

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La plus grande partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude ; de plus, cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de tous les autres éthers, des bougies stéariques, à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

Équivalent = 212,5 ou 17.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele ; on le nomme souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés. — Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères, à la température ordinaire, et forme un liquide incolore, très-fluide, qui réfracte fortement la lumière ; la densité de ce liquide est égale à 0,90.

(*) L'hydrogène sulfuré peut être encore liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche, transparente, qui présente l'aspect du camphre (M. Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de MM. Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200 donne la mort à un cheval.

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.

(*) Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeur donne de l'acide sélénhydrique (M. Corenwinder).

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue, et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complètement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout qu'environ trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène, elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. D'après M. Jacquelin, il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air et la conserver dans des flacons bien fermés.

(*) L'alcool dissout environ six fois son volume de gaz sulfhydrique.

(*) L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré, et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais, dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution ; on peut obtenir un faible dégagement de chlore, en arrosant du chlorure de chaux avec un peu de vinaigre.

(*) Le brome agit de la même manière sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique, ainsi qu'un dépôt de soufre.

(*) L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré, produit de

l'acide iodhydrique, et un dépôt de soufre : $I + HS = HI + S$. Cette propriété a été utilisée pour préparer la dissolution d'acide iodhydrique, et permet de calculer avec exactitude la proportion d'hydrogène sulfuré contenue dans une eau sulfureuse.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide sulfhydrique, tantôt à froid, tantôt sous l'influence de la chaleur, forment des sulfures métalliques et dégagent l'hydrogène de cet acide. Le mercure peut même à la longue agir à froid sur l'hydrogène sulfuré, et produire du sulfure de mercure et de l'hydrogène. L'argent noircit rapidement quand il est exposé aux émanations sulfureuses.

Le potassium exerce une action toute spéciale sur l'hydrogène sulfuré; ce métal, étant chauffé en présence de l'hydrogène sulfuré, produit un équivalent de sulfure de potassium qui se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé, pour former du sulfhydrate de sulfure de potassium : $2HS + K = H + KS, HS$; l'hydrogène, devenu libre, représente exactement la moitié du volume de l'acide décomposé.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'acide sulfureux; il se produit dans ce cas du soufre et de l'eau : $2HS + SO_2 = 3S + 2HO$.

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de sulfures insolubles qui servent à caractériser et souvent même à doser les différents métaux.

(*) **Analyse.** — On détermine la composition de l'acide sulfhydrique en le décomposant par un métal qui s'unit au soufre et met l'hydrogène en liberté.

Le potassium, qui décompose facilement l'acide sulfhydrique, ne peut être employé pour faire cette analyse; on a vu, en effet, que le potassium ne décompose l'acide sulfhydrique qu'incomplètement, en produisant du sulfhydrate de sulfure de potassium.

D'autres métaux, tels que l'étain, chauffés avec l'acide sulfhydrique, en dégagent complètement l'hydrogène.

On introduit un volume connu d'acide sulfhydrique dans une cloche courbe placée sur le mercure; on y fait passer un petit fragment d'étain que l'on chauffe avec une lampe à alcool: il se forme du sulfure d'étain, et il reste un gaz qui présente toutes les propriétés de l'hydrogène pur. On mesure le volume de cet hydrogène, et l'on reconnaît qu'il est exactement le même que celui de l'acide sulfhydrique employé. Cette expérience démontre déjà que l'acide sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal au sien.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique 1,1912 la densité de l'hydrogène 0,0692, le reste 1,1220 représente le

pois du soufre uni à 0,0692 d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique.

Ce nombre est presque exactement le sixième de 6,617, qui représente la densité de la vapeur de soufre déterminée par M. Dumas; ce qui prouve qu'un volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison d'un volume d'hydrogène et d'un sixième de volume de vapeur de soufre.

Pour trouver la composition en centièmes de l'acide sulfhydrique, on pose la proportion suivante :

$$\frac{1,1912}{0,0692} = \frac{100}{x}; x = 5,81.$$

Ce nombre représente la quantité d'hydrogène contenue dans 100 parties en poids d'acide sulfhydrique; le poids du soufre est par conséquent 94,19.

L'expérience démontre que la quantité d'acide sulfhydrique qui sature un équivalent de base est exactement 212,50. Ce nombre se compose d'un équivalent d'hydrogène = 12,50, et d'un équivalent de soufre = 200. La formule de l'acide sulfhydrique est donc HS. Elle correspond à 2 volumes d'acide sulfhydrique.

