

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES PHOSPHATES (PRÉPARATION DU PHOSPHORE A BASSE TEMPÉRATURE)

PAR JEAN-CLAUDE HUTTER

INTRODUCTION. HISTORIQUE

Des recherches bibliographiques nous ont conduits à penser que la réduction des phosphates par l'hydrogène n'avait, jusqu'ici, été étudiée que de façon fragmentaire. Quelques auteurs ont obtenu des phosphures métalliques ; mais, souvent, la proportion de phosphore et de métal dans les produits obtenus était la même que dans le phosphate de départ ; par suite, on ne peut conclure à l'existence d'un composé défini. C'est ainsi que des produits contenant du phosphore et un métal ont été considérés comme des composés définis, alors qu'il s'agit — comme nous le verrons — de mélanges ou de solutions solides de plusieurs phosphures de formule plus simple.

— Rose, en réduisant par l'hydrogène le phosphate monoacide de cuivre ainsi que le pyrophosphate, obtient, à température élevée, le phosphure CuP , et à température plus basse, un sel de cuivre monovalent jaune. En réduisant l'orthophosphate neutre de cobalt, il obtient CO_3P_2 (1).

— Brett réduit le phosphate de bismuth et obtient un résidu de bismuth souillé de phosphore (2).

— Struve réduit le phosphate de fer (3) ; il réduit le phosphate de nickel (4) et obtient Ni_3P .

— Colson déplace par l'hydrogène l'argent du phosphate d'argent (5).

— Colani réduit les phosphates mono et diacide d'uranium hexa-

valent et obtient UO_2 à haute température. Au rouge sombre, il obtient des phosphates d'uranium tétravalent (6).

— Neogi et Adhicary, en réduisant l'anhydride phosphorique en présence de nickel, obtiennent de l'hydrogène phosphoré et un résidu de phosphates de nickel (7).

— Ipatiew et Nikolajew réduisent par l'hydrogène le phosphate monoacide de plomb en solution à des températures variant de 200° à 400° et sous des pressions allant de 220 à 416 atm. Ils obtiennent suivant les conditions d'expérience, du phosphite de plomb, du plomb, de l'acide phosphorique, du phosphore (8).

— Jansen, étudiant la réduction du phosphate tricalcique en présence de fer, constate une réduction très lente à partir de 600° . En l'absence de fer, il n'y a pas de réduction, même à 1000° (9).

— F. Olmer réduit le phosphate de fer et obtient le pyrophosphate ferreux à 380° et un phosphure à 620° (10).

La réduction par un gaz s'étudie généralement en chauffant le corps à réduire à une certaine température, soit dans un courant de gaz considéré, soit dans un espace clos, suivant que l'on a en vue l'étude des produits de la réduction, ou l'étude de l'équilibre. Ces méthodes ne renseignent pas sur le processus de la réduction.

Si, par exemple, le corps A est réduit à partir d'une certaine température en donnant le corps B, ce corps étant lui-même réduit à température plus élevée pour donner le corps C, le corps B a bien des chances de passer inaperçu. D'autre part, les températures de réduction sont bien mal déterminées. Pour faire une étude méthodique, on est obligé de faire de nombreuses expériences à différentes températures, ce qui est très long. Il est plus commode et plus fructueux d'utiliser une méthode d'étude des réactions à température linéairement croissante avec le temps, dont M. Guichard (11) a souligné l'intérêt.

Nous avons utilisé un dispositif imaginé par M. Pierre Jolibois, dans lequel une quantité déterminée de gaz réducteur G circule en circuit fermé, pendant que la température du four contenant le corps à réduire croît linéairement avec le temps. Un corps absorbant (anhydride phosphorique, potasse) élimine le gaz GO formé au cours de la réaction. La mesure de la pression dans l'appareil renseigne à chaque instant sur l'état d'avancement de la réaction. Cette méthode a déjà été utilisée par M. Jolibois pour l'étude de la réduction de l'oxyde d'uranium U_3O_8 (12), puis, sous sa direction, par M. François Olmer, pour l'étude de la réduction des oxydes de fer (10) et par M. J.-M. Dunoyer, qui étudia la réduction de l'anhydride chromique et du bioxyde de manganèse (13). Nous avons repris la même méthode, mais avec un appareil nouveau que nous nous sommes efforcés de rendre suffisamment précis pour obtenir des résultats quantitatifs.

La présente thèse comporte l'étude de la réduction des phosphates

par l'hydrogène. Dans une première partie, nous donnons la description de l'appareil utilisé, puis, dans une seconde partie, nous étudions successivement le comportement de divers phosphates.

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1) PRINCIPE

Une quantité déterminée du gaz réducteur circule dans un appareil entièrement clos. Le produit de l'oxydation du gaz est absorbé par un réactif approprié. Le corps à réduire est chauffé à une tempé-

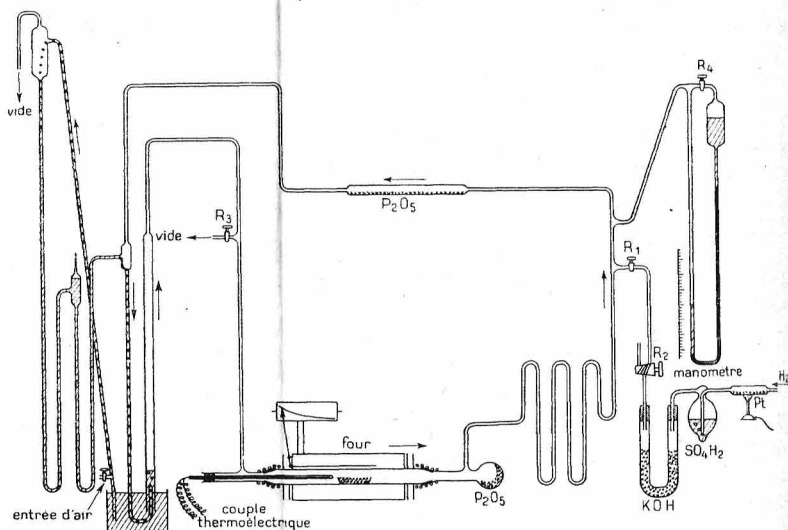


Fig. 1. — Appareil de réduction.

rature croissant linéairement avec le temps. En l'absence de réduction, la pression croît régulièrement. En portant en abscisses la température du four et en ordonnées la pression dans l'appareil, on obtient la courbe 1 de la figure 2. Si, au contraire, à partir d'une température t_1 il se produit une réduction, une certaine quantité de gaz donne

un produit d'oxydation qui est absorbé, et la pression baisse. La pression croît à nouveau quand la réduction est terminée. La mesure de la baisse de pression permet de calculer la quantité de gaz réducteur disparu, et, par suite, la quantité d'oxygène enlevé au corps à réduire. Dans le cas où il se forme un composé intermédiaire B (réduit lui-même à partir d'une température t_2), on obtiendra une courbe analogue à la courbe 2, si toutefois la loi de chauffe est convenable. En effet, si l'élévation de température est trop rapide pour que le corps A soit entièrement transformé en B avant que t atteigne t_2 , la courbe présentera un point d'inflexion. On aura, de même, un point

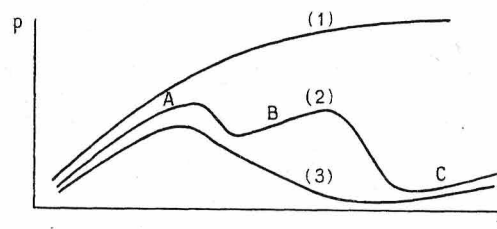


Fig. 2. — Courbes de réduction.

d'inflexion si plusieurs réactions se superposent, l'une étant plus rapide à une température donnée. L'allure de la courbe obtenue donne donc déjà un renseignement qualitatif sur la marche de la réaction.

Un étalonnage de l'appareil permet de calculer à chaque instant la quantité de gaz réducteur qui a été utilisée depuis le début de l'expérience, et, en particulier, les quantités de gaz utilisées pour obtenir les produits correspondant aux paliers de la courbe.

Pour chaque phosphate, nous commençons donc par faire une expérience au cours de laquelle la température s'élève régulièrement et en l'espace de 4 heures, depuis la température ambiante jusqu'à 1000° , puis nous traçons la courbe des pressions en fonction de la température. Les paliers de cette courbe décèlent la formation de composés intermédiaires et nous obtenons déjà, par le calcul de la quantité de gaz réducteur utilisé, un premier renseignement sur leur composition. Pour les obtenir, nous recommençons une expérience en maintenant la température du four à une température inférieure à celle pour laquelle la réduction du composé intermédiaire commence, température qui nous est donnée par l'examen de la courbe précédente. Nous sommes prévenus de la fin de la réaction par l'arrêt de la baisse de pression. Une seule expérience, et c'est là un avantage de la méthode, nous renseigne donc sur :

1° La température à laquelle la réduction commence de façon sensible.

2° La formation des composés intermédiaires.

3° La quantité d'oxygène enlevé au corps à réduire (ou la quantité d'hydrogène fixé sur lui).

Nous étudions ensuite les produits de la réduction, intermédiaires et finaux par les méthodes ordinaires de la chimie analytique. Nous indiquerons la méthode suivie dans chaque cas particulier. Souvent, la perte en oxygène et la perte de poids suffisent; l'analyse n'apporterait rien de plus.

Nous avons, de plus, caractérisé ces produits, par leur spectre de rayons X.

2) DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Pour obtenir une réduction complète et ne pas aboutir à un équilibre, l'hydrogène doit passer sur le corps à réduire, de façon à entraîner la vapeur d'eau formée. Celle-ci est absorbée par du P_2O_5 placé à la sortie du four. Une mesure du taux de réduction nous est fournie par la quantité d'hydrogène utilisée, donc par la baisse de pression si nous opérons en vase clos. Les deux conditions sont réalisées grâce à l'emploi d'une tuyauterie fermée, traversant un four dans lequel est placé le corps à réduire, et parcourue par le courant d'hydrogène. L'appareil représenté figure 1 comprend :

- Un appareil générateur et laveur d'hydrogène.
- Un circuit en verre pyrex (et en silice fondue dans la partie traversant le four).
- Un four avec régulateur de température et couple thermoelectrique.
- Une chute à mercure pour assurer la circulation des gaz.
- Un manomètre à mercure.

L'installation comporte, de plus, une pompe de Langmuir et une pompe à palette, destinée à faire le vide dans l'appareil. La pompe à palette sert, d'autre part, à la remontée du mercure alimentant la chute. Une jauge de MacLeod permet le contrôle du vide.

a) *Appareil générateur d'hydrogène.* — Celui-ci est constitué par un Kipp à zinc et acide chlorhydrique dilué. L'hydrogène passe dans un tube de silice chauffé au rouge et contenant de la mousse de platine, où il est débarrassé de toutes traces d'oxygène. Il passe ensuite dans une ampoule laveuse à acide sulfurique qui sert, de plus, à contrôler le débit. Il est débarrassé des vapeurs d'acide et d'eau par passage sur de la potasse en pastilles dans un tube en U. Le générateur est relié au circuit par un rodage graissé et un robinet R_1 ferme la communication. Le robinet R_2 à triple voie permet de purger le

générateur sans le séparer du reste de l'appareil. Le robinet du Kipp est toujours ouvert de façon à laisser l'installation sous pression et à éviter ainsi les rentrées d'air.

b) *Four.* — Nous avons utilisé un four à réglage automatique, système Chevenard-Joumier, qui permet de faire croître la température, suivant une loi fixée à l'avance. La courbe des températures en fonction du temps est matérialisée par une lame d'argent placée sur un tambour mù par un mouvement d'horlogerie; au contact de cette lame le circuit du relais est fermé par une aiguille qui est reliée par l'intermédiaire d'un levier à une tige de dilatation placée dans le four.

Dans toutes nos expériences, nous avons fait croître la température linéairement avec le temps à raison de 250° par heure. Nous n'avons pas dépassé 1000° . La température est donnée par un couple thermoelectrique Pt. Pt rhodié relié à un millivoltmètre.

c) *Tuyauterie.* — Le tube de réaction est un tube de silice fondue terminé par deux rodages rendus étanches par de la picéine. Le diamètre intérieur du tube est de 12 mm. Le refroidissement à la sortie du four est assuré par des disques d'aluminium augmentant la surface d'échange, et par une circulation d'eau dans un tuyau de plomb. Un petit ballon garni de P_2O_5 s'adapte à un rodage qui prolonge le tube de silice. Le circuit des gaz débouche dans le tube de réaction par une ouverture latérale. L'introduction du produit, placé dans un nacelle de porcelaine vernissée, s'effectue aisément grâce à la flexibilité du tube de verre placé en accordéon. Le robinet R_3 est relié à l'installation à vide.

d) *Manomètre.* — La pression est mesurée en un point du circuit à l'aide d'un manomètre à mercure. Ce manomètre comporte une partie capillaire qui amortit les oscillations dues aux fluctuations de régime de la chute à mercure.

e) *Chute à mercure.* — La circulation des gaz est entretenue par une chute à mercure. Une pompe à vide assure la remontée du mercure. Celui-ci s'élève à plus de 76 cm. grâce à une entrée d'air, située à la partie inférieure du tube, qui interrompt la colonne de mercure par des bulles d'air. Un robinet, placé sur l'entrée d'air, permet de régler le débit de mercure et, par conséquent, la vitesse de circulation des gaz.

3) ÉTUDE THÉORIQUE DE L'APPAREIL

Au cours du chauffage, une partie de l'appareil est à la température $T^\circ K$ du four; soit v son volume. Le reste de l'appareil, de volume nv , est à la température ambiante $\theta^\circ K$. Soient m le nombre

de molécules de gaz contenu dans l'appareil et p la pression. La loi des gaz parfaits donne :

$$m = \frac{pv}{RT} + \frac{p^2 v}{R^2 T^2}$$

Soit V le volume total, $V = (n + 1)v$:

$$p = \frac{Rm\theta}{V} \cdot \frac{n+1}{n+\bar{T}}$$

La pression n étant donnée par le manomètre, la température T par le couple thermoélectrique, on en déduit m . Les deux quantités V et n sont fournies par un étalonnage de l'appareil, effectué en réduisant, par exemple, des quantités connues d'oxyde de plomb.

