

76. Contribution à l'étude du système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ à 25°

par R. Flatt et G. Brunisholz.

(31 I 51)

I. Introduction.

Dans la littérature nous n'avons trouvé que peu d'indications concernant le système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Böttger¹⁾ a déterminé la solubilité de Ag_3PO_4 dans l'eau. Berzelius²⁾, Schwarzenberg³⁾, Joly⁴⁾ et Dufet⁵⁾ ont décrit la préparation et quelques propriétés du sel Ag_2HPO_4 . L'existence du phosphate monoargentique AgH_2PO_4 a été signalée par Flatt & Altenbach⁶⁾. Le système limite $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ a été étudié par Ross & Jones⁷⁾.

Nous avons établi le diagramme de solubilité, à 25°, pour la partie du système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ comprise entre les points figuratifs des corps Ag_3PO_4 , H_3PO_4 et H_2O .

II. Technique expérimentale.

1° *Produits utilisés.* a) Nous avons préparé le phosphate d'argent Ag_3PO_4 en ajoutant à une solution de AgNO_3 du phosphate disodique en léger excès et en neutralisant la solution par la soude normale jusqu'à pH env. 6. Le précipité, séparé par filtration et lavé avec de l'eau, était exempt de nitrate.

b) Le sel Ag_2HPO_4 a été obtenu d'après les indications de Joly⁴⁾. En introduisant à 80° du phosphate triargentique dans de l'acide phosphorique contenant de 40 à 50% P_2O_5 , on obtient une solution qui, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux de Ag_2HPO_4 . On filtre. Le sel peut être débarassé de la solution-mère adhérente par lavage à l'éther. Il doit être conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité de l'air.

c) On peut obtenir le sel AgH_2PO_4 en dissolvant Ag_2HPO_4 à chaud (80°) dans de l'acide phosphorique à 80% et en refroidissant cette solution⁶⁾. Nous avons préparé ce sel directement à partir de Ag_3PO_4 et H_3PO_4 par les méthodes suivantes:

α) On dissout 30 à 35 g de Ag_3PO_4 dans 70 g d'acide phosphorique à 85% ($d = 1,7$), à chaud (80°), en agitant énergiquement. Après dissolution complète du Ag_3PO_4 , on refroidit la solution.

β) Un mélange de 25 g de phosphate triargentique et 70 g d'acide phosphorique à 85% est soumis à une agitation mécanique très énergique, à température ordinaire, pendant plusieurs heures dans un flacon bien fermé. Ag_3PO_4 se dissout entièrement.

On obtient par ces deux méthodes des solutions très visqueuses qui sont sursaturées en AgH_2PO_4 . Au besoin, on les filtre sur verre fritté. On peut provoquer la cristallisation de AgH_2PO_4 en introduisant dans la solution quelques cristaux de AgH_2PO_4 ou en frottant les parois du récipient avec une baguette de verre.

¹⁾ W. Böttger, Z. physikal. Ch. **46**, 602 (1903).

²⁾ J. J. Berzelius, Ann. chim. phys. **2**, 163 (1816).

³⁾ A. Schwarzenberg, A. **65**, 162 (1848).

⁴⁾ C. R. Joly, C. r. **103**, 1071 (1886).

⁵⁾ Dufet, Bl. Soc. Min. **9**, 36 (1886).

⁶⁾ R. Flatt & R. Altenbach, Bl. [5] **4**, 1981 (1937).

⁷⁾ W. H. Ross & R. M. Jones, Am. Soc. **47**, 2167 (1925).

Le sel AgH_2PO_4 ne peut pas être séparé complètement de sa solution-mère; centrifugé dans l'appareil représenté par la figure 1 (30 min. à 3000 tours/min.), il en contient encore 5 à 10%. Nous n'avons pas trouvé de solvant qui permette de laver le phosphate monoargentique sans le décomposer.

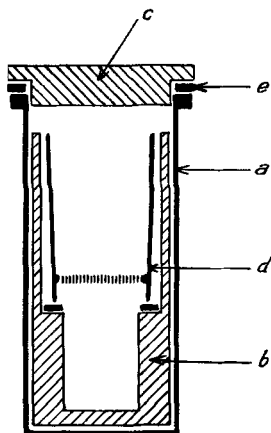


Fig. 1.

