

## PRÉPARATION ET ANALYSE DE L'AMMONIACATE $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$

par F. ORBAN

*Laboratoire de Physique Générale*

### RÉSUMÉ

La courbe expérimentale de solubilité du chlorure d'argent, dans des solutions d'ammoniac, détermine les conditions d'obtention du complexe du type  $m\text{AgCl} \cdot n(\text{NH}_3)$ . Les analyses permettent d'établir la formule du complexe cristallisé soit  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$ .

Ce complexe évolue vers une forme déjà connue  $2\text{AgCl} \cdot 3(\text{NH}_3)$ , et ceci malgré une pression en gaz ammoniac égale ou légèrement supérieure à la tension de saturation des solutions mères.

### INTRODUCTION

Les composés de l'ammoniac et des sels métalliques peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les composés de pénétration, ou amines, se décomposent de façon irréversible ; d'autre part, les composés d'addition qui, par dissociation, régénèrent les produits de départ ; ce sont les ammoniacates. Parmi ceux-ci, les ammoniacates d'halogénure d'argent ont fait l'objet de plusieurs études.

JARRY [1] et ISAMBERT [2] prouvent l'existence de deux composés  $\text{AgX} \cdot 1,5(\text{NH}_3)$ ,  $\text{AgX} \cdot 3(\text{NH}_3)$  et donnent des conditions de leur stabilité.

Ultérieurement, BILTZ et STOLLENWERK [3] préparent par voie sèche  $\text{AgX} \cdot (\text{NH}_3)$ ,  $\text{AgX} \cdot 1,5(\text{NH}_3)$  et  $\text{AgX} \cdot 3(\text{NH}_3)$ . Fait assez curieux, les tensions de dissociation de  $\text{AgX} \cdot 1(\text{NH}_3)$  trouvées par ces auteurs correspondent à celles de  $\text{AgX} \cdot 1,5(\text{NH}_3)$ , observées par JARRY, ISAMBERT et HORSTMANN.

Des recherches plus récentes, ont conduit P. BARRET et R. DE HARTOULARI [4] à conclure à l'existence effective du complexe  $\text{AgX} \cdot 1(\text{NH}_3)$ , réalisé par passage d'un courant sec de  $\text{NH}_3$  sur  $\text{AgCl}$  ou  $\text{AgBr}$ .

Lors de la cristallisation des halogénures d'argent à partir de leur solution ammoniacale, MAJETEC remarque que la formation de l'un ou l'autre de ces complexes peut engendrer le désordre cristallin des halogénures d'argent.

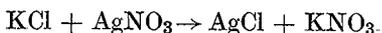
En étudiant par des méthodes potentiométriques les solutions ammoniacales d'halogénure d'argent, MATEJEC [5] conclut que la formule de l'ammoniacate cristallisé est probablement de la forme  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : cette formule diffère radicalement de celle établie par JARRY  $2\text{AgCl} \cdot 3(\text{NH}_3)$ .

Cette divergence nous a incité à étudier directement l'ammoniacate de chlorure d'argent cristallisé.

(\*) Travail exécuté sous les auspices de l'I.R.S.I.A.  
Présenté par A. Hautot, le 27 février 1969.

## PRÉPARATION DU COMPLEXE AMMONIACAL D'AgCl

A. On réalise un précipité de AgCl suivant la réaction :



Les réactifs choisis sont des produits Merck pour analyse. Le précipité est lavé consciencieusement afin de le débarrasser de l'excès éventuel d'un des constituants et des sels solubles formés par la réaction. Le lavage, contrôlé conductométriquement à température constante, est arrêté lorsque la conductibilité reste inchangée pendant un minimum de quatre essais.

Le précipité est ensuite séché dans une étuve, toujours à l'abri de la lumière, jusqu'au moment où plus aucune variation de poids n'est enregistrée.

La courbe de solubilité du chlorure d'argent dans des solutions d'ammoniac, nous permet de définir les conditions de concentration, nécessaires à la formation du complexe.

Des échantillons de chlorure d'argent purifié sont introduits en excès dans des solutions ammoniacales. Ces solutions sont brassées pendant 24 heures à la température de  $(20 \pm 0,1^\circ \text{C})$ .

Après saturation, on prélève 20cc de la solution à l'aide d'une pipette fermée hermétiquement pour éviter toute fuite de  $\text{NH}_3$ . Cet échantillon est mélangé lentement à une solution titrée d'acide sulfurique ; les ions complexes sont détruits et le chlorure d'argent précipité. On titre en retour l'acide sulfurique et on détermine ainsi la quantité totale de  $\text{NH}_3$  contenue dans l'échantillon. Le chlorure d'argent précipité est lavé, séché et pesé.