4) DESCRIPTION D'UNE OPÉRATION TYPE

Nous chargeons dans l'appareil une quantité de produit telle que sa réduction complète consomme 2/1 000 de molécule-gramme de gaz réducteur (Le volume total a été choisi de façon que cette réduction corresponde à une baisse de pression de 50 mm. de Hg environ).

Nous faisons croître régulièrement la température du four à raison de 250° par heure et nous relevons à intervalle de temps régulier, la température ambiante, la température du four, et la pression. Ces données permettent de calculer à chaque instant la quantité de gaz réducteur utilisé. La courbe des pressions, en fonction de la température, indique l'allure de la réaction.

DEUXIÈME PARTIE

RÉDUCTION DES PHOSPHATES PAR L'HYDROGÈNE

Nous avons réduit les phosphates de cuivre, d'argent, de mercure, de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine, de bismuth, de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et d'uranium. Les phosphates des métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont pas réduits, du moins

en dessous de 1 000°. Le phosphate d'aluminium n'est réduit que très lentement à partir de 900° et il reste de l'alumine, le phosphore distillant.

Sauf dans quelques cas particuliers, nous avons préparé les orthophosphates par précipitation à partir d'une solution d'orthophosphate disodique, et les pyrophosphates par précipitation à partir d'une solution de pyrophosphate de sodium obtenu par calcination de phosphate disodique. Nous avons vérifié leur composition par l'analyse. Nous indiquons, pour chacun d'eux, le mode exact de préparation et la méthode d'analyse que nous avons employés.

Phosphate de plomb.

Préparation. Analyse. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de plomb suivant les indications de H. Alders et A. Stahler (14). Une solution à 0,025 mol. par litre de phosphate disodique est versée à l'ébullition dans une solution à 0,025 mol. par litre d'acétate de plomb légèrement acétique en grand excès. Si on opère à froid, on obtient du phosphate biplombique. Sans excès d'acétate de plomb, il se forme un mélange complexe contenant du sodium.

Le précipité blanc qui décante bien est lavé à l'eau bouillante et séché à l'étuve.

Pour l'analyse, une prise est dissoute dans l'acide nitrique et on précipite le sulfate de plomb par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On évapore au bain de sable jusqu'à dégagement de vapeurs de SO₃, on laisse refroidir et reprend par l'eau. Après quelques heures, on filtre sur verre fritté, on lave avec une solution à 4 o/o d'acide sulfurique, on calcine à 400° et on pèse SO₄Pb.

P₂O₅ est dosé dans le filtrat après ébullition prolongée pour transformer les acides pyro et métaphosphoriques, formés lors de l'évaporation au bain de sable, en acide ortho. On précipite le phosphomolybdate d'ammonium et passe à l'anhydride phosphomolybdique, suivant la méthode de Woy.

La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : PbO, 82,0 ; P₂O₅, 17,2 ; H₂O, 0,9 ; PbO/P₂O₅ = 3,03.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule (PO₄)₂Pb₃, préparé comme indiqué ci-dessus, calciné à 700° et finement pulvérisé. Les résultats sont représentés par la courbe (2) de la figure 3. La réduction commence de façon sensible à 575°, dès 650° on voit un dépôt de phosphore se former sur le tube à la sortie du

four. Ce dépôt est jaune ambré, il devient phosphorescent lorsqu'on laisse rentrer l'air dans l'appareil et s'enflamme lorsqu'on chauffe le tube. C'est du phosphore blanc.

La nacelle ne contient plus que du plomb. L'essai avec un papier imbibé d'une solution de chlorure mercurique dans l'iodure de potassium sur une prise de gaz dans l'appareil est négatif, et montre donc l'absence de phosphure d'hydrogène.

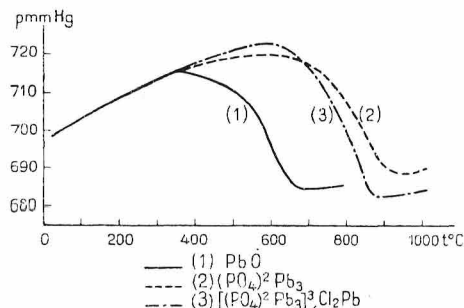
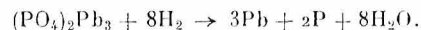


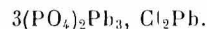
Fig. 3.

D'ailleurs le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$.

La réduction est donc complète et tout le phosphore a été libéré :



La réduction du phosphate de plomb par l'hydrogène peut donc constituer une préparation du phosphore. Ce mode de préparation peut être envisagé à l'état industriel car il existe un composé, le chlorophosphate de plomb, qui, comme l'ont montré MM. Jolibois et Chaudron (15), peut être obtenu facilement et à température ordinaire à partir des phosphates de chaux naturels. Il suffit d'agiter une suspension dans l'eau, de phosphate de chaux et de chlorure de plomb, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour catalyser la réaction. Il se forme un précipité très dense ayant la composition :

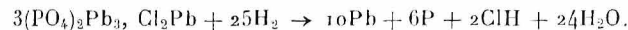


Ce composé existe à l'état naturel. C'est la pyromorphite qui constitue un minerai secondaire de plomb.

Nous avons d'abord préparé ce composé à partir du phosphate tricalcique pur, pour l'obtenir exact et étudier sa réduction.

Réduction du chlorophosphate de plomb. — Nous chargeons dans l'appareil 1/12 000 de molécule (de façon à avoir 1/1 000 de O_2) du produit ainsi préparé, et séché à l'étuve à 110°. La réduction (voir figure 3) commence de façon sensible à partir de 575° et elle est un peu plus rapide que celle du phosphate simple.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,01 \cdot 10^{-3} H_2$. À la fin de l'expérience, l'hydrogène contient des traces de gaz chlorhydrique. La nacelle ne contient plus que du plomb :



Remarquons que 1 molécule de H_2 sur 25 donne naissance à 2 molécules de HCl gazeux. Il y a, par suite, disparition de 23 molécules gazeuses pour 1 molécule de chlorophosphate. On devrait donc obtenir une baisse de pression correspondant à la disparition de $23/12\ 000 = 1,92 \cdot 10^{-3}$ molécules gazeuses. La différence avec le nombre 2,01 trouvé peut s'expliquer par la dissolution d'une partie de HCl dans l'eau formée au cours de la réduction.

Préparation du phosphore par réduction du chlorophosphate de plomb.

— Pour montrer qu'il est possible de préparer industriellement le phosphore par ce procédé, nous avons préparé du chlorophosphate de plomb à partir du phosphate naturel, et nous l'avons réduit à 800° dans un courant d'hydrogène. Nous sommes partis d'un phosphate de Gafsa, titrant :

Anal. o/o : P_2O_5 , 32; CaO , 50,9; F , 3,4; CO_2 , 2,8; H_2O , 2,3; SiO_2 , etc...

Nous avons agité pendant 24 heures dans une fiole Borrel à billes un mélange de : 100 g. de phosphate, 250 g. de chlorure de plomb, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 1 litre d'eau.

Il faut mettre une quantité d'acide chlorhydrique un peu plus grande que celle employée dans le cas du phosphate pur, car une partie est neutralisée par le carbonate de chaux que contient le phosphate naturel.

Au bout de 24 heures, les grains sont remplacés par un précipité blanc grisâtre, très fin, qui décante facilement. Celui-ci est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve 110°. Nous avons obtenu ainsi 205 g. de produit.

Analyse. — Les teneurs en Pb et en P_2O_5 sont obtenues comme pour le phosphate de plomb, après dissolution dans l'acide nitrique étendu et séparation par filtration de l'insoluble.

Le chlore est titré sur une prise par précipitation du chlorure d'argent après dissolution dans l'acide nitrique et séparation de l'insoluble.

Anal. o/o : P_2O_5 , 14,9; Pb , 69,6; Cl , 3,9; P_2O_5/Pb 0,31; P_2O_5/Pb , th = 0,3.

Sur les 32 g. de phosphore contenus dans les 100 g. de phosphate naturel, $14,9 \times 205/100 = 31$ g. sont passés dans le chlorophosphate obtenu, soit 97 o/o.

Réduction. — Nous faisons la réduction dans un appareil comprenant:

1° Un Kipp à zinc et acide sulfurique, un flacon laveur à potasse, un tube de pyrex contenant des copeaux de cuivre et chauffé au rouge, un flacon laveur à acide sulfurique concentré et un tube contenant de l'anhydride phosphorique, pour la préparation et la purification de l'hydrogène.

2° Un four à résistance. Le tube de réaction est un tube de porcelaine de 30 mm. de diamètre intérieur. Il est relié à une extrémité au générateur d'hydrogène par une tétine en pyrex fixée par un joint de picéine. Cette extrémité du tube de porcelaine est refroidie par une circulation d'eau dans un tuyau de plomb. La température est donnée par un couple Pt, Pt rhodié.

3° Un dispositif récepteur du phosphore. Une tulipe en pyrex est fixée par un joint d'amiante à l'autre extrémité du tube de porcelaine qui émerge le moins possible du four. Le tube de la tulipe est recourbé et plonge à travers un bouchon à deux trous dans un petit ballon plein d'eau, lui-même immergé dans un béccher rempli d'eau chaude. Un tube à dégagement passe à travers le deuxième trou du bouchon.

La tulipe est entourée d'une toile métallique chauffée au rouge par un bec papillon, de façon à y éviter le dépôt de phosphore. 20 g. de produit précédemment préparé sont chargés dans une nacelle de porcelaine qui est introduite dans le four.

Nous chauffons d'abord à 650°, le dégagement de phosphore se produit, mais lentement. Nous chauffons alors à 800°, le dégagement devient plus abondant. Au bout de 5 heures, il ne semble plus se dégager de phosphore. Après refroidissement du four, nous retirons la nacelle. Celle-ci contient un culot de plomb surmonté d'une scorie formée des impuretés du phosphate naturel. Il n'y a plus de traces de phosphore.

Le phosphore obtenu est du phosphore blanc très pur.

Cette méthode de préparation du phosphore, dont l'intérêt réside dans la température relativement basse de la réaction (800° au lieu de 2 000° dans les procédés classiques de réduction par le charbon) a fait l'objet d'une publication (16) et d'un brevet du Service des Poudres et Explosifs (17). Remarquons que le plomb, introduit sous forme de chlorure, se retrouve en fin d'opération, et peut servir à fabriquer le chlorure de plomb nécessaire à la préparation du chlorophosphate.

Phosphates d'étain.

Préparation. — Nous n'avons pas préparé les phosphates stanneux, très difficiles à obtenir exacts. Mais nous avons réduit un phosphate stannique non défini, obtenu de la façon suivante. De l'étain métallique est attaqué au bain-marie par un mélange d'acide nitrique et d'acide phosphorique concentrés. Lorsque tout l'étain est attaqué, on évapore à sec et on calcine à 600°.

Réduction. — Le produit obtenu n'étant pas un composé défini, nous n'avons pas jugé utile de faire une expérience quantitative et nous en avons réduit une quantité quelconque.

La courbe (1) de la figure (4) montre qu'une réduction lente se produit à partir de 300° : passage de l'étain stannique à l'état stanneux ou bien réduction d'oxyde libre.

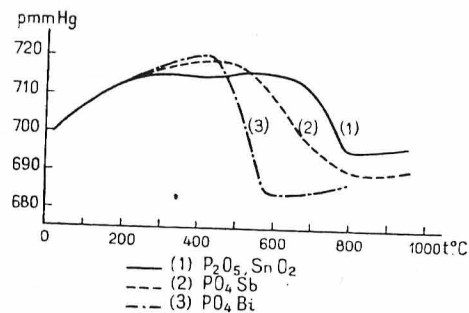


Fig. 4.

Puis, à partir de 600°, une réduction rapide se produit et il se forme un dépôt de phosphore à la sortie du four. A 800° la réaction est terminée.

La nacelle ne contient plus alors que de l'étain avec des traces de phosphore.

Le phosphate d'étain est donc réduit avec mise en liberté du phosphore et de l'étain. L'absence de phosphures d'étain ne doit pas nous étonner.

M. Jolibois a, en effet, montré que le phosphure Sn₃P₄, le plus stable, perdait son phosphore à partir de 480° (18).

Phosphate d'antimoine.

Préparation. — La précipitation ne donne rien, aussi utilisons-nous une autre méthode. De la poudre d'antimoine est attaquée par un mélange d'acides nitrique et phosphorique moyennement concentrés vers 100° en donnant un phosphate PO_4Sb insoluble.

Nous mélangeons dans un Erlenmeyer 5 g. d'antimoine, 40 cm³ d'acide nitrique, 30 cm³ d'acide phosphorique concentré et 100 cm³ d'eau, et nous laissons au bain-marie pendant 2 jours. Nous décantons le précipité blanc formé, nous le lavons à l'eau (une fois seulement, car l'eau produit une hydrolyse de PO_4Sb , et P_2O_5 passe dans l'eau de lavage) puis filtrons et lavons à l'alcool absolu, et séchons à l'étuve à 110°.

Analyse. — Sur une prise de 0,2 g. environ, nous éliminons l'antimoine par réduction par le cyanure de potassium en présence de carbonate de soude, dans un creuset de porcelaine chauffé au bec bunsen pendant 30 minutes. L'antimoine métallique se rassemble en un globe. Nous reprenons par l'eau, filtrons et titrons P_2O_5 dans le filtrat par la méthode ordinaire.

L'antimoine est dosé sur une autre prise dissoute dans l'acide chlorhydrique. Nous précipitons Sb_2S_3 par la méthode de Wertmann et Metzel (19).

La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

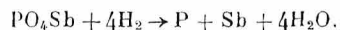
Anal. o/o : Sb_2O_3 , 67,0 ; P_2O_5 , 31,9 ; H_2O , 1,4 ; $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,02$.

Réduction. — La réduction commence de façon sensible à 450° et se poursuit régulièrement sans palier, jusqu'à réduction complète.

A la sortie du four, sur la paroi du tube, il y a, en allant du chaud au froid, successivement un dépôt brillant d'antimoine, un dépôt noir, et un dépôt de phosphore.