Appareil pour la centrifugation des précipités.

- a) godet métallique;
- b) godet intérieur en matière plastique;
- c) couvercle en matière plastique;
- d) creuset à filtrer;
- e) rondelle de caoutchouc.

d) Nous avons utilisé l'acide phosphorique à 85% ($d = 1,7$) «pour analyse» de Merck et de Kahlbaum ainsi que l'acide phosphorique cristallisé anhydre de Kahlbaum.

2° *Obtention des solutions saturées.* Des quantités appropriées de sels, d'acide et d'eau ont été introduites dans des tubes à essais d'environ 50 cm³; ces tubes ont été scellés, enroulés dans du papier noir et placés dans des tubes plus grands, fermés par des bouchons de caoutchouc. L'ensemble fut ensuite fixé dans le tambour d'agitation d'un thermostat. La température était réglée à $25^\circ \pm 0,03^\circ$ par un thermomètre à contact commandant, par l'intermédiaire d'un relais électromagnétique, le chauffage électrique du bain.

L'état d'équilibre a été atteint de deux façons. Selon la première méthode, les charges ont été portées à 80–100° pendant env. $\frac{1}{2}$ heure avant d'être placées dans le thermostat. Dans le second cas, elles ont été refroidies préalablement à 20, 0 ou -10° . Les charges sont restées au moins 3 semaines dans l'appareil d'agitation, les équilibres — stables ou métastables — étant alors atteints avec certitude. Ensuite les tubes furent placés verticalement dans le thermostat, afin de laisser le corps de fond se déposer.

Pour l'analyse, on a prélevé des prises des solutions limpides au moyen de pipettes à peser. Lorsqu'il fut nécessaire d'analyser aussi le corps de fond, on a filtré, sur verre fritté, la masse restante et séché le résidu aussi bien que possible en le pressant entre plusieurs couches de papier filtre.

3° *Identification des phases solides.* Les phases solides contenues dans les corps de fond pouvaient facilement être distinguées les unes des autres soit à l'œil nu, soit au microscope polarisant. Dans quelques cas nous avons appliqué la «méthode des restes» pour vérifier la composition des corps de fond.

4° *Méthodes d'analyses.* Nous avons établi la composition des solutions saturées et des corps de fond en dosant l'argent potentiométriquement avec une solution titrée de KBr et en déterminant l'anion phosphate par notre méthode argentométrique¹⁾.

III. Résultats.

Le tableau I donne la composition des solutions saturées, ainsi que celle de quelques corps de fond humides, en % Ag_2O et % P_2O_5 . On y indique aussi les phases solides en équilibre avec ces solutions. Dans la figure 2, l'isotherme de solubilité est représentée en coordonnées triangulaires. Le tableau II et la figure 3 donnent la solubilité de Ag_3PO_4 dans des solutions très diluées d'acide phosphorique.

¹⁾ R. Flatt & G. Brunisholz, Anal. chim. Acta 1, 124 (1947).

Tableau I.

Système $Ag_2O-P_2O_5-H_2O$ à 25°.