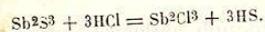
Un volume d'hydrogène sulfuré contenant un volume d'hydrogène et un sixième de volume de vapeur de soufre, le double, ou un équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et d'un tiers de volume de vapeur de soufre; il s'ensuit que, contrairement aux relations ordinaires qui existent entre les volumes et les équivalents des corps simples, l'équivalent du soufre est représenté par un tiers de volume.

Préparation. — On prépare l'acide sulfhydrique en décomposant un sulfure métallique par un acide.

On peut employer le sulfure de fer qu'on obtient en chauffant un mélange intime de 4 parties de soufre et de 7 parties de fer; on traite ce sulfure à froid par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui forme du sulfate de fer et de l'acide sulfhydrique qui se dégage : $FeS + SO_3, HO = HS + FeO, SO_3$.

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure contient souvent un excès de fer, qui, en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau, dégage du gaz hydrogène.

On obtient l'acide sulfhydrique à l'état de pureté, en employant le sulfure d'antimoine en poudre et l'acide chlorhydrique concentré du commerce. La réaction est exprimée par la formule suivante :



Le protochlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 reste en dissolution.

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon portant un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un tube en S, qui sert à verser l'acide dans le ballon; dans l'autre se trouve un tube qui vient se rendre dans un flacon laveur; le gaz se dégage par un autre tube placé dans le flacon laveur.

L'acide sulfhydrique, entraînant toujours en se dégageant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, doit, avant d'être recueilli sur le mercure ou sur l'eau, avoir passé préalablement dans un flacon laveur qui retient l'acide chlorhydrique.

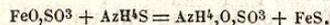
La réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine commence à froid, mais s'arrête bientôt. On la continue en plaçant quelques charbons sous le ballon; toutefois on doit chauffer avec lenteur, pour éviter que le mélange ne se boursoufle et ne s'introduise dans le tube de dégagement.

Le sulfure d'antimoine n'étant attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, il faut, aussitôt que le dégagement du gaz se ralentit, décanter le liquide qui se trouve dans le ballon, et qui tient en dissolution le chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré.

État naturel de l'acide sulfhydrique. — On trouve l'acide sulfhydrique libre, ou en partie combiné avec des bases alcalines ou terreuses, dans les eaux minérales dites *sulfureuses*. Les substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre, produisent, en se décomposant spontanément, de l'hydrogène sulfuré. Les gaz intestinaux en contiennent toujours une certaine quantité. Dans les fosses d'aisances, on trouve de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

On peut facilement détruire ces composés, en versant dans les fosses une dissolution métallique, du sulfate de fer, ou du chlorure de manganèse, par exemple.

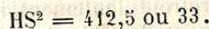
Dans le premier cas, la réaction sera expliquée par la formule :



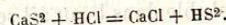
Usages. — L'acide sulfhydrique est un des réactifs les plus fréquemment employés dans les recherches analytiques.

Les eaux sulfureuses servent, sous forme de bains, dans le traitement des maladies de la peau.

(*) BISULFURE D'HYDROGÈNE.



Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par M. Thenard, qui l'a comparé à l'eau oxygénée, dont il se rapproche par ses propriétés générales : en effet, le bisulfure d'hydrogène peut être décomposé en soufre et en acide sulfhydrique par des corps qui n'agissent que par leur présence sans s'unir au soufre ou à l'hydrogène. On le prépare aisément en versant goutte à goutte, dans de l'acide chlorhydrique concentré, une dissolution d'un polysulfure alcalin, par exemple du bisulfure de calcium, préparé en faisant bouillir avec de l'eau de la chaux éteinte et de la fleur de soufre; le bisulfure d'hydrogène se rassemble au fond du liquide sous forme de gouttes huileuses et jaunâtres.

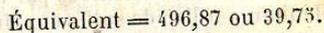


(*) COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE

Le chlore se combine directement avec le soufre, pour former trois composés liquides qui ont pour formules S^2Cl , SCl et S^4Cl^3 . Il existe, en outre, deux chlorures de soufre qui ne sont pas connus à l'état de liberté et qui ont pour formules : SCI^2 et SCI^3 .