La nacelle contient de l'antimoine exempt de phosphore. Nous avons gratté le dépôt noir et nous y avons caractérisé du phosphore et de l'antimoine.

C'est probablement du phosphore d'antimoine formé par la combinaison directe de phosphore et d'antimoine condensés à la sortie du four :



Phosphate de bismuth.

Préparation. — Nous préparons le phosphate de bismuth, PO_4Bi , suivant la méthode indiquée par Charlot et Bézier (20) pour le dosage du bismuth par la précipitation du phosphate de bismuth.

Une solution nitrique de bismuth (0,04 molécule $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$, dans 400 cm³ d'eau additionnée de 4 cm³ d'acide nitrique concentré) est neutralisée jusqu'à début de précipitation par l'ammoniaque puis additionnée de 2 cm³ d'acide nitrique concentré, et portée à ébullition. Nous ajoutons très lentement, et en agitant, 250 cm³ de solution bouillante contenant 0,05 molécule $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Nous maintenons le mélange à 80° pendant 1 heure, filtrons le précipité blanc qui décante facilement et lavons à l'eau distillée. Le produit est séché à l'étuve à 150°.

Analyse. — Une prise est dissoute dans l'acide nitrique et on précipite Bi_2S_3 par l'hydrogène sulfuré. Pour cela, la solution est presque neutralisée par l'ammoniaque et on la sature de SH_2 . On filtre sur creuset de Gooch, on lave à l'eau chargée de SH_2 , à l'alcool, au sulfure de carbone et de nouveau à l'alcool. On sèche à 100° et pèse Bi_2S_3 .

P_2O_5 est dosé dans le filtrat après ébullition pour chasser SH_2 . La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : Bi_2O_3 , 74,6 ; P_2O_5 , 22,8 ; H_2O , 2,3 ; $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,02$.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/2 000 de molécule PO_4Bi , soit 0,152 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné au rouge.

La réduction commence de façon sensible à 425° et elle est tout de suite très rapide.

Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four et la nacelle ne contient que du bismuth.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$.

La réduction est donc complète et il ne se forme pas de phosphure de bismuth :



Phosphate de chrome.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de chrome trivalent en versant une solution d'alun de chrome à 0,1 molécule $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, 12 H_2O par litre dans un excès de solution de phos-

phate disodique à 0,15 molécule par litre. Le précipité cristallin violet décante très bien. Nous le filtrons, lavons à l'eau froide et séchons à l'étuve à 110°. Il devient vert. Après calcination à 600° pour éliminer l'eau, il devient marron.

Analyse. — Nous faisons une fusion alcaline oxydante avec du peroxyde de sodium et nous reprenons par l'eau. P_2O_5 est dosé par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien après addition d'acide chlorhydrique et neutralisation à l'ammoniaque. Le précipité est calciné à l'état de pyrophosphate de magnésium et pesé. Le chrome est dosé dans le filtrat, après ébullition, pour chasser l'excès d'ammoniaque, par précipitation du chromate de baryum par l'acétate de baryum en milieu légèrement acétique et à l'ébullition (21). On filtre sur creuset de Gooch, lave à l'alcool étendu et sèche à l'étuve. Le creuset est chauffé d'abord lentement avec un couvercle jusqu'à 600°, puis sans couvercle jusqu'à ce que le précipité soit devenu uniformément jaune.

Anal. o/o : P_2O_5 , 38,7; Cr_2O_3 , 41,1; H_2O , 20,0; $Cr_2O_3/P_2O_5 = 0,98$.

La teneur en eau pour $PO_4Cr, 2H_2O$ est de 19,7 o/o.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/2 000 PO_4Cr , soit 0,0735 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°.

La réduction commence de façon sensible à 600°. Elle devient rapide à 800°.

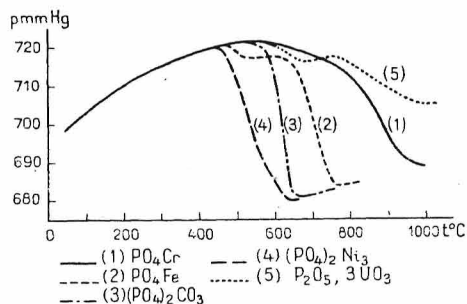


Fig. 5.

Dès 720°, du phosphore se dépose à la sortie du four.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,08 \cdot 10^{-3} H_2$.

La réduction est donc complète.

Il reste dans la nacelle une poudre gris noir d'aspect métallique.

Elle est difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Elle est soluble dans l'acide nitrique concentré.

La pesée de la nacelle donne un poids restant de 0,0366 g. Sur ce poids 0,0260 g. sont dus à 1/2 000 de Cr; il reste 0,0106 g. qui ne peuvent être que du phosphore, soit pour 1 Cr : $10,6 \times 2/31 = 0,70 P$. On a donc un mélange de phosphures de chrome répondant à la formule CrP 0,70.

Faller et Biltz (22) ont montré par l'analyse tensimétrique et par l'étude aux rayons X que les seuls phosphures de chrome définis étaient CrP_2 , CrP , Cr_2P et Cr_3P et que le phosphure stable à haute température jusque vers 1 000° était CrP .

Le spectre Debye et Scherrer obtenu avec notre produit CrP 0,70 est la superposition des spectres obtenus par Meisel et Zumbusch avec les phosphures CrP et Cr_2P de Fallier et Biltz.

Nous avons donc obtenu par réduction du phosphate PO_4Cr un mélange des phosphures CrP et Cr_2P avec libération de phosphore.

Phosphate de manganèse.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de manganèse bivalent en versant une solution de sulfate de manganèse à 0,05 mol. par litre dans un excès de solution de phosphate disodique à 0,05 mol. par litre. Le précipité blanc gélatineux décante difficilement. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. On précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium, après avoir presque neutralisé la solution par l'ammoniaque. Le précipité est calciné à 1 000° et l'oxyde formé repris par l'acide sulfurique.

On sèche au bain de sable, on calcine et on pèse SO_4Mn . La teneur en eau est obtenue par calcination à 500°.

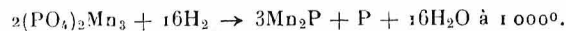
Anal. o/o : P_2O_5 , 35,0; MnO , 51,6; H_2O , 13,4; $MnO/P_2O_5 = 2,97$.

L'hydrate $(PO_4)_2Mn_3, 3H_2O$ contient 13,2 o/o d'eau.

Réduction. — Nous chargeons 1/4 000 de mol. $(PO_4)_2Mn_3$, soit 0,1024 g. de l'hydrate $(PO_4)_2Mn_3, 3H_2O$ préparé comme indiqué ci-dessus.

La réduction ne commence qu'à 850° et même à 1 000° elle est très lente. Elle est cependant complète comme le montre le calcul de la quantité d'hydrogène disparu qui donne $2,1 \cdot 10^{-3} H_2$. L'excès d'hydrogène disparu est probablement dû à une diffusion à travers le tube de silice qui a été maintenu à 1 015° pendant 1 heure.

Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four. La nacelle contient une poudre grise d'aspect métallique. Sa pesée donne 0,0525 g. qui comprennent $3/4$ 000 Mn pesant 0,0412 g. La différence 0,0113 g. ne peut être que du phosphore. Le produit contient donc pour 1 atome de manganèse $0,0113 \times 4\,000/3 \times 31 = 0,49$ atome de phosphore. Nous obtenons donc le phosphore répondant à la formule Mn_2P .



Ce phosphore a déjà été obtenu par combinaison directe des éléments, par Biltz et Wiechmann (23).

Phosphate de fer.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de fer trivalent suivant la méthode indiquée par Olmer (10). Une solution de phosphate diammonique à 0,15 mol. par litre est versée en excès dans une solution de chlorure ferrique à 0,1 mol. par litre. Le précipité est gélatineux et décante difficilement; il est filtré, lavé à l'eau, et calciné à 500° . Nous ne préparons pas l'orthophosphate par la méthode habituelle au phosphate disodique, car il contient alors du phosphate de sodium dont on ne peut le débarrasser par lavage.

Analyse. — Le fer est titré par manganimétrie après dissolution dans l'acide sulfurique et réduction par le zinc.

P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium, après dissolution dans l'acide nitrique.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 47,1; Fe_2O_3 , 52,7; $Fe_2O_3/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — La réduction du phosphate de fer a déjà été étudiée par F. Olmer (10), dans un appareil analogue au nôtre. Il a constaté que la réduction qui commence à 380° pour ce produit seulement séché et à 460° pour un produit calciné, conduit d'abord au pyrophosphate ferreux, puis celui-ci est réduit à partir de 620° en donnant le phosphore FeP.

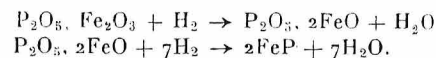
Nous chargeons dans l'appareil $1/2\,000$ PO_4Fe , soit 0,0754 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus.

La réduction commence de façon sensible à 460° , s'arrête et reprend à 620° ; elle devient alors très rapide. Il n'y a pas de dépôt de phosphore à la sortie du four. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

$0,3 \cdot 10^{-3} H_2$ au palier — $2,9 \cdot 10^{-3} H_2$ en fin de réduction.

On en déduit pour 2 mol. PO_4Fe ou P_2O_5, Fe_2O_3 , le départ de : $0,3 \times 4\,000 = 1,2$ atome d'oxygène au palier et de $2,9 \times 4\,000 = 11,6$ atomes d'oxygène en fin de réduction. Ces chiffres correspondent bien aux résultats de F. Olmer. L'écart entre 1,2 et le chiffre 1 qui correspond à la formation du pyrophosphate ferreux $P_2O_5, 2FeO$ s'explique par la faible quantité d'hydrogène disparu, ce qui entraîne une grande erreur relative.

Le produit final de la réduction est le phosphore FeP.



Phosphates de cobalt.

Nous réduisons les ortho, pyro et métaphosphates de cobalt de façon à avoir des rapports Co/P différents. Nous pouvons ainsi espérer obtenir des phosphures différents.

1) ORTHOPHOSPHATE NEUTRE DE COBALT

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de cobalt en versant à l'ébullition une solution de phosphate disodique à 0,1 mol. par litre, dans un excès de solution de chlorure de cobalt à 0,2 mol. par litre. Le précipité rose décante bien. Il est lavé, filtré et séché à l'étuve à 130° . Il devient violet.

Analyse. — Nous utilisons une méthode analogue à celle qu'a utilisée M. Jolibois pour le dosage des phosphures de nickel (18). Une prise est dissoute dans l'acide chlorhydrique et P_2O_5 est dosé par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien après neutralisation par l'ammoniaque. Le précipité, qui contient un peu de cobalt, comme l'indique sa couleur légèrement bleutée, est redissous dans l'acide chlorhydrique et reprécipité par l'ammoniaque après addition d'un peu de mixture magnésienne. On le calcine et on pèse le pyrophosphate de magnésium obtenu. Le filtrat est évaporé à sec au bain-marie, puis au bain de sable pour chasser la plus grande quantité possible de chlorure d'ammonium. On reprend alors par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et on chauffe jusqu'à dégagement de vapeurs de SO_3 . On reprend par l'eau, et on dose le cobalt par électrolyse dans les conditions ordinaires.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 33,9; CoO, 53,4; H_2O , 12,3; $CoO/P_2O_5 = 3,01$.

2) PYROPHOSPHATE DE COBALT

Préparation. — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate de sodium à 0,05 mol. par litre dans une solution en excès de chlorure de cobalt à 0,1 mol. par litre. Le précipité rose gélatinieux ne décante pas. Nous le séparons à la centrifugeuse et nous le lavons sur filtre. Séché à l'étuve à 130° il devient violet.

Analyse. — Nous employons la même méthode que pour l'orthophosphate, mais après ébullition de la solution pour transformer l'acide pyro en acide ortho.

Anal. o/o : P_2O_5 , 44,7; CoO, 47,5; H_2O , 6,9; $CoO/P_2O_5 = 2,02$.

3) MÉTAPHOSPHATE DE COBALT

Préparation. — L'essai de précipitation avec le trimétaphosphate de sodium ne donne rien. Nous utilisons alors la méthode de Maddrell (24). Du sulfate de cobalt est traité par de l'acide orthophosphorique en excès; on évapore au bain de sable et on chauffe le résidu à 300°. Nous devons calciner le produit à 800° pour ne pas avoir d'excès de P_2O_5 .

Analyse. — Nous employons la même méthode que ci-dessus, après transformation de l'acide méta en acide ortho. Pour ce faire, la solution nitrique est additionnée de nitrate d'ammonium, et évaporée au bain de sable, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus, dans le fond du bécher, qu'une fine couche de liquide. On rajoute de l'eau et de l'acide nitrique et on évapore une deuxième fois de la même façon.

Anal. o/o : P_2O_5 , 65,6; CoO, 34,2; $CoO/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — a) ORTHOPHOSPHATE DE COBALT. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de $(PO_4)_2CO_3$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 500°. La réaction commence de façon sensible à 550° et devient brutale à 600°. Elle se termine, et la réduction est alors complète à 660°, comme le montre le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, qui donne $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$. Il n'y a pas de dépôt de phosphore et la nacelle contient une poudre noire. La pesée de la nacelle donne un poids restant de 0,058 g., ce qui correspond à 2 o/o près à 1/4 000 Co_3P_2 .