| N° | Composition de la solution saturée | | Composition du corps de fond humide | | Phases solides |
|----|------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|-------------------------|
| | % Ag_2O | % P_2O_5 | % Ag_2O | % P_2O_5 | |
| 1 | 0,0648 | 0,0424 | | | Ag_3PO_4 |
| 2 | 0,0670 | 0,0428 | | | |
| 3 | 0,123 | 0,0834 | | | |
| 4 | 0,122 | 0,0832 | | | |
| 5 | 0,248 | 0,196 | | | |
| 6 | 0,249 | 0,196 | | | |
| 7 | 0,349 | 0,315 | | | |
| 8 | 0,346 | 0,314 | | | |
| 9 | 0,638 | 0,852 | | | |
| 10 | 0,634 | 0,857 | | | |
| 11 | 1,00 | 1,98 | | | |
| 12 | 1,47 | 3,71 | | | |
| 13 | 1,94 | 5,76 | | | |
| 14 | 2,41 | 7,91 | | | |
| 15 | 2,84 | 9,80 | | | |
| 16 | 3,28 | 11,75 | | | |
| 17 | 3,81 | 13,93 | | | |
| 18 | 3,84 | 14,03 | | | |
| 19 | 3,99 | 14,59 | | | |
| 20 | 4,18 | 15,42 | | | |
| 21 | 4,52 | 16,85 | | | |
| 22 | 5,32 | 19,56 | | | |
| 23 | 6,08 | 22,20 | | | |
| 24 | 6,09 | 22,37 | | | |
| 25 | 6,81 | 24,60 | | | |
| 26 | 7,40 | 26,10 | | | |
| 27 | 7,97 | 27,54 | | | $Ag_3PO_4 + Ag_2HPO_4$ |
| 28 | 8,49 | 29,44 | | | |
| 29 | 9,61 | 33,25 | | | |
| 30 | 10,51 | 35,91 | | | |
| 31 | 12,42 | 40,14 | | | Ag_2HPO_4 |
| 32 | 12,53 | 40,26 | | | |
| 33 | 13,34 | 41,38 | | | |
| 34 | 15,10 | 43,24 | 67,63 | 24,86 | |
| 35 | 15,38 | 43,83 | 72,56 | 23,23 | $Ag_2HPO_4 + AgH_2PO_4$ |
| 36 | 16,17 | 44,13 | | | |
| 37 | 16,92 | 44,70 | | | |
| 38 | 17,92 | 45,21 | 69,92 | 24,39 | |
| 39 | 19,41 | 45,99 | | | |
| 40 | 19,68 | 45,89 | 55,49 | 33,34 | |
| 41 | 19,64 | 45,90 | | | |
| 42 | 19,61 | 45,91 | | | |

Tableau I (suite).

| N° | Composition de la solution saturée | | Composition du corps de fond humide | | Phases solides |
|----|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| | % Ag ₂ O | % P ₂ O ₅ | % Ag ₂ O | % P ₂ O ₅ | |
| 43 | 20,45 | 46,17 | 70,45 | 24,04 | Ag ₂ HPO ₄ métastable |
| 44 | 24,68 | 46,86 | | | |
| 45 | 24,97 | 47,24 | | | |
| 46 | 19,43 | 46,30 | 51,60 | 35,93 | AgH ₂ PO ₄ |
| 47 | 18,43 | 47,90 | 52,14 | 35,90 | |
| 48 | 17,96 | 49,80 | 53,10 | 36,17 | |
| 49 | 17,71 | 50,86 | 49,41 | 37,87 | |
| 50 | 17,68 | 51,43 | 52,57 | 36,06 | |
| 51 | 17,63 | 51,97 | 52,08 | 36,49 | |
| 52 | 17,72 | 52,88 | | | |
| 53 | 17,87 | 53,37 | | | |
| 54 | 18,84 | 54,89 | | | |
| 55 | 19,99 | 55,39 | | | |
| 56 | 24,66 | 55,60 | | | (solution non saturée) H ₃ PO ₄ |
| 57 | 17,06 | 60,33 | | | |
| 58 | 15,24 | 61,63 | 6,21 | 67,60 | |