On admet généralement que les chlorures de soufre produisent, quand on les décompose par l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux, et que ce dernier acide se change ensuite en acide sulfureux et en soufre; mais il résulte des expériences de MM. Gélis et Fordos, que l'acide hyposulfureux ne se rencontre jamais dans les produits de la décomposition des chlorures de soufre par l'eau, et que le soufre, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont des produits secondaires résultant de l'altération des acides de la série thionique qui prennent d'abord naissance.

(*) SÉLÉNIUM. Se.



Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzelius, qui l'a retiré des pyrites employées à Fahlun, en Suède, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Propriétés. — Ce corps est solide, d'un brun rougeâtre foncé,

présentant une surface miroitante d'un éclat métallique. Sa cassure est vitreuse et d'un gris plombé; sa densité est 4,3; chauffé de nouveau et refroidi lentement, il est d'un gris foncé: son aspect est cristallin; sa densité est égale à 4,8. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; il ne s'électrise par le frottement que dans un air sec. Il est peu dur, cassant comme le verre et facile à pulvériser. Le sélénium peut affecter divers états allotropiques comme le soufre.

Le sélénium fond vers 200°; après qu'on l'a porté à cette température, si on le laisse refroidir, il reste mou pendant un certain temps, et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils.

La poudre de sélénium est d'un rouge cinabre, soit qu'on l'obtienne par une simple division mécanique du sélénium fondu, soit qu'on la précipite par la voie humide. Quand on interpose entre l'œil et la lumière le sélénium en lame mince, il paraît d'un rouge hyacinthe.

Le sélénium est insoluble dans l'eau: il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et colore cet acide en vert; l'eau peut le précipiter de cette dissolution.

Le sélénium entre en ébullition à la température d'un rouge sombre (vers 700°), et se convertit en une vapeur jaune moins foncée que celle du soufre. Cette vapeur se condense contre les corps froids en une poudre rouge-cinabre (fleur de sélénium). Cette poudre est très-inflammable, et se transforme par la combustion en acide sélénieux.

Projeté sur un charbon incandescent, le sélénium répand des fumées rouges dues à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un corps gazeux, mal connu jusqu'à présent, qui exhale une odeur fétide de raifort, et qu'on croit être du sélénium ou de l'acide sélénydrique.

Les combinaisons du sélénium présentent les plus grandes analogies avec celles du soufre. On connaît deux acides oxygénés du sélénium ayant pour formules SeO^4 et SeO^3 , et un hydracide qui a pour formule HSe .

On retire en général le sélénium du séléniure de plomb; on amène ce dernier à l'état d'acide sélénieux par l'acide azotique, et on réduit le sélénium par l'acide sulfureux, imitant ainsi les circonstances qui ont amené sa découverte.

(*) TELLURE. Te.

Équivalent = 806,25 ou 64,50.

Le tellure pourrait être placé à côté des métaux à cause de

quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que sa densité, son éclat; mais il se rapproche beaucoup du soufre et du sélénium par ses propriétés chimiques; il peut, comme eux, se combiner avec l'hydrogène et avec l'oxygène pour former un hydracide et de véritables oxacides.

Le tellure est d'un blanc argentin; il cristallise facilement, et paraît être isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. Il est cassant, facile à réduire en poudre; sa densité est 6,26.

Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine; il est volatil au rouge, et peut être distillé dans une cornue de grès.

Chauffé à l'air, il prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif en donnant naissance à l'acide tellureux.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxyder, et communique à cet acide une belle couleur rouge purpurine.

Chauffé avec une dissolution alcaline, il donne naissance à un tellurure et à un tellurite.

Le tellure se combine en deux proportions avec l'oxygène et forme de l'acide tellureux, qui a pour formule TeO^2 , et de l'acide tellurique TeO^3 .

Il existe, en outre, une combinaison hydrogénée du tellure, l'acide tellurhydrique, qui est représenté par la formule HTe .

PHOSPHORE. Ph.

Équivalent = 387,5 ou 31.

Le phosphore fut isolé, d'abord par Brandt en 1669, puis par Kunkel. Tous deux retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Scheele signalèrent dans les os l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux, et firent connaître un procédé facile pour en retirer le phosphore.

Propriétés. — Le phosphore est un corps solide, incolore, insipide, d'une odeur faiblement alliagée, d'un aspect corné. Il est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle. 1/600 de soufre suffit pour le rendre cassant.

La densité du phosphore est 1,84.