On ne peut pas en conclure que le produit obtenu est le composé défini répondant à la formule CO_3P_2 , car on est parti d'un composé contenant du phosphore et du cobalt dans le même rapport. En fait, nous verrons, par la suite, qu'il s'agit du mélange des phosphures CoP et Co_2P .

b) PYROPHOSPHATE DE COBALT. — La réduction est tout à fait analogue à celle de l'orthophosphate. Elle commence à 560° et elle est très rapide. Elle est terminée à 700°, nous arrêtons le chauffage à 790°. Il n'y a pas de dépôt de phosphore. Il reste dans la nacelle une poudre noire dont le poids correspond à CoP. Comme pour l'orthophosphate, on ne peut en conclure que le produit obtenu est le composé défini répondant à cette formule. En fait, nous verrons par la suite qu'il s'agit bien du phosphure CoP.

c) MÉTAPHOSPHATE DE COBALT. — La réduction est analogue aux deux précédentes, mais plus lente. Elle n'est terminée qu'à 850°, nous arrêtons le chauffage à 950°. Dès 675°, il se forme un dépôt de phosphore à la sortie du four. La nacelle qui contient une poudre noire, accuse une perte de poids de 0,0471 g., soit 0,032 g. d'oxygène (puisque tout l'oxygène du produit chargé (1/3 000 $(PO_3)_2Co$) a été enlevé), et donc 0,0151 de phosphore qui représente 1/2 000 P. Il reste, par suite, dans la nacelle 1/3 000 Co et 1/6 000 P, ce qui correspond à la formule Co_3P . Comme nous arrivons à un rapport CoP simple, alors qu'une partie du phosphore a distillé, il y a de grandes chances pour que le produit obtenu soit un composé défini. Nous recommençons d'ailleurs l'expérience en allant jusqu'à 1 000° et en maintenant cette température pendant 1 heure, nous obtenons le même résultat. On peut donc conclure que le produit obtenu est bien le phosphure Co_2P .

Réduction en présence de phosphate d'étain. — Les expériences précédentes nous ont fourni des produits dont la composition répondait aux formules Co_3P_2 , CoP et Co_2P . Mais les proportions de phosphore et de cobalt dans les deux premiers, sont celles des phosphates de départ. Il n'est donc pas sûr que l'on ait bien obtenu des composés définis. Par contre, si l'on obtenait ces mêmes proportions en opérant en présence d'un excès de phosphore, cette conclusion s'imposerait. Or, nous avons vu précédemment que les phosphates d'étain étaient réduits à partir de 600° avec libération de phosphore et qu'il restait l'étain métallique. Nous nous inspirons, d'autre part, de la méthode de M. Jolibois (18) qui préparait par synthèse des phosphures métalliques en présence d'étain et de phosphore en excès, l'étain servant de volant par suite de la formation de phosphures d'étain instables. Nous réduisons à différentes températures des mélanges de phosphate de cobalt et de phosphate d'étain. Il se forme ainsi, en présence d'un excès de phosphore, les phosphures de cobalt les plus riches en phosphore, stables à la température considérée. Ces phosphures se dissolvent dans l'étain et, au refroidissement, ils cristallisent. Nous les séparons en attaquant le culot métallique par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'étain et non les phosphures.

Préparation du mélange. — De façon à obtenir un mélange intime, nous chauffons au bain de sable jusqu'à attaque complète de l'étain et évaporation à sec, un mélange d'étain en poudre, de nitrate de cobalt, d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique, en proportions calculées pour avoir environ 2 atomes de phosphore et 5 d'étain pour 1 atome de cobalt. Nous calcinons le produit obtenu pour décomposer le nitrate qui n'aurait pas été transformé et pour chasser l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses.

Réduction. — Les expériences précédentes de réduction des phosphates de cobalt nous ont montré qu'il existait au moins un phosphore aussi riche en phosphore que CoP , stable au moins jusqu'à 790° et pouvant s'obtenir par réduction du phosphate de cobalt. Vers 950° c'est le phosphore Co_2P que l'on obtient. Nous faisons alors deux expériences, l'une à 750° , l'autre à 950° . Nous utilisons l'appareil qui nous a déjà servi pour la préparation du phosphore, que nous avons décrit à propos de la réduction du phosphate de plomb. Dans les deux cas, du phosphore se dépose à la sortie du four et il reste dans la nacelle un culot métallique que nous attaquons par de l'acide chlorhydrique concentré. Nous obtenons une poudre cristalline grise d'aspect métallique. Au microscope, le produit obtenu à 750° se présente sous forme de prismes hexagonaux courts; le produit obtenu à 950° , sous forme de baguettes hexagonales dont les faces sont attaquées (la solution était d'ailleurs légèrement bleutée, et avait donc dissous du cobalt). Nous analysons les deux produits, comme les phosphates de cobalt, après les avoir dissous dans l'acide nitrique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Produit obtenu à 750°		Teneurs th. pour CoP	Produit obtenu à 950°		Teneurs th. pour Co_2P
	Teneur en P.	Teneur en Co.		Teneur en P.	Teneur en Co.	
	34,7	35,0	34,5	20,9	21,0	20,8
	65,0	64,8	65,5	79,0	78,8	79,2

C'est donc bien le phosphore CoP que l'on obtient vers 750° par réduction des phosphates contenant plus d'un P pour un Co. Par ce mode de réduction, en présence d'un excès de phosphore, on n'obtient pas Co_3P_2 .

Analyse aux rayons X. — Les diagrammes Debye et Scherrer des différents phosphures de cobalt que nous avons préparés ont été obtenus avec la raie K_α du fer. Nous les avons représentés schématiquement figure 6 en portant les intensités relatives en ordonnées et

le double de la distance du centre du diagramme aux raies, en abscisses. Nous avons le même diagramme pour le produit de la réduction du pyrophosphate $\text{P}_2\text{O}_7\text{Co}_2$ et pour le phosphore CoP obtenu par la réduction en présence de phosphore et d'étain. Nous avons un autre diagramme pour le phosphore Co_2P obtenu d'une part par la réduction du métaphosphate à 950° , et d'autre part, par la réduction en présence de phosphate d'étain à 950° . Le diagramme du produit de la réduction de l'orthophosphate (PO_4) $_2\text{Co}_3$ est la superposition des deux précédents. Ces deux diagrammes coïncident avec ceux qu'ont obtenus Biltz et Heimbrecht (25) avec des phosphures préparés par synthèse.

Nous voyons donc que le produit de la réduction de l'orthophosphate de cobalt n'est pas un produit défini, mais un mélange des phosphures CoP et Co_2P . Le phosphore Co_3P_2 signalé par Rose (26), s'il

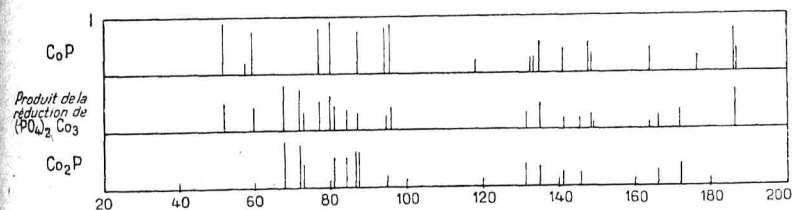


Fig. 6. — Diagrammes Debye et Scherrer des phosphures de cobalt.

existe, ne peut pas être préparé par voie sèche à chaud. Ces résultats sont conformes à ceux de Biltz et Heimbrecht, qui n'ont pu montrer par l'analyse tensimétrique et par les rayons X que l'existence de CoP et de Co_2P . Toutefois, nous obtenons Co_2P à une température un peu inférieure à celle (1100°) que ces deux auteurs indiquent pour la décomposition de CoP .

Phosphates de nickel.

— De même que pour le cobalt, nous réduisons les phosphates ortho, pyro et méta de nickel.

a) ORTHOPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — Nous essayons de l'obtenir par précipitation à partir d'une solution de phosphate disodique, mais le précipité gélatineux obtenu ne correspond pas à un composé défini. Nous utilisons alors la méthode indiquée par Ephraïm et Rossetti (27) pour la préparation de phosphates cristallisés. Du carbonate de nickel en suspension dans l'eau est attaqué à 60° par de l'acide phosphorique en proportion calculée pour avoir $1,5\text{P}_2\text{O}_5$ pour

3NiO. Le mélange est agité mécaniquement pendant 12 heures. Le précipité cristallin est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve.

Analyse. — Nous opérons exactement comme pour les phosphates de cobalt.

Anal. o/o : P_2O_5 , 28,0 ; NiO, 43,6 ; H_2O , 28,5 ; $NiO/P_2O_5 = 2,98$.

b) PYROPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate de sodium à 0,05 mol. par litre dans un excès de solution de chlorure de nickel à 0,1 mol. par litre. Le précipité vert décante assez bien. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve.

Analyse. — L'analyse conduite comme pour le pyrophosphate de cobalt, donne :

Anal. o/o : P_2O_5 , 43,2 ; NiO, 46,4 ; H_2O , 10,3 ; $NiO/P_2O_5 = 2,04$.

c) MÉTAPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — L'essai de précipitation avec une solution de métaphosphate de sodium ne donne rien. Nous utilisons alors la méthode de Maddrell (28). De l'oxyde de nickel est traité par de l'acide orthophosphorique en excès ; on évapore au bain de sable, on chauffe le résidu à 300° et on calcine à 800°.

Analyse. — Nous opérons comme pour le métaphosphate de cobalt.

Anal. o/o : P_2O_5 , 65,9 ; NiO, 33,9 ; $NiO/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — a) ORTHOPHOSPHATE. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 $(PO_4)_2Ni_3$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°. La réduction commence de façon sensible à 450°, donc à température plus basse que dans le cas du phosphate de cobalt. Elle est terminée à 700°, et de façon complète comme l'indique le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, qui donne $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$. Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four.

La nacelle contient une poudre gris noir à aspect métallique pesant 0,056 g. Or, le produit initial contenait 3/4 000 Ni, soit 0,0440 g. La différence 0,012 g. ne peut être que du phosphore. Pour 1 atome de Ni, on a donc :

$$\frac{0,012 \times 4000}{3 \times 31} = 0,52 \text{ atome de P.}$$

Le produit obtenu correspond donc à la formule Ni_2P .

b) PYROPHOSPHATE. — Nous chargeons dans l'appareil 2/7 000 $P_2O_7Ni_2$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°. La réduction est

tout à fait analogue à la précédente. Dès 630°, il apparaît un dépôt de phosphore à la sortie du four. La poudre gris noir qui reste dans la nacelle pèse 0,043 g. Le produit contient donc en plus de 4/7 000 Ni = 0,0335 g. 0,0095 g. de phosphore, soit : $\frac{0,0095 \times 7000}{4 \times 31} = 0,53$ atome de P pour 1 atome de Ni. Le produit obtenu correspond donc encore à la formule Ni_2P .

c) MÉTAPHOSPHATE. — La réduction est analogue aux deux précédentes, mais commence à température plus élevée, 600° au lieu de 450°. Cette différence peut d'ailleurs être due à la forte calcination qu'a subi le métaphosphate au cours de sa préparation. La réduction n'est terminée qu'à 1 000°. Dans ce cas encore, il reste dans la nacelle une poudre gris noir dont le poids correspond à Ni_2P .

De ces trois expériences nous pouvons conclure que les phosphates de nickel sont réduits par l'hydrogène, avec formation de phosphore de nickel Ni_2P . Ceci concorde avec les résultats obtenus par M. Jolibois (18) qui avait trouvé que NiP_2 se dissocie à 650°, et que les composés Ni_3P_2 et NiP n'existent pas. De même Biltz et Heimbrecht (29) ont fait l'étude systématique des phosphures de nickel par mesure des tensions de dissociation et ont trouvé qu'au-dessus de 750° le phosphure stable est Ni_2P .

Les diagrammes Debye et Scherrer obtenus avec la raie K_α du Cu pour les trois produits précédents sont identiques entre eux et identiques (avec quelques raies de faible intensité en moins) à celui qu'ont obtenu Biltz et Heimbrecht pour le phosphure Ni_2P .

Réduction en présence de phosphate d'étain. — Nous opérons comme pour le cobalt et nous obtenons le phosphure Ni_2P sous forme d'aiguilles grises à section hexagonale de 1 mm. de long environ. Leur spectre de poudre est le même que le précédent.

Phosphates de cuivre.

a) ORTHOPHOSPHATE NEUTRE DE CUIVRE. — **Préparation.** — Nous préparons l'orthophosphate de cuivre en versant lentement une solution de phosphate disodique à 0,04 mol. par litre dans une solution en excès de 0,1 mol. par litre de sulfate de cuivre que nous agitions fortement. Si l'on n'opère pas avec un grand excès de sulfate de cuivre, on obtient un composé non défini contenant moins de cuivre que l'orthophosphate neutre. Le précipité bleu décante facilement. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°. Il devient vert.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. Le cuivre est

dosé par iodométrie après dissolution dans l'acide sulfurique et neutralisation presque complète par l'ammoniaque. On ajoute de l'iodure de potassium en grand excès et on titre l'iode libéré par une solution titrée d'hyposulfite. La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : P_2O_5 , 35,6 ; CuO , 60,0 ; H_2O , 4,5 ; $CuO/P_2O_5 = 3,02$.

b) PYROPHOSPHATE DE CUIVRE. — **Préparation.** — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate tétrasodique à 0,04 mol. par litre dans une solution en faible excès à 0,09 mol. par litre de sulfate de cuivre. Le précipité bleu pâle décante bien. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°.

Analyse. — L'analyse est conduite comme celle de l'orthophosphate. Mais avant de précipiter le phosphomolybdate d'ammonium, nous faisons bouillir la solution nitrique pour transformer l'acide pyro en acide orthophosphorique. La teneur en eau a été obtenue par calcination à 800°. A 400° le pyrophosphate de cuivre ne perd son eau que très lentement et il en reste toujours des traces ; d'autre part, le corps, une fois refroidi, est alors très hygroscopique. Vers 500° il se produit une transformation qui porte le corps à l'incandescence. Il perd alors ses dernières traces d'eau et son hygroscopicité. Il ne se produit rien de tel pour l'orthophosphate qui perd toute son eau à basse température et qui n'est pas hygroscopique.

Anal. o/o : P_2O_5 , 42,0 ; CuO , 47,3 ; H_2O , 10,8 ; $CuO/P_2O_5 = 2,01$.

L'hydrate $P_2O_7Cu_2 \cdot 2H_2O$ contient 10,7 o/o H_2O .

Réduction. — a) ORTHOPHOSPHATE. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Cu_3$, soit 0,0952 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 800°. La réduction se produit en deux étapes. Elle commence de façon sensible vers 300° et s'interrompt vers 400°. Elle reprend vers 630°, elle est très rapide à 720° et se termine à 790°. A partir de 710°, on observe à la sortie du four, sur la paroi du tube de silice, un dépôt de phosphore. Après refroidissement, nous faisons une prise de gaz et nous constatons l'absence de phosphure d'hydrogène : un papier imprégné d'une solution de chlorure mercurique dans l'iodure de potassium, reste incolore, alors qu'il deviendrait jaune en présence de phosphure d'hydrogène, même à l'état de traces.