Le point anguleux de la figure 1 correspond à la formation d'un complexe du type  $m\text{AgCl} \cdot n(\text{NH}_3)$ . La courbe présente une augmentation de la solubilité au-delà du point anguleux. Cette ascension, à première vue irrégulière, ne peut être imputée à des erreurs expérimentales, vu le nombre et la simplicité des mesures effectuées.

Nous suggérons que l'apparition du complexe est susceptible de modifier la force ionique de la solution et, par conséquent, le coefficient d'activité des ions présents ; de là, une modification du produit de solubilité.

Le refroidissement progressif des solutions ammoniacales d'AgCl situées au-delà du point anguleux fait apparaître une phase solide, constituée par des cristaux transparents d'ammoniacate de chlorure d'argent (photo 1).

Le complexe ainsi obtenu est analysé : afin de déterminer la valeur du rapport  $\frac{n}{m} = \frac{\text{nombre de moles } \text{NH}_3}{\text{nombre de moles } \text{AgCl}}$  et la présence éventuelle de deux molécules d'eau.

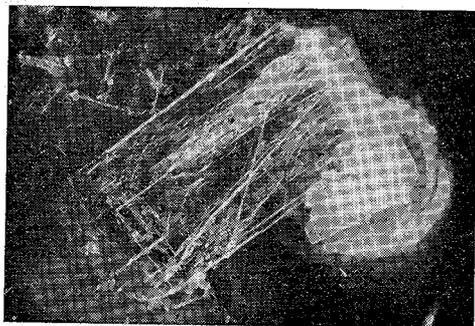


Photo 1. — Cristal du complexe  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$ . Échelle 2 : 1.

### Détermination du rapport $n/m$ .

Le complexe  $m\text{AgCl} \cdot n(\text{NH}_3)$  se décompose rapidement à l'air, par perte de l'ammoniac, aussi est-il indispensable d'effectuer les analyses dans un caisson hermétique, sous une pression partielle en ammoniac correspondant à la tension de vapeur de la solution mère.

Des échantillons du complexe cristallisé sont extraits de la solution, essuyés sur papier filtre et enfermés dans un pèse-substance hermétique. Après pesée, le complexe est décomposé à l'air libre à  $80^\circ \text{C}$ . Lorsque le réactif de Nessler ne décele plus aucune vapeur ammoniacale, le chlorure d'argent restant est pesé.

En travaillant sur des quantités assez importantes, on réduit l'erreur relative sur la détermination du rapport stoechiométrique  $\frac{n(\text{NH}_3)}{m(\text{AgCl})}$ .

TABLEAU I

Titre en $\text{NH}_3$ de la sol. mère	Poids d'AgCl en gramme	Poids $\text{NH}_3$ en gramme	Rapport $n/m$
5,5	1,828	0,446	2,053
5,6	2,300	0,590	2,12
4,5	1,454	0,335	1,94
5,8	2,676	0,648	2,03

Il apparaît donc qu'au sein de sa solution mère, l'ammoniacate cristallise dans le rapport

$$\frac{n}{m} = \frac{\text{NH}_3}{\text{AgCl}} = 2.$$

### Analyse aquamétrique.

L'analyse quantitative de l'eau contenue, ou retenue dans les cristaux d'ammoniacate est basée sur la réaction :  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$  utilisant le réactif de Karl Fischer.

Pour apprécier le point neutre, correspondant à l'apparition ou à la disparition de l'iode, on a choisi une méthode électrique, nettement plus précise que la méthode colorimétrique.

On applique une différence de potentiel de 10 à 15 mV à deux électrodes de platine plongeant dans la solution à titrer, et on ajoute petit à petit du réactif de Karl Fischer ; à partir du point neutre, l'iode exerce une action dépolarisante et on enregistre le passage d'un courant à l'aide d'un galvanomètre.

L'analyse est effectuée sur de la pyridine dans laquelle on a plongé les sels à analyser. La pyridine est préalablement bouillie en reflux sur potasse, puis distillée.

L'ammoniacate étant très peu soluble dans la pyridine, il est nécessaire, pour provoquer le mélange de l'eau qu'il contient éventuellement, avec la pyridine, de chauffer légèrement la solution, ce qui provoque une décomposition du complexe au sein de la pyridine. Afin d'éviter une perte d'eau au cours de l'échauffement, on relie le milieu réactionnel à une fiole de Frésenius contenant également de la pyridine.