Ce corps entre en fusion à 44°,2 (M. Desains), et en ébullition à 290°. Sa densité de vapeur est 4,355 (M. Dumas).

Le phosphore, après avoir été fondu, peut rester liquide à la température ordinaire, et même à quelques degrés au-dessous de zéro. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du

phosphore dans de l'eau chaude; l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir alors le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes, au milieu d'une eau où le thermomètre marque de 12 à 15°; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger, et le thermomètre remonte rapidement.

Le phosphore présente, quand il est parfaitement pur, un autre phénomène non moins curieux, qui a été observé par M. Thenard.

Lorsqu'on l'expose à une température de 70°, et qu'on le refroidit subitement, il devient noir. On reconnaît que cette modification est due à un changement moléculaire de phosphore, la coloration disparaissant par la fusion.

Lorsqu'on le soumet à la radiation solaire, soit dans le vide, soit dans des gaz qui ne peuvent l'altérer chimiquement, comme l'hydrogène, l'azote, etc., il se colore rapidement en rouge.

Cette coloration est due à une transformation isomérique du phosphore; le phosphore ainsi modifié porte le nom de *phosphore rouge* ou de *phosphore amorphe*. On l'obtient en quantité considérable en maintenant le phosphore à la température de 230 à 250° dans une atmosphère qui ne puisse l'altérer chimiquement. L'opération se fait aisément dans une cornue remplie d'azote ou d'acide carbonique, et dont le col porte un tube recourbé qui plonge dans du mercure; une partie du phosphore vient se condenser dans le col de la cornue; le reste s'est transformé, au bout de plusieurs heures, en une masse d'un rouge cochenille, qui est un mélange de phosphore ordinaire et de phosphore rouge; on traite ce mélange par le sulfure de carbone qui dissout le phosphore ordinaire et laisse le phosphore amorphe sous forme d'une poudre rouge.

Ce corps ne devient lumineux dans l'air qu'à la température de 200°; il se conserve à l'air sans altération. Il ne se combine pas avec le soufre en fusion; le phosphore ordinaire produirait une explosion au contact du soufre fondu. Le phosphore rouge ne fond qu'à 250°; à 260°, il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Lorsqu'on le maintient pendant plusieurs jours à une température un peu inférieure à 260°, il se transforme en une masse agrégée, très-dure, d'un brun violacé, et qui paraît encore moins altérable que le phosphore rouge.

Le phosphore rouge constitue donc un état isomérique du phosphore: sa production, dans les circonstances que nous avons indiquées, doit être considérée comme un des faits les plus intéressants de la chimie (M. Schrœtter).

Le tableau suivant résume les différences que présente la

modification du phosphore rouge comparativement au phosphore ordinaire :

PHOSPHORE ROUGE	PHOSPHORE ORDINAIRE
Rouge écarlate.	Incolore.
Amorphe.	Cristallisable.
Sans odeur.	Odeur d'ail.
Densité = 1,96.	Densité = 1,83.
Chaleur spécifique = 0,1698.	Chaleur spécifique = 0,1887.
Non phosphorescent.	Phosphorescent.
Insoluble dans le sulfure de carbone, les huiles essentielles.	Très-soluble dans ces mêmes liquides.
Inflammable au-dessus de 250°.	Inflammable vers 60°.
Difficilement attaqué par l'acide azotique.	Attaqué très-vivement par cet acide.

Le phosphore perd sa transparence dans l'eau; il devient rapidement jaune et opaque. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans ce liquide, il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui paraît être du phosphore dans un état moléculaire particulier, et quelquefois aussi une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore (Pelouze).

Le phosphore ne cristallise pas par fusion; mais sa dissolution dans une huile essentielle, dans le sulfure de phosphore ou dans le sulfure de carbone, laisse déposer des dodécaèdres rhomboïdaux appartenant au système régulier.

Le meilleur dissolvant du phosphore est le sulfure de carbone, qui en prend des quantités considérables. Cette dissolution ne doit être maniée qu'avec précaution, car, en s'évaporant sur une grande surface, elle abandonne du phosphore très-divisé qui s'enflamme spontanément. Ainsi une feuille de papier, imprégnée de cette dissolution, prend feu aussitôt que le sulfure de carbone s'est vaporisé.

On peut réduire le phosphore en poudre, en l'introduisant dans un flacon rempli d'eau chaude, et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau se soit refroidie; le phosphore se divise en gouttelettes qui se réduisent en poudre en se solidifiant.