La nacelle contient une poudre noire d'aspect métallique. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne : $0,79 \cdot 10^{-3} H_2$ au palier, $1,9 \cdot 10^{-3} H_2$ en fin de réduction et après retour à la température ambiante. Le deuxième résultat montre que la réduction est prati-

quement complète. La poudre noire obtenue est donc un phosphure de cuivre. La différence de poids de la nacelle avant et après réduction donne 0,0587 g. Or, la charge contenait 3/4 000 Cu , soit 0,0477 g. et la différence 0,0110 g. avec la masse du produit obtenu ne peut

être que du phosphore. Pour 1 Cu le produit contient donc : $\frac{0,011 \times 4000}{3 \times 31} = 0,47 P$.

Nous recommençons la même expérience avec l'orthophosphate de cuivre précipité et passé à l'étuve à 110°, mais non calciné, qui contient 4,5 o/o d'eau. Nous chargeons une quantité de produit contenant la même quantité (1/4 000 de molécule) de phosphate anhydre que précédemment.

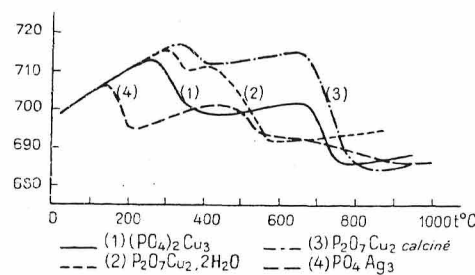


Fig. 7.

La courbe de réduction montre que, comme on pouvait s'y attendre, la température de début de réduction est un peu plus basse, mais aussi que la perte d'hydrogène au palier est plus grande (3,6 au lieu de $3,2 \cdot 10^{-3} H_2$ par molécule). Cette perte ne correspond d'ailleurs pas à des composés définis. Nous verrons plus loin que ceci est dû à une deuxième réaction de réductions très lente, qui commence peu après 300°, et dont la vitesse serait donc un peu plus grande pour le phosphate non calciné.

Premier stade de réduction.

Nous faisons deux expériences à température constante, l'une à 375° et l'autre à la plus basse température possible, soit 290°.

Réduction à 375°. — Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu au palier nous ayant montré que $3H_2$ environ sont utilisés par molécule de phosphate, nous chargeons dans l'appareil 2/3 000 de molécule $(PO_4)_2Cu_3$. Nous laissons croître la température selon la loi habituelle et nous la maintenons fixe quand elle atteint 375°. La baisse de pression ralentit brusquement quand environ 2/1 000 H_2 ont été utilisés ;

elle devient extrêmement lente, mais ne s'arrête pas. Ce n'est qu'au bout de 25 heures que la pression reste fixe. La baisse de pression indique alors que tout l'oxygène a été enlevé. La perte de poids confirme ce résultat. Il reste dans la nacelle une poudre gris noir agglomérée répondant à la formule $\text{CuP}_{0,66}$. Nous reprendrons l'étude des phosphures de cuivre après l'exposé de la réduction des divers phosphates de cuivre.

Réduction à 290°. — La deuxième partie de la réduction commençant dès 350°, nous cherchons à obtenir les composés intermédiaires mis en évidence par le palier, en opérant à la plus basse température possible. Nous utilisons donc pour cela le phosphate hydraté, plus facilement réductible. Pour avoir une vitesse de réaction suffisante, nous avons dû monter jusqu'à 290°. Nous chargeons dans l'appareil 1/2 000 de molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$, soit 0,2022 g. du produit contenant 5,9 o/o d'eau. Nous laissons croître la température jusqu'à 290° et nous la maintenons à cette valeur. Au bout de 2 heures, la pression cesse de décroître.

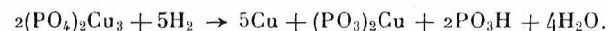
Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu après retour à la température ambiante donne $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$, soit 2,5 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate. La nacelle est pesée dès sa sortie du four. Elle contient un produit brun rouge très hygroscopique dont la masse est 0,1767 g.

Analyse. — Le produit est repris par l'eau et filtré. On obtient ainsi une solution (a) d'acide phosphorique, avec un très léger louche traversant les filtres. Le résidu brun rouge est attaqué par de l'acide nitrique chaud étendu de son volume d'eau, il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses et on obtient une solution (b) verte de nitrate de cuivre. L'essai au réactif molybdique montre qu'elle ne contient pas P_2O_5 . Il reste un résidu blanc insoluble dans les acides même concentrés et chauds, mais soluble dans l'ammoniaque en donnant une solution (c) bleu foncé. Après acidification par l'acide nitrique, on y caractérise P_2O_5 par le réactif molybdique. Nous avons dosé les ions phosphoriques dans les solutions (a) et (c) par la méthode habituelle au molybdate d'ammonium après évaporation presque complète au bain de sable en présence d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium pour transformer l'acide méta en acide orthophosphorique. Nous avons dosé les ions cuivriques dans les solutions (b) et (c) par iodométrie. Les résultats relatifs à deux expériences et rapportés à une molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$ sont rassemblés dans le tableau suivant :

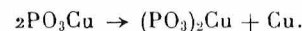
	Solution (a)		Solution (b)		Solution (c)		Total	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
$[\text{P}_2\text{O}_5]$	0,54	0,53	0	0	0,46	0,48	1,00	1,01
$[\text{Cu}]$			2,52	2,51	0,46	0,47	2,98	2,98
$[\text{P}_2\text{O}_5]$					1,00	1,02		
$[\text{Cu}]$								

Ces résultats montrent, tout d'abord, que 2,5 atomes de cuivre ont été libérés à l'état métallique (solution (b)) lors de la réduction d'une molécule de phosphate. 2,5 mol. d'hydrogène ont été utilisées au cours de la réaction, il ne peut pas y avoir eu d'autres réductions et le cuivre contenu dans le résidu blanc insoluble dans les acides est donc à l'état bivalent comme dans le phosphate d'origine. Ce résidu, qui a donné la solution (c), a donc la composition $\text{P}_2\text{O}_5, \text{CuO}$. C'est le métaphosphate cuivrique. D'autre part, la solution (a), qui est un peu trouble, bleuit très légèrement, avec disparition de louche, lorsqu'on y ajoute un excès d'ammoniaque. Ce trouble est donc dû à un peu de métaphosphate de cuivre qui a traversé le filtre, propriété qui est d'ailleurs assez répandue chez les métaphosphates. Ceci explique que l'analyse de la solution (c) donne une teneur en cuivre un peu inférieure à la valeur 0,5 obtenue par différence entre la quantité de cuivre contenu dans le phosphate de départ et la quantité de cuivre passé à l'état métallique. De même la solution (c) devrait contenir $0,5\text{P}_2\text{O}_5$, ainsi par suite que la solution (a).

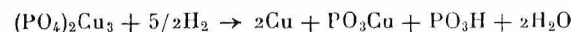
Finalement, on peut formuler la réaction de la façon suivante :



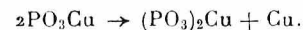
L'absence de phosphate cuivreux ne doit pas nous étonner, car Auger (30) a montré que l'acide métaphosphorique agit au rouge sur le cuivre en donnant du métaphosphate cuivreux, PO_3Cu , qui, au refroidissement, se transforme en métaphosphate cuivrique avec libération de cuivre, suivant la réaction :



On aurait donc ici, à 290°, la réaction :

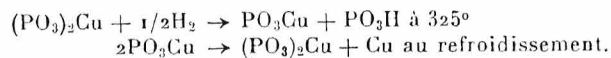


et, au refroidissement, le métaphosphate cuivreux se décomposerait suivant la réaction :



Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante :

Réduction du métaphosphate cuivrique à 325°. — Nous réduisons à 325° le métaphosphate cuivrique $(\text{PO}_3)_2\text{Cu}$, obtenu par la réduction précédente, séparé du cuivre et de l'acide phosphorique par l'acide nitrique et lavage à l'eau, et séché à l'étuve à 110°. La baisse de pression indique l'utilisation de $1/2$ mol. d'hydrogène par molécule de métaphosphate. Le produit obtenu est brun et très hygroscopique. Le même traitement que précédemment montre que c'est un mélange de cuivre, d'acide phosphorique et de métaphosphate cuivrique. On a donc successivement les deux réactions suivantes :

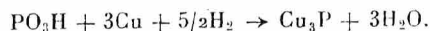


Deuxième stade de la réduction.

La deuxième partie de la réaction correspond à la réduction du mélange PO_3Cu , PO_3H , 2Cu . Les courbes (1) et (3) de la figure 7 montrent qu'elle commence vers 650° et qu'elle est très rapide. Elle est terminée à 800°. Dans les deux cas, on obtient un produit gris sous forme de poudre agglomérée. La perte de poids indique comme composition : CuP 0,47 dans le cas du phosphate calciné, CuP 0,45 dans le cas du phosphate hydraté.

On connaît, en effet, la quantité de cuivre contenu dans le produit initial et on sait que tout l'oxygène a été enlevé, l'excès de perte de poids sur le poids d'oxygène correspond à un départ de phosphore.

D'autre part, nous verrons plus loin que les « spectres Debye et Scherrer » de ces produits sont identiques à celui de Cu_3P et qu'ils ne contiennent pas les raies de cuivre. Le cuivre libre est donc passé à l'état de phosphore. Nous verrons que l'acide phosphorique n'est réduit que lentement par l'hydrogène, alors qu'ici la réduction est rapide. Ceci s'explique par la présence du cuivre qui s'unit au phosphore :



b) Réduction du pyrophosphate de cuivre. — Nous réduisons le pyrophosphate calciné et le pyrophosphate hydraté. Les deux réactions, bien que représentées par des courbes (2 et 3 de la figure 7) assez différentes, sont tout à fait analogues entre elles et à la réduction de l'orthophosphate.

Nous chargeons dans les deux expériences, une quantité de produit contenant $2/1000$ de mol. $\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$. On observe dans les deux cas un dépôt de phosphore à partir de 750° et également un anneau de P_2O_5 , dans le cas du pyrophosphate hydraté. Les deux courbes de réduction

présentent un palier correspondant à une consommation d'environ 1,5 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate, la consommation étant plus grande dans le cas du phosphate hydraté. Le premier stade de la réduction commence à 340° pour le pyrophosphate calciné et à 275° pour le pyrophosphate hydraté. On observe une grande différence entre les températures et le début de la deuxième réduction : 650° pour le phosphate calciné et 410° seulement pour le phosphate hydraté.

La quantité d'hydrogène utilisé, calculée après retour à la température ambiante, est de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{H}_2$ pour le pyrophosphate calciné, ce qui correspond à une réduction complète, et de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{H}_2$ pour le pyrophosphate hydraté, pour lequel la réduction est donc incomplète. Nous avons vu que dans ce dernier cas, il y avait volatilisation d'anhydride phosphorique, ce qui explique que la réduction ne soit pas complète. Les phosphures, obtenus sous forme de poudre noire d'aspect métallique, répondent respectivement aux formules : $\text{CuP } 0,43$ et $\text{CuP } 0,47$.

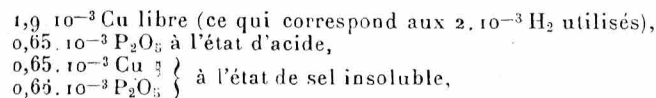
Premier stade de la réduction.

Comme pour l'orthophosphate, nous avons fait une réduction à 375° et une autre à la plus basse température possible.

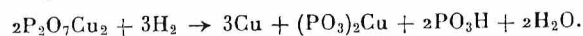
Réduction à 375°. — Comme dans le cas de l'orthophosphate, la réduction d'abord rapide devient très lente, après consommation de 1,5 mol. d'hydrogène. Elle ne s'arrête que lorsque tout l'oxygène a été enlevé ; il reste alors un phosphore en poudre grise agglomérée répondant à la composition CuP 0,70. Un peu de phosphore et d'anhydride phosphorique se sont dégagés.

Réduction à 290°. — Dans le cas du pyrophosphate calciné, la réduction ne commence qu'à 340° et ne s'arrête à cette température que lorsque tout l'oxygène a été enlevé. Dans le cas du pyrophosphate hydraté, la réduction commence à 275° et, si on ne dépasse pas 300°, elle s'arrête lorsque 1,5 H_2 ont été utilisés pour une molécule $\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$. Nous avons réduit $4/3000$ de molécule $\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$, le calcul de la quantité d'hydrogène utilisé, après retour à la température ambiante, donne $2,00 \cdot 10^{-3} \text{H}_2$.

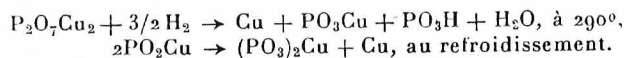
La nacelle contient un produit brun rouge très hygroscopique. L'analyse, conduite comme dans le cas de l'orthophosphate, montre que ce produit contient :



soit, pour 2 mol. $P_2O_7Cu_2$: 3 atomes de cuivre, 1 mol. de métaphosphate cuivrique et 2 mol. d'acide métaphosphorique :



Comme pour l'orthophosphate, on a en réalité, les réactions :



Deuxième stade de la réduction.

Il correspond à la réduction du mélange PO_3Cu , PO_3H , Cu. Dans le cas du pyrophosphate calciné, on a le même phénomène que dans le cas de l'orthophosphate. Il reste dans la nacelle le phosphore CuP 0,43. Dans le cas du pyrophosphate hydraté, la réduction commence à température plus basse et nous avons vu précédemment qu'il y avait volatilisation d'acide phosphorique.

Il reste dans la nacelle le phosphore CuP 0,47.

Résumé. — Les phosphates de cuivre sont réduits par l'hydrogène vers 300° , avec formation de métaphosphate cuivreux et d'acide métaphosphorique. Dans le cas de l'ortho et du pyrophosphate, il y a d'abord passage au métaphosphate avec libération de cuivre métallique. Au refroidissement, le métaphosphate cuivreux se décompose en métaphosphate cuivrique et en cuivre.