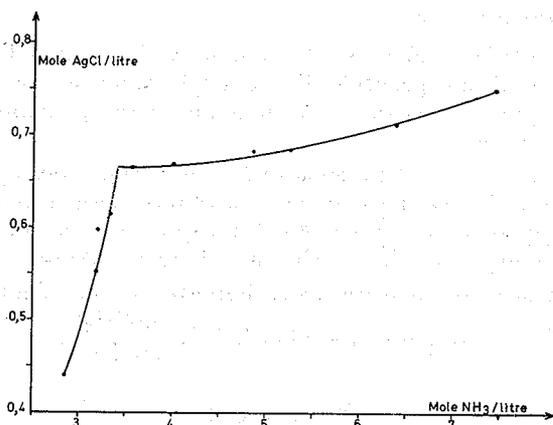


Fig. 1. — Courbe de solubilité d'AgCl dans des solutions ammoniacales.

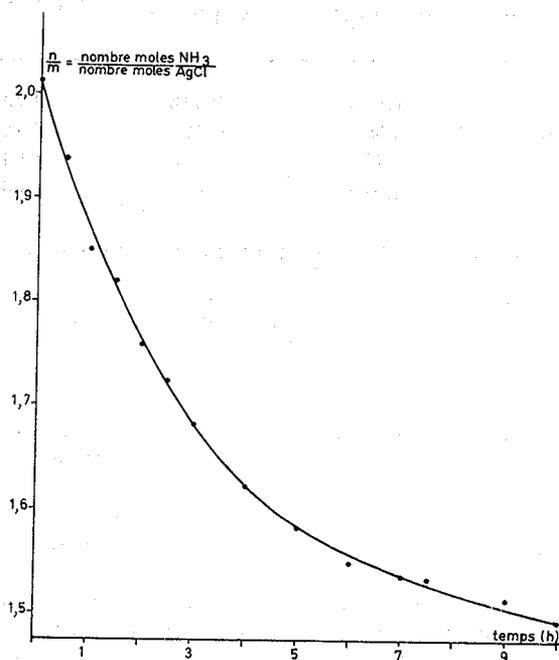


Fig. 2. — Évolution du complexe  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$  au cours de son séchage.

Après décomposition de l'ammoniacate, on mélange le contenu des deux récipients et on effectue l'analyse sur une prise de 5 ml.

Les essais ont porté sur deux types d'échantillons :

- a. Complexe cristallisé et séché sous vapeur de gaz ammoniac, en présence de BaO.
- b. Complexe non séché ; on prélève quelques cristaux de la solution et on les dépose sur un papier filtre de façon à absorber seulement l'eau de surface.

Le tableau II présente les résultats obtenus.

TABLEAU II

Poids d'AgCl 2NH <sub>3</sub>	Poids d'eau mesuré	Poids d'eau calculé sur la base de la formule AgCl . 2(NH <sub>3</sub> ) . 2H <sub>2</sub> O
<i>Complexe séché.</i>		
550 mg	4 mg	92 mg
973 mg	12,6 mg	164,7 mg
725 mg	9,7 mg	122,4 mg
<i>Complexe non séché.</i>		
2.540 mg	76 mg	429 mg
1.232 mg	40,7 mg	208 mg
916 mg	31,4 mg	155 mg

Les analyses du sel humide révèlent une plus grande quantité d'eau que dans le cas du sel sec ; il s'agit vraisemblablement d'eau absorbée en surface, ou emprisonnée dans des poches cristallines ; de toute façon, qu'il soit séché ou non, le sel complexe ne renferme pas les deux molécules d'eau d'hydratation que lui prête la formule AgCl . 2(NH<sub>3</sub>) 2(H<sub>2</sub>O).

La formule de l'ammoniacate cristallisé est donc AgCl . 2(NH<sub>3</sub>), elle diffère essentiellement de celle 2AgCl . 3(NH<sub>3</sub>) établie par JARRY et BILTZ.

JARRY obtenait l'ammoniacate soit par voie sèche, soit par voie humide. Dans le second cas, les cristaux étaient séchés longuement sous vapeur ammoniacale avant d'être analysés.

BILTZ produisait le complexe uniquement par voie sèche. Ces deux auteurs analysaient donc un complexe cristallisé, qui n'avait pas, ou qui n'avait plus, qu'un lointain rapport avec la solution mère.

Nous avons repris l'étude stœchiométrique du complexe préalablement séché.

La solution ammoniacale d'halogénure d'argent, avec un dépôt cristallisé d'ammoniacate, était mise sous cloche en présence d'oxyde de baryum comme substance desséchante ; pendant que l'eau était absorbée, la tension du gaz ammoniac sous la cloche était toujours légèrement supérieure à la tension de dissociation du composé AgCl . 2(NH<sub>3</sub>) c'est-à-dire environ 150 mm Hg.