La propriété que possède le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité a servi à le désigner. Il tire son nom des deux mots grecs $\varphi\acute{o}\varsigma$, lumière, $\varphi\acute{\epsilon}\rho\omega$, je porte. Des figures ou des lettres, tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité, paraissent lumineuses et sont, comme on dit, *phosphorescentes*.

On considère généralement la phosphorescence du phosphore comme le résultat de la combinaison lente de ce corps avec l'oxygène.

L'eau dans laquelle on a conservé le phosphore luit aussi dans l'obscurité. Lorsqu'on l'agite, elle répand des lueurs de peu de durée. Plusieurs corps, tels que le chlore, l'hydrogène carboné, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, peuvent empêcher le phosphore de luire dans l'obscurité. Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans un air raréfié que sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Le phosphore est un des corps qui ont pour l'oxygène la plus grande affinité ; il suffit d'une faible élévation de température pour le faire brûler ; aussi sa distillation demande-t-elle des soins particuliers.

On ne saurait se servir, pour distiller le phosphore, d'un appareil ordinaire de distillation, qui pourrait se briser par suite de l'inflammation du phosphore, et exposer l'opérateur à des projections de phosphore en combustion.

Cette opération s'exécute sans danger dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée, dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé et portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge de quelques millimètres dans un vase rempli d'eau. Lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par de l'hydrogène, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et la distillation du phosphore s'effectue rapidement.

Le phosphore se combine à la température ordinaire avec l'oxygène. Un bâton de phosphore, abandonné à l'air pendant quelque temps, répand des fumées blanches dues à la formation d'un acide particulier, qu'on peut regarder comme une combinaison d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux et qui a reçu le nom d'*acide phosphatique*.

La chaleur qui se développe pendant la formation de cet acide est assez considérable pour déterminer, au bout de quelque temps, l'inflammation du phosphore. Pour conserver le phosphore, il faut donc le préserver du contact de l'air en le recouvrant d'eau.

Le plus léger frottement suffit pour déterminer la combustion du phosphore : aussi faut-il toujours le manier sous l'eau. Les brûlures produites par le phosphore sont dangereuses et d'une cicatrisation fort longue, parce qu'il laisse dans la plaie un acide très-corrosif (l'acide phosphorique), qui est le produit de sa combustion. Le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à la température de 75°, et brûle avec une flamme très-brillante.

Le phosphore produit en brûlant dans l'air, et surtout dans l'oxygène pur, une température très-élevée et une lumière si

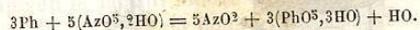
vive, que les yeux ont peine à la supporter ; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement en plongeant dans un flacon de 4 à 5 litres de capacité, rempli d'oxygène, un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un morceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un corps chaud ou une allumette. (Voir *Oxygène*.)

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complètement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès ; il se produit presque toujours une petite quantité d'oxyde rouge de phosphore, qui est préservé de l'action de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxygène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si l'on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxygène pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxygène, pourvu que la température ne s'élève pas au-dessus de 27° ; mais, si l'on diminue la pression ou qu'on introduise dans l'oxygène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt, et l'oxygène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

Le phosphore se combine en trois proportions avec l'hydrogène. Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode et au soufre.

L'acide azotique concentré est attaqué par le phosphore ordinaire, avec une violence capable de déterminer une explosion.



Quand l'acide est étendu, l'action se produit sous l'influence d'une douce chaleur.

Préparation du phosphore. — On retire généralement le phosphore du phosphate de chaux contenu dans les os des animaux ; les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux basique et d'une substance animale qui sert à la préparation de la gélatine.

On soumet d'abord les os à la calcination au contact de l'air pour détruire la matière animale qu'ils contiennent.

Les os, après la calcination, devenus blancs et très-friables, contiennent environ 77 parties de phosphate de chaux, 20 parties de carbonate de chaux et une petite quantité d'autres sels.

On les réduit en une poudre très-fine, dont on prend environ 6 parties qu'on délaye avec de l'eau en une bouillie très-li-

guide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, à l'aide de l'ébullition, change le carbonate de chaux en sulfate de chaux en mettant l'acide carbonique en liberté, s'empare en même temps d'une partie de la chaux du sous-phosphate, et le transforme en un phosphate acide de chaux. Ce dernier sel est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de chaux (plâtre) est à peine soluble; en traitant donc la masse par l'eau; on dissout le phosphate acide de chaux, et le sulfate de chaux se précipite presque complètement.