A partir de 350° , le métaphosphate cuivreux est réduit en donnant du phosphore de cuivre. Cette réaction devient rapide vers 600° . Le mélange cuivre-acide métaphosphorique se réduit de la même façon. Les phosphures à forte teneur en phosphore étant instables à haute température, du phosphore est libéré au cours de la réduction.

ETUDE DES PHOSPHURES DE CUIVRE OBTENUS. RÉDUCTION EN PRÉSENCE DE PHOSPHATE D'ÉTAIN

Les expériences précédentes nous ont conduits à des phosphures de cuivre ne répondant pas à une formule exacte, sauf Cu_3P_2 , obtenu par réduction à 375° de l'orthophosphate $(PO_4)_2Cu_3$. Mais les proportions étant les mêmes que dans le phosphate de départ, cela ne signifie rien.

Nous avons cherché à obtenir CuP_2 par réduction du métaphosphate $(PO_3)_2Cu$ à 375° . Mais on obtient un phosphore ayant la composition CuP 1,4, un peu de phosphore et d'acide phosphorique se dégageant. Il se présente en une poudre noire, n'ayant pas l'aspect métallique. D'autre part, comme pour le phosphate de cobalt, nous

avons réduit un mélange de phosphate de cuivre et de phosphate d'étain. Nous avons préparé un mélange contenant 3 atomes de P et 5 de Sn pour 1 de Cu, suivant la méthode indiquée pour le phosphate de cobalt, et nous l'avons réduit à 950° . Un abondant dépôt de phosphore se forme à la sortie du four et il reste dans la nacelle un culot métallique. Après attaque par l'acide chlorhydrique concentré, il reste deux sortes de cristaux ; des aiguilles grises brillantes de 1 à 2 mm. de long, et des lamelles hexagonales gris noires brillantes de 2 mm. environ. Nous les séparons à l'aide d'une pointe d'aiguille sous le microscope.

a) Les aiguilles contiennent du cuivre et de l'étain, mais pas de phosphore.

b) Les lamelles hexagonales contiennent du cuivre et du phosphore.

L'analyse, conduite comme celle du phosphate de cuivre, après dissolution du phosphore dans l'acide nitrique concentré et chaud, donne les résultats suivants :

	P	Cu
Teneurs des lamelles.	14,1	85,9
Teneurs théoriques pour Cu_3P	13,96	86,03

Nous avons donc ainsi obtenu des cristaux de phosphore Cu_3P . En résumé, nous avons obtenu les phosphures ayant les compositions suivantes :

Corps réduits	Température	Composition
Mélange phosphates de cuivre et d'étain.	950°	CuP 0,33
$(PO_4)_2Cu_3$ calciné	880°	CuP 0,47
» hydraté	890°	CuP 0,45
$P_2O_7Cu_2$ calciné	900°	CuP 0,43
» hydraté	860°	CuP 0,47
$(PO_4)_2Cu_3$	375°	CuP 0,66
$P_2O_7Cu_2$	375°	CuP 0,70
$(PO_3)_2Cu$	375°	CuP 1,4

Haraldsen (31) a montré par l'analyse tensimétrique et par l'étude aux rayons X, que les seuls phosphures de cuivre définis étaient CuP_2 et Cu_3P , le premier stable jusqu'à 550° , le second stable à haute température et fusible sans décomposition. Par décomposition de CuP_2 , il a obtenu CuP 0,38' et non CuP 0,33, qu'il n'a obtenu que par fusion d'un mélange de cuivre et de phosphore en proportions calculées. Les spectres Debye-Scherrer de ces deux derniers produits sont identiques. Le spectre de CuP_2 compte davantage de raies, mais ressemble à celui de Cu_3P .

Nous avons représenté schématiquement, figure 8, comme pour les phosphures de cobalt, les diagrammes Debye et Scherrer que nous avons obtenus avec la raie K_α du cuivre pour les différents produits de la réduction des phosphates de cuivre. Les diagrammes des cinq premiers ($\text{CuP } 0,33$ à $\text{CuP } 0,47$) sont identiques entre eux et à ceux qu'a obtenus Haraldsen pour $\text{CuP } 0,33$ et $\text{CuP } 0,38$, préparés par synthèse.

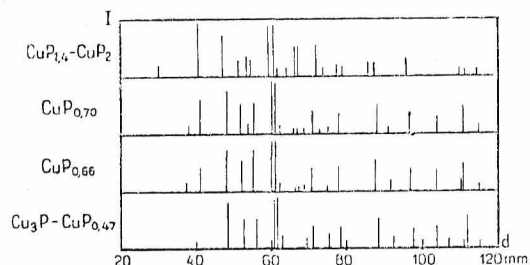


Fig. 8. — Diagrammes Debye et Scherrer des phosphures de cuivre.

Le diagramme de $\text{CuP } 1,4$ est le même que celui obtenu par Haraldsen pour CuP_2 . Les diagrammes de $\text{CuP } 0,66$ et $\text{CuP } 0,70$ comprennent les raies de Cu_3P et, avec une faible intensité, les raies de forte intensité de CuP_2 . Ces diagrammes sont conformes aux résultats de Haraldsen. Nous n'en avons pas obtenu d'autres qui montreraient l'existence de composés intermédiaires entre Cu_3P et CuP_2 . Il semble qu'il existe une zone de solution solide entre $\text{CuP } 0,33$ et $\text{CuP } 0,5$ environ et une autre entre CuP environ et CuP_2 .

Phosphate d'argent.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate d'argent en versant lentement une solution de nitrate d'argent à $0,03$ mol. par litre dans une solution de phosphate disodique à $0,03$ mol. par litre, en quantité double de celle qui correspond à la réaction, de façon à éviter les occlusions de phosphates mono et diargentiques, ainsi que l'indiquent Baxter et Jones (32). Le précipité gélatineux est filtré, lavé à l'eau chaude, séché à l'étuve et calciné au rouge. Il devient brun foncé à chaud et reprend sa couleur jaune au refroidissement.

Analyse. — L'argent est dosé par précipitation du chlorure d'argent après dissolution dans l'acide nitrique. Le chlorure d'argent est pesé après séchage à l'étuve à 130° . P_2O_5 est dosé dans le filtrat par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. Celui-ci est calciné et le pyrophosphate de magnésium obtenu est pesé.

Anal. o/o : P_2O_5 , 16,9; Ag_2O , 82,9; $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,99$.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil $1/2000$ de mol. PO_4Ag_3 , soit $0,2093$ g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus. L'examen de la courbe obtenue (fig. 7) montre que la réduction commence de façon sensible à 140° . Le premier stade de la réduction est terminé à 225° , température à partir de laquelle la courbe présente un palier. Puis la réduction reprend à 425° . Elle est terminée à 925° . La courbe présente un point d'inflexion très marqué à 600° . Nous observons un dépôt de phosphore à la sortie du four à partir de 515° , donc dès le début du deuxième stade de la réduction.

La pesée de la nacelle indique un poids correspondant à celui de l'argent dans la charge de départ. Nous vérifions d'ailleurs l'absence de phosphore par l'essai au réactif molybdique après dissolution dans l'acide nitrique.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

$$0,8 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2 \text{ au palier.}$$

$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$ en fin de réduction après retour à la température ambiante.

Le deuxième chiffre montre que la réduction n'est pas tout à fait complète.

Le premier correspond, pour 2 mol. PO_4Ag_3 ou $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{Ag}_2\text{O}$, à l'utilisation de $3,2 \text{ H}_2$. Le calcul étant peu précis en cours de chauffage, on peut admettre qu'en réalité 3H_2 ont été utilisés.

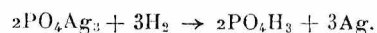
Premier stade de la réduction.

Nous faisons une nouvelle réduction en chargeant $4/3000$ PO_4Ag_3 de façon à utiliser 2H_2 , et en réglant la température à 250° .

Au bout d'une demi-heure environ, la pression cesse de décroître et nous vérifions pendant une demi-heure qu'elle reste constante. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu après retour à la température ambiante, donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$ et confirme donc la supposition précédente.

La nacelle contient un agglomérat blanc grisâtre, très hygroscopique. Sa pesée dès la sortie du four donne, à quelques milligrammes près, le même poids qu'avant la réduction. En reprenant le produit par l'eau, on obtient une solution d'acide phosphorique. Nous lavons à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus la réaction de P_2O_5 . Il reste une poudre blanche qui prend un éclat métallique lorsqu'on l'écrase au mortier. Nous vérifions l'absence de phosphore par l'essai au réactif molybdique après dissolution dans l'acide nitrique. Le produit obtenu était donc un mélange d'acide phosphorique et d'argent.

La mesure de la quantité d'hydrogène utilisé et les essais précédents montrent qu'on a quantitativement vers 200° :



La réaction indiquée par Colson (5), du déplacement de l'argent par l'hydrogène agissant sur le phosphate d'argent, est donc complète. Elle se produit à vitesse appréciable à partir de 140°.

Deuxième stade de la réduction.

Réduction de l'acide phosphorique en présence d'argent. — La deuxième réaction qui se produit à partir de 425° est la réduction de l'acide phosphorique par l'hydrogène, en présence d'argent réduit et finement divisé. Pour pouvoir apprécier le rôle catalytique de l'argent, nous réduisons de l'acide phosphorique pur (les détails de cette expérience sont exposés plus loin) et nous obtenons la courbe 4 de la figure 9, qui montre que la réduction commence à 550° et qu'elle est très lente. Une partie de l'acide se volatilise et échappe à la réduction. Nous observons un dépôt de phosphore à la sortie du four dès le début

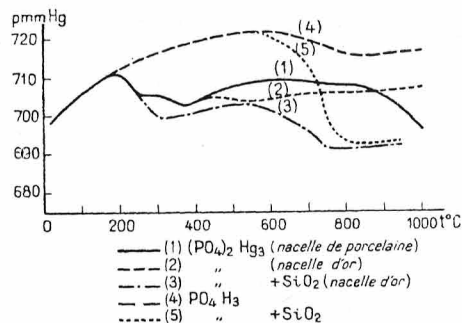


Fig. 9.

de la réduction, et également un anneau blanc de P_2O_5 . L'argent catalyse donc la réduction de l'acide phosphorique par l'hydrogène. En effet, la réaction commence à température plus basse (425° au lieu de 550°) et, comme le montre la comparaison des pentes des courbes, la vitesse est beaucoup plus grande. Ceci explique que la réaction puisse être presque complète en présence d'argent, la plus grande partie de l'acide étant réduite avant de distiller. En l'absence d'argent la vitesse de réaction est plus faible et une proportion notable d'acide distille vers la sortie du four sans être réduite.

Le ralentissement de la baisse de pression vers 600° peut s'expliquer par la volatilisation de l'acide phosphorique qui augmente le nombre des molécules gazeuses.

Le point d'inflexion de la courbe peut s'expliquer par la formation de phosphate de silice à partir des silicates de la nacelle qui est, en

effet, attaquée, le phosphate de silice étant réduit à son tour à température plus élevée. Nous étudierons par la suite la réduction de l'acide métaphosphorique et nous préciserons le rôle de la silice, à propos de la réduction du phosphate de mercure.

Phosphates de mercure.

a) PHOSPHATE MERCURIQUE. — Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate mercurique en versant une solution de nitrate mercurique à 0,03 mol. par litre, acidifiée par de l'acide nitrique, dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,03 mol. par litre. Le précipité blanc, qui décante rapidement, est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode habituelle au phosphomolybdate, après dissolution dans l'acide nitrique.

Le mercure est dosé sur une autre prise par précipitation du sulfure par un courant de SH_2 , après dissolution dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé à l'eau, filtré sur creuset de Gooch, lavé au sulfure de carbone, puis à l'alcool et séché à l'étuve à 105°. La perte au feu est obtenue par calcination à 500°. Le produit devient jaune à chaud. A plus forte température il fond et se décompose en libérant du mercure.

Anal. o/o : P_2O_5 , 18,0 ; HgO , 82,07 ; $HgO/P_2O_5 = 3,01$.

b) PHOSPHATE MERCUREUX. — Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate mercurieux en versant une solution acide de nitrate mercurieux à 0,06 mol. par litre dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,06 mol. par litre.

Le précipité blanc qui décante rapidement est lavé à l'eau, filtré et séché dans le vide en présence de P_2O_5 .

Analyse. — P_2O_5 est dosé comme pour le phosphate mercurique.

Le mercure est dosé par iodométrie. Une prise est dissoute dans l'acide nitrique étendu. On étend la solution à 100 cm³ par de l'eau, on ajoute une quantité déterminée de solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite.

Anal. o/o : P_2O_5 , 10,0 ; Hg_2O , 89,8 ; $Hg_2O/P_2O_5 = 3,02$.

Réduction. — **PHOSPHATE MERCURIQUE.** — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Hg_3$, soit 0,1979 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 500°.

La courbe obtenue (fig. 9) ressemble à celle de l'argent et montre

que la réduction se produit en plusieurs stades. Le premier commence vers 200°. Vers 250° on observe un ralentissement brusque de la réaction, mais non un arrêt complet. A partir de 380° et jusqu'à 600° la pression croît à nouveau. Vers 620° la réduction reprend. Elle subit un brusque ralentissement vers 750°, puis continue régulièrement jusqu'à 1025°, température à laquelle nous réglons le four. Au bout d'un quart d'heure, la pression cesse de décroître et reste fixe.

Nous observons à la sortie du four un dépôt de mercure à partir de 380°, et un dépôt de phosphore à partir de 650°. La nacelle ne contient plus rien mais elle a été attaquée et le vernis s'est noirci. Le tube de silice a également été attaqué.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

0,4.10⁻³ H₂ au premier palier à 250°,
0,77.10⁻³ H₂ au deuxième palier à 500°,
0,94.10⁻³ H₂ au troisième palier à 750°,
1,9.10⁻³ en fin de réduction après retour à température ambiante.

Ces chiffres correspondent pour 1 mol. (PO₄)₂Hg₃ à :

1,6 H₂ au premier palier, 3,08 H₂ au deuxième palier,
3,8 H₂ au troisième palier et 8 H₂, en fin de réduction.