Ainsi, comme dans les expériences de JARRY, les cristaux d'ammoniacate restent toujours sous une tension égale ou supérieure à celle qui a présidé à leur formation. Les cristaux sont ensuite analysés, soit par gravimétrie, soit par volumétrie.

On distille les cristaux mélangés à un volume connu d'eau légèrement alcaline (25 ml de soude 20 N par 750 cc H<sub>2</sub>O). On recueille NH<sub>3</sub> dans l'acide sulfurique titré. On s'assure de la fin de cette distillation de NH<sub>3</sub> au moyen d'un papier indicateur. On titre en retour l'excès d'acide par de la soude titrée. Le chlorure d'argent lavé et séché est pesé.

*Résultats des analyses volumétriques*

Poids AgCl en g.	Poids NH <sub>3</sub> en g.	
	observé	calculé sur la base 2AgCl . 3(NH <sub>3</sub> )
5,424	0,984	0,966
3,218	0,585	0,573
7,451	1,358	1,327
1,235	0,229	0,220

*Résultats des analyses gravimétriques*

Poids AgCl en g.	Poids en NH <sub>3</sub> en g.	
	observé	calculé sur la même base
3,476	0,629	0,622
2,824	0,506	0,505
6,372	1,408	1,405

On constate que les quantités observées s'écartent un peu plus des quantités calculées dans la première méthode que dans la deuxième. Nous pensons que cette différence est due à l'ammoniac qui, à la température ordinaire, reste absorbé sur les cristaux AgCl.

La valeur du rapport stoechiométrique n/m, établit dans les conditions décrites, vaut 1,5. Ceci laisse entrevoir que l'ammoniacate de la forme AgCl . 2(NH<sub>3</sub>) évolue au cours du séchage vers la forme 2AgCl . 3(NH<sub>3</sub>), et ceci malgré la présence de vapeurs ammoniacales.

Nous avons vérifié cette transformation en reprenant l'analyse de l'ammoniacate à intervalles réguliers au cours de son séchage. Le diagramme 2 traduit la variation progressive du rapport n/m, pour une tension moyenne du gaz ammoniac surplombant les cristaux d'environ 150 mm Hg.

Au cours de l'évolution du rapport n/m, de 2 à 1,5, les cristaux perdent un peu de leur transparence et deviennent translucides, sans toutefois subir de dégradation importante, telles que changement de forme ou décomposition pulvérulente. La transformation AgX . 2(NH<sub>3</sub>) → 2AgX . 3(NH<sub>3</sub>) maintient donc la forme cristalline extérieure et probablement la translucidité résulte-t-elle de la diffusion de la lumière dans un milieu devenu poreux ou alvéolaire.

CONCLUSION

Le chlorure d'argent en solution ammoniacale donne naissance à un complexe

de la forme  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$ . Ce complexe est relativement instable, car sous une pression du gaz ammoniac égale à la tension de vapeur d'une solution ammoniacale de concentration moyenne (5 à 6 moles  $\text{NH}_3$ /litre), il évolue vers la forme  $2\text{AgCl} \cdot 3(\text{NH}_3)$ . Rappelons que l'ammoniacate  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$  n'a jamais été réalisé par voie sèche.

La formation de l'ammoniacate se traduit par un point anguleux dans la courbe de solubilité d'AgCl. Au-delà du point anguleux, la solubilité continue de croître lentement, probablement sous l'effet d'une modification de la force ionique de la solution lors de l'apparition des ions  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ .

La teneur en eau du complexe  $\text{AgCl} \cdot 2(\text{NH}_3)$  séché sous vapeur d'ammoniac est nulle ou petite.

*Université de Liège,  
Laboratoire de Physique Générale,  
Sart Tilman par Liège I*

#### BIBLIOGRAPHIE

- [<sup>1</sup>] JARRY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7, Vol. 77, p. 327, 1898.
- [<sup>2</sup>] ISAMBERT, *Ann. de l'École Norm. Sup.*, T. V, p. 219.
- [<sup>3</sup>] BILTZ et STOLLENWERK, *Z. anorg. Chim.*, 1920, pp. 144-174.
- [<sup>4</sup>] P. BARRET, R. DE HARTOULARI, *C. R. Ac. Sc.*, 1959, p. 1161.
- [<sup>5</sup>] MATEJER, *Ber. der Bunsenges. f. ph. Chemie*, Band 70, Heft 7, 1966, Seite 703-707.