Les eaux qui tiennent le phosphate acide de chaux en dissolution sont évaporées dans une chaudière de cuivre ou dans une capsule de porcelaine: pendant cette évaporation, la plus grande partie du sulfate de chaux qui reste encore en dissolution se dépose; on enlève ce sel avec soin, et on obtient un liquide sirupeux contenant du phosphate acide de chaux presque pur.

Ce liquide est mélangé intimement avec le quart de son poids de charbon de bois en poudre, et desséché jusqu'au rouge nais-

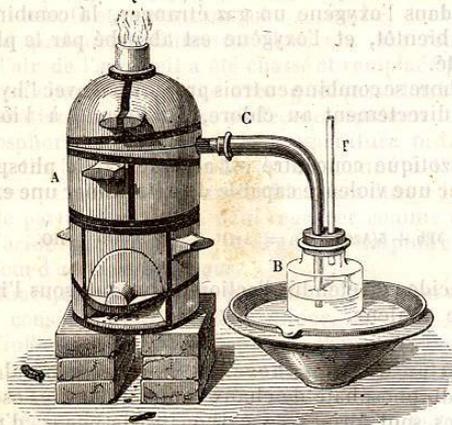


Fig. 64.

sant dans une bassine de fonte. On n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

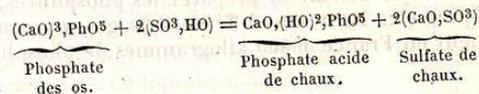
On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche de lut réfractaire (fig. 64).

A est la cornue de grès remplie du mélange jusqu'aux trois quarts de son volume; elle communique, au moyen d'une

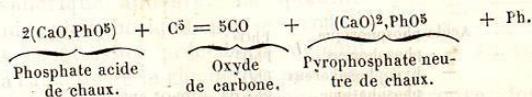
allonge de cuivre C, avec un grand bocal B à moitié rempli d'eau, et portant un tube T destiné à donner issue aux gaz: la cornue est portée à une température d'un rouge vif, et le phosphore se condense dans le flacon B.

Nous donnerons maintenant la théorie de la préparation du phosphore.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule $(\text{CaO})^2, \text{PhO}^5$; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau:



Le phosphate acide de chaux, calciné avec un excès de charbon, se change en pyrophosphate de chaux neutre $(\text{CaO})^2, \text{PhO}^5$, qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise:



Le phosphore obtenu par la méthode que nous venons d'indiquer n'est pas pur: il contient du charbon et d'autres corps qui ont été entraînés pendant la volatilisation.

On le purifie en le faisant fondre dans l'eau chaude et le mélangeant avec du noir d'os en poudre, qui le décolore; on l'enlève ensuite avec une cuiller, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il contient, on le met dans une peau de chamois; on en fait un nouet bien solide que l'on plonge dans une terrine d'eau presque bouillante. En comprimant le nouet au moyen de pinces, le phosphore fondu passe à travers les pores de la peau.

Le phosphore n'est pas livré au commerce sous la forme de pains, mais sous celle de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore en fusion.

On doit laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore et à empêcher que le phosphore fondu ne pénétre dans la bouche de l'opérateur; on ferme alors avec le

doigt le tube que l'on porte dans l'eau froide ; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

Usages du phosphore. — La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 fr. le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement, et dans les laboratoires de chimie pour faire l'analyse de l'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc. Pour ces différents usages, on consomme annuellement en France 36000 kilogrammes de phosphore environ.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, les composés suivants :

Acide phosphorique	PhO^5 ;
— phosphoreux	PhO^3 ;
— hypophosphoreux	PhO ;
— phosphatique	$\text{Ph}^3\text{O}^{13} = \text{PhO}^3, 2\text{PhO}^5$;
Oxyde de phosphore	Ph^2O .

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE. PhO^5 .

Équivalent = 88,5 ou 71.

Propriétés. — L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc ; il se présente ordinairement en flocons filamenteux très-déliquescents ; il s'hydrate au contact de l'eau en faisant entendre un bruit comparable à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans ce liquide ; il se volatilise au rouge blanc sans éprouver de décomposition ; comme son point de volatilisation est très-élevé, il peut déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons. Il est décomposé par le charbon, sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du phosphore. Son affinité pour l'eau est très-grande : chauffé avec de l'acide sulfurique ordinaire, il le déshydrate, et produit de l'acide sulfurique anhydre.