Etude du premier palier. — La courbe 1 de la figure 9 montre un brusque ralentissement, mais non un arrêt de réaction vers 250°. Ceci montre la formation d'un ou plusieurs composés intermédiaires plus difficilement réductibles que le produit de départ, mais cependant déjà réductibles à 250°. On ne peut donc espérer les obtenir qu'en opérant à température plus basse. Nous opérons à la plus basse température possible de la façon suivante : nous recommençons l'expérience suivant le processus habituel et maintenons la température fixe dès que la pression commence à baisser, soit à 200°. Au bout d'une heure, la baisse de pression devient brusquement très lente, mais ne s'arrête pas.

Nous laissons alors refroidir le four et nous retirons la nacelle. Elle contient un produit solide blanc recouvert d'un liquide sirupeux hygroscopique. La charge était de 1/1 000 (PO₄)₂Hg₃ et la baisse de pression après retour à la température ambiante indiquait une disparition de 2,1.10⁻³ H₂.

La différence avec le chiffre précédemment trouvé n'a rien d'étonnant car, d'une part, nous ne sommes pas en présence d'un véritable palier et, d'autre part, la consommation d'hydrogène dans la première expérience était trop faible pour que le calcul ait pu être suffisamment précis.

La perte de poids au cours de la réduction est de 0,290 g. Le produit est repris par l'eau et filtré. Dans le filtrat (a) P₂O₅ est identifié,

puis dosé par la méthode habituelle au molybdate. Le filtrat ne contient plus de mercure. Le solide blanc (b) est soluble dans l'acide nitrique dilué.

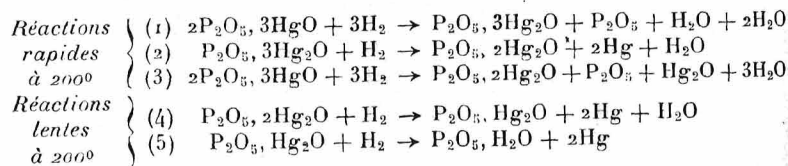
La solution contient des ions mercurieux et phosphoriques, mais ne contient pas d'ions mercuriques. En effet, elle ne précipite plus par passage de SH₂, après précipitation des ions mercurieux par le chlorure de sodium et filtration. L'analyse a été conduite comme pour le phosphate mercurieux. Sur une autre prise, le mercure a été dosé par précipitation du sulfure après oxydation. Les résultats sont les mêmes. La différence avec la quantité de mercure contenu dans la charge représente la masse de mercure qui est passé à l'état métallique et qui a distillé. Les analyses des produits obtenus dans trois expériences ont donné les résultats suivants, exprimés en millimolécules. Dans l'expérience (1) nous avons arrêté le chauffage dès le ralentissement de la baisse de pression, dans l'expérience (2) lorsque la pression ne baissait plus que lentement, dans l'expérience (3) une heure après le début de la réaction lente.

Ces résultats montrent que l'on n'arrive pas à un composé défini, mais à un mélange de pyro et de métaphosphate mercurieux. En laissant la réaction se poursuivre très longtemps, le terme final de la réduction est l'acide métaphosphorique, tout le mercure passant à l'état métallique.

	(1)	(2)	(3)
Quantité d'hydrogène utilisé (H ₂).	1,90	2,16	2,32
Teneur en P ₂ O ₅ (a).	0,422	0,450	0,437
» (b).	0,590	0,560	0,567
Total.	1,01	1,01	1,00
Teneur en Hg ₂ O (b).	1,11	0,815	0,698
Rapport Hg ₂ O/P ₂ O ₅ (b).	1,88	1,45	1,23
Hg métallique (3-2Hg ₂ O).	0,78	1,37	1,60
Hydrogène nécessaire à la réduction Hg + Hg ₂ O.	1,89	2,18	2,30

On peut alors interpréter l'allure de la courbe en supposant que, dès le début de la réduction, plusieurs réactions se produisent. Étant donné que la réduction à 200° donne, d'une part, l'acide phosphorique et, d'autre part, du mercure libre et des phosphates mercurieux, et que le rapport Hg₂O/P₂O₅ dans le résidu solide tend vers 1 quand on laisse la réaction lente se produire longtemps, on doit avoir formation rapide d'orthophosphate mercurieux et d'acide phosphorique (réaction 1). L'orthophosphate mercurieux donne rapidement du pyrophosphate avec libération de mercure (réaction 2). On peut également avoir formation directe de pyro et de métaphosphate mercurieux (réaction 3).

Le pyrophosphate donne lentement à 200°, rapidement à partir de 300°, du métaphosphate avec libération de mercure (réaction 4). Le métaphosphate donne très lentement à 200°, rapidement à partir de 300° de l'acide phosphorique avec libération de mercure (réaction 5).



Réduction de l'orthophosphate mercurieux. — Ce qui précède est confirmé par la réduction de l'orthophosphate mercurieux. En effet, la courbe montre que la réduction est plus lente jusqu'à 300° et que le palier est moins marqué que dans la réduction de l'orthophosphate mercurique, ce qui s'explique par l'augmentation de la proportion des réactions lentes (4 et 5) par rapport aux réactions rapides dont seule la réaction (2) subsiste.

Etude du deuxième palier. — Le deuxième palier, très net, qui montre la formation d'un composé stable, correspond à une disparition de 3 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate, ce qui peut correspondre, comme dans le cas de l'argent, à la formation de l'acide phosphorique. Pour nous en assurer, nous réduisons 2/3 000 (PO₄)₂Hg, en nous arrêtant au palier 400°. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, après retour à la température ambiante, donne 2,00 · 10⁻³ H₂. Du mercure s'est condensé à la sortie du four et la nacelle contient un liquide sirupeux. Nous pesons celle-ci dès sa sortie du four et nous trouvons un poids de produit de 0,110 g. Ce poids augmente rapidement par absorption d'eau. Le produit se dissout dans l'eau, mais il se forme un louche de phosphate de silice et nous constatons que la nacelle a été attaquée. Nous vérifions par passage d'un courant de SH₂ l'absence de traces de mercure.

Nous recommençons l'expérience avec une nacelle en or (la réaction se produisant au delà de 300°, il ne peut se former d'amalgame).

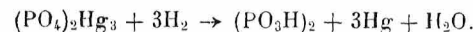
Le produit obtenu, qui pèse 0,109 g. immédiatement après sa sortie du four, se dissout entièrement dans l'eau.

Nous dosons P₂O₅, après ébullition avec de l'acide nitrique et du nitrate d'ammonium, pour transformer les acides pyro et méta en acides ortho, par la méthode habituelle au molybdate d'ammonium, et nous trouvons 0,667 · 10⁻³ P₂O₅, soit 2/3 000 P₂O₅, c'est-à-dire la quantité contenue dans la charge. Il n'y a donc pas volatilisation de l'acide formé. D'autre part, il ne peut pas s'être formé d'acide du phosphore moins oxygéné que l'acide phosphorique, car les 3 atomes de mercure, contenus dans la molécule (PO₄)₂Hg₃, ont été libérés et

3 mol. d'hydrogène seulement ont disparu par molécule de phosphate réduite. Or, 4/3 000 PO₃H pèsent 0,107 g. Comme nous obtenons 0,109 g. et que l'acide a pu absorber de l'eau entre sa sortie du four et sa pesée, nous devons être en présence d'acide métaphosphorique. Effectivement, la neutralisation du produit (obtenue dans une nouvelle expérience, identique à la précédente) par la soude N/10 en présence de phénolphthaleïne à 0°, nécessite 20,2 cm³ (20 cm³ sont théoriquement nécessaires) pour 1/1 000 P₂O₅.

Des recherches sur les acides métaphosphoriques et sur les métaphosphates étant poursuivies au laboratoire de l'Ecole des Mines, par M. Jary, il nous a paru intéressant de comparer l'acide ainsi obtenu avec l'acide dimétaphosphorique obtenu par M. Jary par chauffage sous vide d'acide orthophosphorique. M. Jary neutralise exactement par la potasse l'acide dissous dans un minimum d'eau à 0°; il précipite par l'alcool le dimétaphosphate de potassium, le sèche sous vide, et fait son spectre de poudre. Nous avons opéré de la même façon avec l'acide provenant de l'action de l'hydrogène sur le phosphate de mercure. Le spectre aux rayons X du produit obtenu est identique à celui du dimétaphosphate de M. Jary.

La réduction de l'orthophosphate de mercure par l'hydrogène vers 350° donne donc l'acide dimétaphosphorique :



Ceci constitue un mode de préparation de l'acide métaphosphorique pur. Il suffit de faire passer un courant d'hydrogène sur du phosphate de mercure chauffé vers 350°. La vapeur de mercure et la vapeur d'eau, entraînées par le courant d'hydrogène, se condensent à la sortie du four, où l'eau est absorbée par de l'anhydride phosphorique. Pour obtenir de l'acide pur, exempt de silice, il faut employer une nacelle en or. Il n'y a pas de risque de formation d'amalgame, la température de réaction étant supérieure à la température de dissociation de l'amalgame d'or.

Troisième stade de la réduction.

Réduction de l'acide métaphosphorique. — La troisième partie de la réaction correspond à la réduction de l'acide métaphosphorique et du phosphate de silice, puisque nous avons vu que la nacelle était attaquée. Elle commence vers 600° et, dès le début, on observe un dépôt de phosphore à la sortie du four. Vers 700° la pression cesse brusquement de décroître, avant de décroître à nouveau. Ceci s'explique comme dans le cas du phosphate d'argent par la volatilisation de l'acide qui augmente le nombre des molécules gazeuses. D'autre part, cet acide qui distille, attaque le tube de silice. Lorsque la tempéra-

ture du four croît, la partie extrême du tube, qui a été attaquée par l'acide qui s'y est condensé, s'échauffe et atteint une température suffisante pour que le phosphate de silice soit réduit. Ceci est particulièrement mis en évidence dans l'expérience suivante, où nous avons utilisé une nacelle en or pour éviter son attaque par l'acide phosphorique.

Réduction du phosphate mercurique dans une nacelle en or. — Nous faisons la même expérience avec la même charge de phosphate, mais en utilisant une nacelle en or et en arrêtant le chauffage à 900°. La courbe (2) de la figure 9, montre que la première partie de la réduction est identique, mais la réduction de l'acide formé commence plus tôt (475° au lieu de 600°). Vers 550°, la pression croît de nouveau, puis elle reste stationnaire à partir de 700°, ce qui indique une réduction lente. Quand la température atteint 900°, nous la réglons à cette valeur; la pression décroît alors lentement. Puis, nous éteignons le four et laissons refroidir, avant que la pression ne se soit stabilisée. La nacelle est vide, son poids est le même qu'avant l'expérience. La baisse de pression qui se prolongeait alors que la nacelle était vide, ne peut être due qu'à la réduction de P_2O_5 qui a distillé et du phosphate de silice formé par attaque du tube de silice. Il semble donc que la silice retienne P_2O_5 , mais qu'elle n'empêche pas sa réduction. Nous nous en assurons en faisant la même expérience avec un mélange de phosphate de mercure et de silice.

Réduction du phosphate mercurique en présence de silice dans une nacelle en or. — Nous chargeons un mélange de phosphate de mercure et de silice calcinée contenant la même quantité de phosphate que précédemment.

L'examen de la courbe de réduction (fig. 9) met en évidence deux phénomènes :

a) Le premier palier à 275° correspondant à la formation intermédiaire du métaphosphate mercurique et à sa réduction lente est supprimé. La silice favorise donc le déplacement du mercure, ce qui s'explique par la formation du phosphate de silice :



b) La deuxième partie de la réduction avec mise en liberté de phosphore se produit plus rapidement et sans volatilisation d'acide phosphorique, ce qui confirme l'hypothèse précédente. La nacelle ne contient plus que la silice qui était contenue dans le mélange.

Résumé. — La réduction du phosphate de mercure par l'hydrogène se produit de la façon suivante : à 200° plusieurs réactions se produisent ensemble, l'orthophosphate mercurique donne l'orthophosphate

mercurieux et l'acide phosphorique. L'orthophosphate mercurique et l'orthophosphate mercurieux perdent du mercure et passent à l'état de pyro et de métaphosphate mercurieux. A 250° le métaphosphate mercurieux donne de l'acide métaphosphorique. Vers 300° tout le mercure distille, et il ne reste plus que de l'acide métaphosphorique.

La deuxième partie de la réduction est donc relative à l'acide métaphosphorique. Celui-ci est réduit à partir de 600° avec libération de phosphore, mais il se volatilise en partie et il attaque le tube de silice.

Réduction de l'acide phosphorique. — Nous avons vu précédemment que l'acide phosphorique en présence d'argent (mélange que nous avons obtenu par la réduction du phosphate d'argent à 200°) est réduit à partir de 425° avec libération de phosphore. Une petite partie de l'acide distille sans être réduite. Nous avons vu, d'autre part, que l'acide métaphosphorique, obtenu par réduction du phosphate de mercure, est réduit à partir de 600°, que cette température s'abaisse à 475° en présence d'or, et qu'une partie de l'acide distille sans être réduite.

Nous avons remarqué que la nacelle de porcelaine et le tube de silice étaient attaqués et que le phosphate de silice ainsi formé était réduit à température plus élevée avec libération de phosphore. Il semble que l'addition de silice à l'acide phosphorique empêche sa volatilisation sans gêner la réduction. Nous réduisons suivant le processus habituel, d'une part de l'acide phosphorique seul, d'autre part, un mélange d'acide phosphorique et de silice. Nous utilisons de l'acide orthophosphorique du commerce à 68 o/o de PO_4H_3 . Nous l'avons titré et nous avons pesé rapidement, pour éviter l'absorption d'eau, deux prises pour les deux expériences de réduction.

La charge, pour l'acide seul est de 0,098 g.

La charge, pour le mélange acide-silice est : 0,097 g. de PO_4H_3 à 68 o/o ; 0,200 g. de SiO_2 .

Dans les deux cas, un dépôt de phosphore commence à se former à la sortie du four vers 650°.