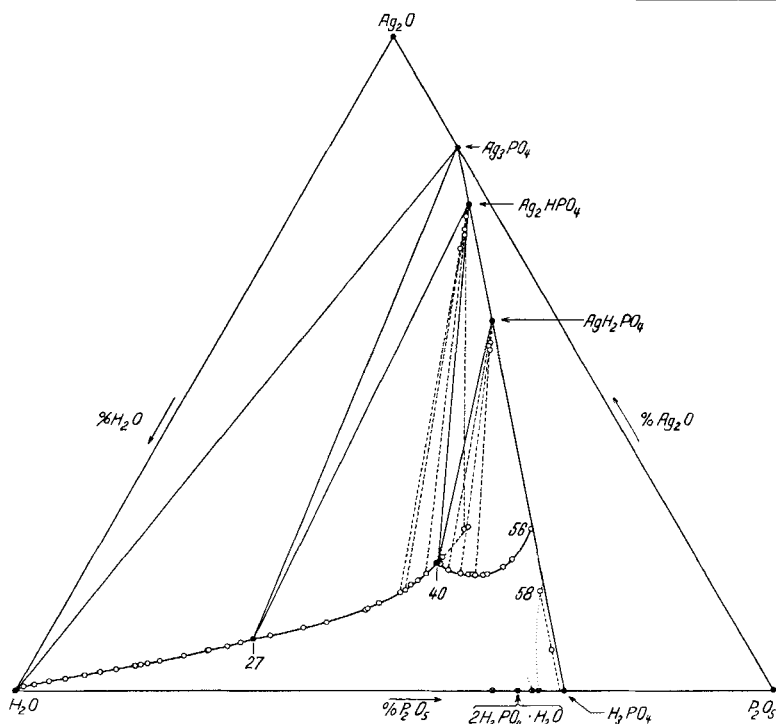
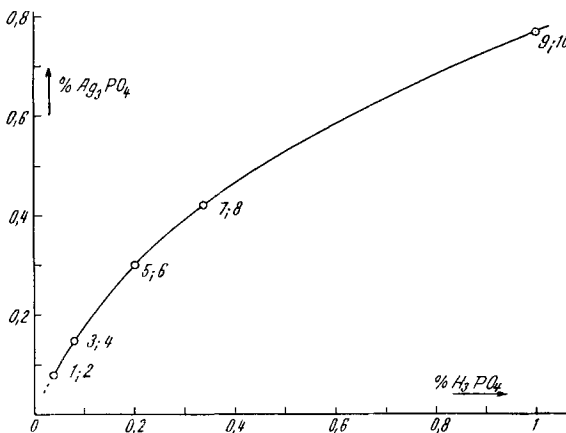


Fig. 2.

Système Ag₂O—P₂O₅—H₂O à 25°.○ Nos déterminations. ⊗ Valeurs de Ross & Jones¹⁾, interpolées pour 25°.¹⁾ W. H. Ross & R. M. Jones, Am. Soc. **47**, 2167 (1925).

Tableau II.*Solubilité de Ag_3PO_4 dans l'acide phosphorique dilué.*

| N° | Composition de la solution saturée (moyenne de 2 essais parallèles) | |
|---------|---|---------------------------|
| | % Ag_3PO_4 | % H_3PO_4 |
| 1 et 2 | 0,0794 | 0,0402 |
| 3 et 4 | 0,147 | 0,0806 |
| 5 et 6 | 0,300 | 0,201 |
| 7 et 8 | 0,419 | 0,336 |
| 9 et 10 | 0,766 | 1,001 |

**Fig. 3.***Solubilité de Ag_3PO_4 dans l'acide phosphorique dilué.***IV. Discussion.**

La solubilité de Ag_3PO_4 dans des solutions d'acide phosphorique augmente d'abord assez fortement avec la concentration de H_3PO_4 (fig. 3). Il est remarquable que Ag_3PO_4 est encore stable au contact avec des solutions assez concentrées d'acide phosphorique. La solution simultanément saturée de Ag_3PO_4 et Ag_2HPO_4 contient 7,97 % Ag_2O et 27,54 % P_2O_5 (soit 9,61 % Ag_3PO_4 et 35,76 % H_3PO_4).

La solution contenant 19,64 % Ag_2O et 27,54 % P_2O_5 (soit 23,63 % Ag_3PO_4 et 57,84 % H_3PO_4) est simultanément saturée de Ag_2HPO_4 et AgH_2PO_4 . La courbe de solubilité du phosphate diargentique a cependant pu être étudiée au-delà de ce «point de deux sels»; les essais N° 43, 44 et 45 ont en effet donné des solutions métastables saturées de Ag_2HPO_4 mais sursaturées de AgH_2PO_4 .

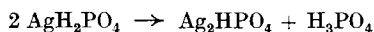
La courbe de solubilité de AgH_2PO_4 a été établie jusqu'à la limite donnée par la droite $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ (voir fig. 2).

Outre les sels Ag_3PO_4 , Ag_2HPO_4 et AgH_2PO_4 , les phases solides H_3PO_4 et $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peuvent apparaître comme corps de fond dans le système ternaire étudié. Nous n'avons pas déterminé les courbes de solubilité de ces deux corps.

