O^5 ; idénticos o análogos resultados se obtuvieron con las demás Fosforitas.

Las Fosforitas, Land Pebble, o Nódulos con 33 o/o de P^2O^5

Las Fosforitas, Land Pebble, o Nódulos con 33 o/o de P^2O^5 cedieron el 93,1 o/o de su P^2O^5 total, la de Medullo el 91,35 o/o y la de Augaur el 96,29 o/o.

El grado de pulverización, la naturaleza del mineral y la cantidad de cal influyen sensiblemente en la solubilidad en el R. Wagner.

La solubilidad de los minerales fosfatados en solución de ácido cítrico al 2 o/o es modificada por la presencia de sales diversas y de acuerdo con las experiencias del mismo Aita, podemos exponer las siguientes conclusiones:

1º Las sales de calcio disminuyen la solubilidad porque retrogradan el proceso de solubilización.

2º Las sales amoniacales, alcalinas y magnésicas producen un aumento de solubilidad con relación a la concentración de la sal considerada, al grado de pulverización, a la naturaleza del mineral y a la cantidad de calcáreo.

3º El aumento de solubilidad es una función del anión de la sal y se puede admitir que solamente las sales de ácidos enérgicos cuyo catión pueda dar una sal fosfatada soluble favorecen la solubilidad del $Ca^3 (PO^4)^2$.

Aceleran la solubilidad y en cantidad decreciente según el orden siguiente: los sulfatos, nitratos y cloruros.

G. S. Robertson hizo notar igualmente como A. Aita, la influencia de ciertas sales, de la pulverización, de la calcinación, etc., sobre la mayor o menor solubilidad de los fosfatos minerales en solución de ác. cítrico al 2 o/o con sucesivas extracciones y llega a extraer el 90 a 100 o/o del P^2O^5 total.

Hace notar que es necesario establecer una distinción bien notable entre la cal de $Ca O$, la de $Ca CO^3$ y la de Fosfatos, porque depende, la mayor o menor solubilidad del P^2O^5 del estado químico del Ca. Así, ha constatado que cuanto más Ca está combinado al ión PO^4 tanto más soluble es el P^2O^5 de las Fosforitas en una solución de ác. cítrico.

Según *Robertson*, el grado de pulverización puede reducir en un 10 o/o la parte soluble; la calcinación disminuye la solubilidad en ác. cítrico porque transforma los fosfatos en insolubles.

El cuadro siguiente de resultados resume los datos experimentales del autor.

A los calcinados se les extrajo la cal con solución de sacarosa.

ORSINI F. F. NICOLA.

Continuará