Les courbes (4) et (5) de la figure 9 montrent immédiatement que la réduction se fait beaucoup mieux en présence de silice. Dans le premier cas, la réduction est lente, incomplète, et une grande partie de l'acide se volatilise. Dans le second cas, le calcul de la quantité d'hydrogène utilisé donne $1,65 \cdot 10^{-3} H_2$; or, la réduction complète de la charge demanderait $1,7 \cdot 10^{-3} H_2$. La nacelle ne contient plus que la silice du mélange initial. Nous constatons donc que la silice retient l'acide phosphorique, mais n'empêche pas sa réduction. Celle-ci commence vers 550° et elle devient rapide vers 700°. La réduction de l'acide phosphorique mélangé à la silice, par l'hydrogène, vers 700°, constitue un mode de préparation du phosphore.

Phosphate de zinc.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de zinc en versant une solution de sulfate de zinc à 0,06 mol. par litre dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,06 mol. par litre. Le précipité blanc est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 150°.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode habituelle au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique.

Le zinc est dosé par précipitation du sulfure de zinc, suivant la méthode indiquée par Treadwell, et par calcination à l'état de ZnO à 900°. La teneur en eau est obtenue par calcination à 600°.

Anal. o/o : P_2O_5 , 33,5 ; ZnO , 58,3 ; H_2O , 8,4 ; $ZnO/P_2O_5 = 3,03$.

L'hydrate $(PO_4)_2Zn_3 \cdot 2H_2O$ contient 8,5 o/o H_2O .

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Zn_3$, soit 0,0965 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°.

La réduction commence vers 650°, mais à 1 000° elle est encore lente. Nous avons arrêté l'expérience avant la fin de la baisse de pression, pour ne pas maintenir trop longtemps le four au delà de 1 000°.

A la sortie du four, sur les parois du tube, on observe un anneau blanc et un dépôt duveteux marron foncé. Il n'y a pas de phosphore libre. La nacelle contient un produit marron analogue au dépôt du tube. Il est attaqué par l'acide nitrique avec dégagement de phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

La réduction du phosphate de zinc par l'hydrogène donne donc le phosphure Zn_3P_2 , sublimable vers 1 000°. Ce phosphure, le plus stable des phosphures de zinc, a déjà été préparé, soit par action directe des deux éléments (Schrotter (33), Emmerling (34), Schwayer, Jolibois (18)), soit par réduction d'un mélange d'oxyde de zinc et d'anhydride phosphorique par le charbon (Hvoslef (35), Renault (36)).

Phosphate d'uranium.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre d'uranium P_2O_5 , $3UO_3$ hydraté en versant ensemble dans un bécier et en volumes égaux, une solution d'acide phosphorique à 0,3 mol. par litre et une solution de nitrate d'uranium à 0,3 mol. par litre. Le précipité jaune qui décante difficilement est filtré, lavé à l'eau et séché

sous vide en présence de P_2O_5 . Le produit calciné à 500°, perd toute son eau, mais est très hygroscopique. Calciné vers 900°, il perd son hygroscopicité.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. L'uranium est titré par manganimétrie après réduction à l'état d'ion tétravalent par le zinc en présence d'acide sulfurique étendu, suivant la méthode indiquée par Charlot et Bézier (18).

Anal. o/o : P_2O_5 , 13,0 ; UO_3 , 78,2 ; H_2O , 8,6 ; $UO_3/P_2O_5 = 2,98$.

Réduction. — La réduction des phosphates d'uranium a déjà été étudiée par Colani (6). En réduisant au rouge sombre par l'hydrogène respectivement le phosphate diacide d'uranium $(PO_4)_2UO_2H_4 \cdot 3H_2O$ et le phosphate d'uranium $P_2O_7(UO_2)_2$, il a obtenu le pyrophosphate d'uranium tétravalent P_2O_5 , $2UO_2$ et le phosphate basique tétravalent P_2O_5 , $2UO_2$. Par réduction, dans les mêmes conditions, d'un produit impur se rapprochant de l'orthophosphate neutre obtenu par précipitation du nitrate d'uranyle par l'orthophosphate trisodique, il a obtenu un mélange du sel basique précédent P_2O_5 , $2UO_2$ et d'oxyde d'uranium UO_2 . Nous obtenons les mêmes résultats avec l'orthophosphate neutre P_2O_5 , $3UO_3$. La première réduction commence vers 560°, la seconde vers 700°. Nous chargeons 1/7 000 de molécule $(PO_4)_2(UO_2)_3$, soit 0,1429 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné au bec Mecker.

La réduction commence à 550° et, après un palier, reprend à 700°. A partir de 790°, on observe un dépôt de phosphore à la sortie du four.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

0,44.10⁻³ H_2 au palier,
1,15.10⁻³ H_2 en fin de réduction.

La quantité d'oxygène enlevé à une molécule de phosphate est donc de $0,44 \times 7\,000 = 3$ atomes d'oxygène au palier et $1,15 \times 7\,000 = 8$ atomes d'oxygène en fin de réduction. La nacelle, après réduction, contient une poudre marron foncée dont le poids est de 0,116 g. Ce poids correspond à 1 o/o près à 3/7 000 UO_2 et, d'autre part, le passage du phosphate à l'oxyde UO_2 correspond bien à un départ de 8 atomes d'oxygène par molécule.

Nous vérifions par l'essai au réactif molybdique, après dissolution dans l'acide nitrique, que le produit obtenu ne contient pas de phosphore. Le spectre de poudre est le spectre classique de UO_2 .

Nous obtenons donc l'oxyde UO_2 par réduction du phosphate d'uranyle, au-dessus de 750°.

Etude du palier. — Pour obtenir le produit intermédiaire de la réduction, nous réduisons l'orthophosphate d'uranyle à 600°. Nous chargeons 2/3 000 de molécules. Après retour à la température ambiante, le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$, confirmant le calcul relatif au palier de l'expérience précédente.

Le produit obtenu est jaune vert, non hygroscopique. La perte de poids correspond à 10/100 près à 3 atomes d'oxygène par molécule $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3$ ou $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_3$.

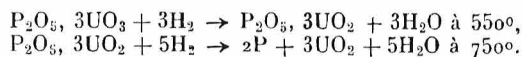
Il est soluble dans l'acide nitrique dilué. On vérifie au réactif molybdique que tout le phosphore est à l'état d'ions phosphoriques. On reconnaît dans la solution, par ses propriétés réductrices, la présence d'uranium tétravalent.

Par son spectre Debye et Scherrer, le produit se présente comme amorphe. Le produit obtenu par réduction à 600° de l'orthophosphate neutre d'uranium hexavalent est donc, soit le phosphate basique d'uranium tétravalent $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_2$ qui serait amorphe, soit un mélange de phosphate d'uranium et d'oxyde UO_2 amorphe.

Deuxième stade de la réduction.

Le phosphate d'uranium tétravalent est réduit à partir de 750° avec libération de phosphore, et il reste l'oxyde UO_2 .

On peut donc écrire les deux relations :



Conclusions.

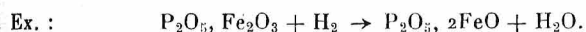
Le présent travail avait pour objet l'étude systématique de la réduction des phosphates par l'hydrogène à une pression voisine de la pression atmosphérique, et à des températures inférieures à 1000°. Nous pouvons envisager les résultats obtenus, sous trois angles différents : comportement général des phosphates à la réduction, classification des métaux d'après les produits obtenus par la réduction de leur phosphate, applications pratiques.

1) PROCESSUS GÉNÉRAL DE LA RÉDUCTION D'UN PHOSPHATE PAR L'HYDROGÈNE

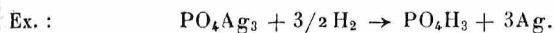
Considérons un phosphate schématisé par la formule $\text{P}_2\text{O}_5, \text{MO}$. Lorsqu'on le chauffe progressivement dans un courant d'hydrogène, la réduction s'effectue en deux stades. Ces deux stades peuvent se

confondre, ou l'un d'eux seulement peut se produire suivant la nature du métal M.

a) Si le métal M existe sous une valence plus petite que dans le phosphate considéré, ou bien s'il est faiblement électropositif, en particulier si c'est un métal noble, le groupe MO est réduit à basse température (300°). Il peut être réduit partiellement et on obtient alors un pyro ou un métaphosphate du métal à sa valence la plus faible :

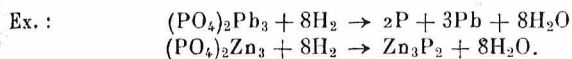


Il peut être réduit complètement et on obtient alors de l'acide phosphorique avec libération du métal :

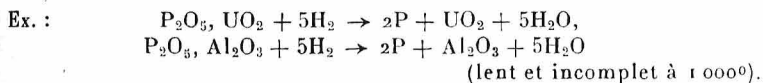


b) A température plus élevée (600°) et si l'oxyde MO n'est pas trop basique, le groupe P_2O_5 est réduit avec libération de phosphore.

Les deux stades se produisent souvent ensemble et on a libération simultanée du phosphore et du métal, ou formation de phosphures.



Si le métal M est très électropositif et donne un oxyde non réductible par l'hydrogène, qui ne soit pas très basique, seul le groupe P_2O_5 est réduit. Le phosphore est libéré et il reste l'oxyde métallique :



2) CLASSIFICATION DES MÉTAUX D'APRÈS LES PRODUITS OBTENUS

a) Métaux ne donnant pas de phosphures ou donnant des phosphures instables à haute température : Ag, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi. La réduction de leur phosphate donne le phosphore et le métal.

b) Métaux donnant au moins un phosphure stable à haute température : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

La réduction de leur phosphate donne des phosphures avec ou sans libération de phosphore suivant que le phosphure stable à la température de réduction est moins ou plus riche en phosphore que le phosphate.

c) Métaux ayant plusieurs valences stables : Fe, Hg, U.

La réduction de leur phosphate à basse température conduit au pyro ou au métaphosphate du métal à la valence la plus faible.

d) Métaux très faiblement électropositifs : Cu, Ag, Hg.

La réduction de leur phosphate à basse température donne le métal et de l'acide phosphorique.

e) Métaux très électropositifs dont l'oxyde n'est pas très basique : Al, Si, U.

La réduction de leur phosphate donne du phosphore et l'oxyde métallique.

3) APPLICATIONS PRATIQUES

Nous avons trouvé une méthode de préparation du phosphore à température relativement basse. Cette méthode consiste à réduire par l'hydrogène le phosphate d'un métal des groupes (a) ou (e) ou l'acide phosphorique en présence de silice.

La température de réduction varie de 450° à 800° suivant le métal. Nous avons montré que cette méthode pouvait être appliquée industriellement à partir des phosphates naturels grâce à leur transformation facile en chlorophosphate de plomb qui se réduit comme le phosphate de plomb.

Nous avons trouvé également un mode de préparation de l'acide métaphosphorique pur. Il consiste à réduire le phosphate de mercure à 350° dans un courant d'hydrogène.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Normale Supérieure des Mines)
sous la direction de M. le Professeur Pierre JOLIBOIS

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROSE. — *Pogg. Ann.*, 1826, 6, 209 et 1832, 24, 328.
- (2) BRETT. — *Phil. Mag.*, 1837, 10, 98 et 335.
- (3) STRUVE. — *J. Pr. Ch.*, 1860, 79, 334.
- (4) STRUVE. — *J. Pr. Ch.*, 1860, 79, 339.
- (5) COLSON. — *C. R.*, 1898, 127, 961.
- (6) COLANI. — *Ann. Ch. Phys.*, 1907, 12, 59 et *C. R.*, 1903, 137, 382.
- (7) NEOGI et ADHICARY. — *Z. Anorg. Chem.*, 1911, 62, 209.
- (8) IPATIEW et NIKOLAJEW. — *Ber.*, 1926, 59, 1412.
- (9) JANSEN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1932, 210, 120.
- (10) F. OLMER. — *C. R.*, 1937, 204, 1198 et *Thèse*, 1941.
- (11) GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1115.
- (12) JOLIBOIS. — *C. R.*, 1921, 172, 809.
- (13) DUNOYER. — *C. R.*, 1939, 208, 520.
- (14) ALDERS et STAHLER. — *Ber.*, 1909, 42, 2261.

- (15) JOLIBOIS et HUTTER. — *C. R.*, 1949, 228, 1389.
- (16) JOLIBOIS et CHAUDRON. — *C. R.*, 1931.
- (17) JOLIBOIS. — Brevet n° 569 878. Office Bletry.
- (18) JOLIBOIS. — *Thèse*, 1910.
- (19) WORTMANN et METZEL. — *Chimie analytique*, Treadwell II, 205.
- (20) CHARLOT et BÉZIER. — *Méthodes Modernes d'Analyse Quant. Minérale* (Masson et Cie), 1945.
- (21) TREADWELL. — *Chimie Analytique*, 2.
- (22) FALLER, BILTZ, MEISEL et ZUMBUSCH. — *Z. Anorg. Chem.*, 1941, 3, 222, 248.
- (23) BILTZ et WIECHMANN. — *A. Anorg. Chem.*, 1937, 234, 117.
- (24) MADDELL. — *J. Chem. Soc.*, 1846, 3, 277.
- (25) BILTZ et HEIMBRECHT. — *Anorg. Chem.*, 1939, 241, 349.
- (26) ROSE. — *Ann.*, 1827, 9, 40.
- (27) EPHRAÏM et ROSSETTI. — *Hel. Ch. Acta*, 1929, 12, 1025.
- (28) MADDELL. — *J. Ch. Soc.*, 1846, 3, 277.
- (29) BILTZ et HEIMBRECHT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1938, 237, 132.
- (30) AUGER. — *C. R.*, 1907, 144, 199.
- (31) HARALDSEN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1939, 240, 337.
- (32) BAXTER et JONES. — *J. Am. Ch. Soc.*, 1910, 32, 298.
- (33) SCHROTTER. — *Sitzb. Akad. Wien*, 1849, 301.
- (34) EMMERLING. — *Ber.*, 1879, 12, 152.
- (35) HVOSLEF. — *Liebigs Ann.*, 1856, 100, 99.
- (36) RENAULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 1866 [4], 9, 162 et *C. R.*, 1873, 76, 283.