Sur la droite $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ (fig. 2) existe, entre les points N° 56 et 58, un domaine où AgH_2PO_4 et H_3PO_4 forment, à 25°, des liquides anhydres non saturés. L'essai N° 58 donne la composition d'une solution presque anhydre, saturée en H_3PO_4 .

V. Propriétés du sel AgH_2PO_4 .

Le sel AgH_2PO_4 , dont nous avons indiqué plus haut la préparation, se présente sous forme de petites plaques incolores. Les cristaux sont fortement biréfringents (fig. 4). Le sel se décompose à 114—116° avec perte d'eau. AgH_2PO_4 doit être conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité de l'air. L'eau et l'alcool le décomposent avec formation d'un précipité de Ag_3PO_4 . Le phosphate AgH_2PO_4 est décomposé par l'éther selon l'équation



en phosphate diargentique insoluble et acide phosphorique soluble dans l'éther. Nous avons pu mettre cette réaction en évidence en traitant des prises de AgH_2PO_4 par l'éther anhydre et en analysant les solutions éthérées et les résidus.

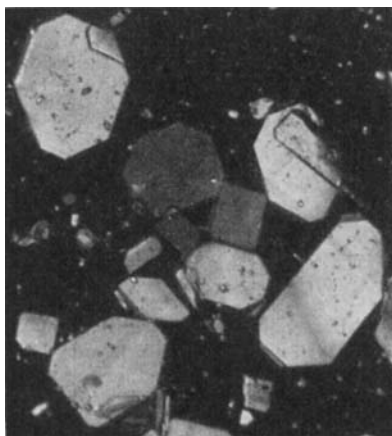


Fig. 4.

Cristaux de AgH_2PO_4 (Nicols croisés, grossissement environ 100 ×).

A) Analyse du AgH_2PO_4 utilisé. Dosage potentiométrique de l'argent:

1° 0,6669 g \rightarrow 31,66 cm³ KBr 0,1000-n.

2° 1,061 g \rightarrow 50,35 cm³ KBr 0,1000-n.

Dosage de l'acidité totale par NaOH en présence de AgNO₃ en excès¹⁾:

$$3^{\circ} 0,4746 \text{ g} \rightarrow 47,75 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.}$$

$$4^{\circ} 0,3900 \text{ g} \rightarrow 39,20 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.}$$

1,000 g de sel renferme donc:

| | | |
|--------------------------------------|----------------------|---|
| milliéquivalents-g Ag ⁺ : | 1 ^o 4,747 | |
| | 2 ^o 4,745 | |
| moyenne | <u>4,746</u> | (théorie pour AgH ₂ PO ₄ : 4,880) |
| milliéquivalents-g H ⁺ : | 3 ^o 10,06 | |
| | 4 ^o 10,05 | |
| moyenne | <u>10,06</u> | (théorie pour AgH ₂ PO ₄ : 9,761) |

A 4,746 milliéquivalents-g Ag⁺ correspondent $2 \cdot 4,746 = 9,492$ milliéquivalents-g H⁺. Il y avait donc dans le produit $10,06 - 9,492 = 0,57$ milliéquivalents-g H⁺ sous forme d'acide phosphorique libre contenu dans la solution-mère adhérent aux cristaux de AgH₂PO₄.

B) *Analyse des extraits éthérés.* Deux prises de AgH₂PO₄ ont été agitées avec 50 cm³ d'éther anhydre dans des flacons bien fermés. Les solutions ont été filtrées et les résidus lavés avec de l'éther anhydre. On a réuni le filtrat et l'éther de lavage et chassé l'éther par un courant d'air. Il est resté une petite quantité d'un liquide acide dont on a déterminé l'acidité totale. On doit retrouver: a) l'acidité due à H₃PO₄ libre (0,57 milliéquivalents-g H⁺ par g de sel) et b) l'acidité mise en liberté par la réaction de décomposition (soit 1,5 milliéquivalents-g H⁺ pour 1 milliéquivalents-g Ag⁺).

1^{ère} prise: 1,698 g de sel.

acidité calculée:

| | | | |
|---------|---------------------------------|--------------|---|
| 1,698 g | $0,57 \cdot 1,698 =$ | 0,97 | milliéquivalents-g H ⁺ (a) |
| | $1,5 \cdot 4,746 \cdot 1,698 =$ | 12,09 | milliéquivalents-g H ⁺ (b) |
| total | | <u>13,06</u> | milliéquivalents-g H ⁺ (a + b) |

acidité trouvée par l'analyse:

$$130,4 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.} \rightarrow \underline{13,04} \text{ milliéquivalents-g H}^+$$

2^{ème} prise: 0,8108 g de sel.

acidité calculée:

| | | | |
|----------|----------------------------------|--------------|---|
| 0,8108 g | $0,57 \cdot 0,8108 =$ | 0,462 | milliéquivalents-g H ⁺ (a) |
| | $1,5 \cdot 4,746 \cdot 0,8108 =$ | 5,772 | milliéquivalents-g H ⁺ (b) |
| total | | <u>6,234</u> | milliéquivalents-g H ⁺ (a + b) |

acidité trouvée par l'analyse:

$$63,10 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.} \rightarrow \underline{6,310} \text{ milliéquivalents-g H}^+$$

C) *Analyse des résidus.* Les résidus du traitement par l'éther ont été séchés dans le vide à température ordinaire. On a prélevé des prises de chaque résidu et dosé l'acidité totale.

$$\text{a) } 1,043 \text{ g de résidu de l'opération } 1 \rightarrow 33,40 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.}$$

$$\text{b) } 0,4588 \text{ g de résidu de l'opération } 2 \rightarrow 14,68 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1000\text{-n.}$$

$$1,000 \text{ g de résidu renferme donc: a) } 3,202 \text{ milliéquivalents-g H}^+$$

$$\text{b) } 3,200 \text{ milliéquivalents-g H}^+$$

$$\text{moyenne} \quad \underline{3,201} \text{ milliéquivalents-g H}^+$$

$$(\text{théorie pour Ag}_2\text{HPO}_4: 3,207 \text{ milliéquivalents-g H}^+)$$

¹⁾ G. Brunisholz, Helv. **30**, 2028 (1947).

RÉSUMÉ.

1^o Nous avons établi l'isotherme de saturation de 25° pour le système ternaire $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Nous avons déterminé les lignes de saturation des sels Ag_3PO_4 , Ag_2HPO_4 et AgH_2PO_4 et constaté qu'il existe un domaine dans lequel AgH_2PO_4 et H_3PO_4 forment, à 25°, des liquides anhydres non saturés.

2^o Nous indiquons des méthodes de préparation et quelques propriétés du phosphate monoargentique AgH_2PO_4 .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université, Lausanne.

77. Réactions d'échange entre composés de différentes valences du manganèse¹⁾

par P. Jordan.

(19 I 51)

Le manganèse a déjà fait l'objet de plusieurs études de réactions d'échange²⁾³⁾⁴⁾. Toutefois, ces travaux furent effectués dans des conditions différentes et souvent mal définies qui rendent difficile la comparaison de leurs résultats, mais n'en permettent pas moins de relever des indications peu concordantes et en partie nettement contradictoires. C'est ce qui nous a incité à reprendre le problème en accordant une attention particulière à la nature des oxydes et notamment à la constitution saline de certains d'entre eux.

Dans le but de mettre en évidence une relation entre le comportement des systèmes soumis à l'échange et l'état de valence du manganèse y participant, des réactions d'échange furent effectuées avec des oxydes contenant soit uniquement du manganèse tétravalent, soit uniquement du manganèse bivalent, soit l'un et l'autre conjointement. Les effets dus aux caractères chimiques des corps en présence furent différenciés de ceux provenant de leur structure et de leur état d'aggrégation, en faisant varier séparément la composition chimique et l'état physique des oxydes étudiés.

Une attention spéciale fut vouée aux phénomènes secondaires tels que les effets d'adsorption et de transport d'une phase à l'autre par réaction chimique. Il apparut en effet que ces phénomènes jouent

1) Extrait de la thèse N° 1942 EPF Zurich, à paraître prochainement.

2) Polissar & Libby, Am. Soc. **58**, 1372 (1936).

3) Broda, British Report N° 379 (1944).

4) Pullmann & Haïssinsky, J. Phys. et Rad. **8**, 36 (1947).