Cette grande affinité pour l'eau fait souvent employer l'acide phosphorique pour dessécher les gaz ; cet acide sert aussi, dans les recherches de chimie, à déshydrater certaines substances

organiques, et à déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles contiennent pour former de l'eau dont l'acide phosphorique s'empare.

Préparation. — On obtient l'acide phosphorique anhydre en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité (fig. 65).

On introduit sous une cloche contenant de l'air desséché au moyen de la chaux quelques fragments de phosphore en combustion, placés dans une petite coupelle qui repose sur un bouchon de liège.

L'expérience doit être faite sur une cuve à mercure. Ce liquide monte dans la cloche à mesure que la combustion continue, et remplace l'oxygène qui est absorbé par le phosphore. On voit se déposer contre les parois de la cloche des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre. La quantité d'acide phosphorique qui se produit dans l'expérience précédente dépend de la capacité de la cloche, et par conséquent de la quantité d'oxygène qui s'y trouve ; lorsque ce gaz est absorbé, le phosphore s'éteint.

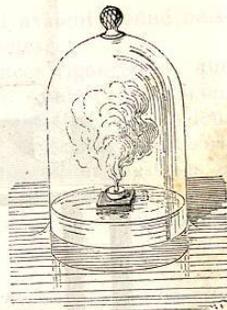


Fig. 65.

On a cherché à rendre cette opération continue en faisant brûler du phosphore dans un courant d'air sec. L'appareil suivant, que l'on doit à M. Delalande, est généralement employé dans les laboratoires : il consiste en une cloche à trois tubulures E, F, H s'appliquant exactement sur un plan de verre bien dressé (fig. 66). La tubulure E communique avec une série de tubes contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique destinés à dessécher l'air. La tubulure F porte un large tube de verre G, à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule où l'on place le phosphore. La tubulure H communique avec un aspirateur qui détermine un courant d'air dans l'appareil. Cet air se dessèche en traversant un flacon et un tube remplis de chlorure de calcium représentés à gauche de la figure.

On commence par introduire du phosphore dans la capsule au moyen du tube G ; on l'enflamme avec une tige de fer rouge ; la circulation de l'air s'établit dans l'appareil, et l'on voit bientôt la cloche se remplir de flocons d'acide phosphorique anhydre, qui retombent sur la glace A.

On jette de temps en temps de petits morceaux de phosphore par le tube G, en ayant soin de fermer l'ouverture de ce tube

par un bouchon, dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'appareil.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique. — Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau

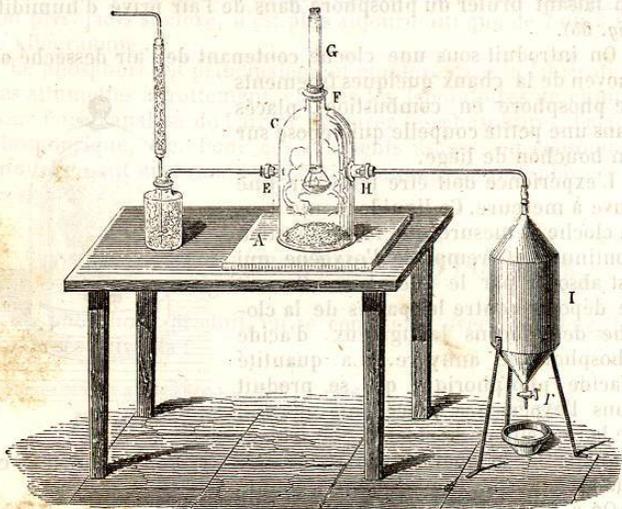


Fig. 66.

sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérisie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, forme des flocons blancs et abondants dans l'albumine et la coagule avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perd la propriété de précipiter l'albumine, et peut la coaguler après une nouvelle calcination.

Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge.

Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même

composition, introduisit dans la science l'idée de l'isomérisie, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

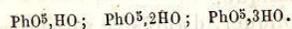
L'idée d'isomérisie s'appuyait du reste sur des expériences très-précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontraient que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine desséchée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clarke, qui avaient donné naissance à l'idée de l'isomérisie, étaient inexactes.

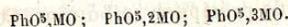
M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'ont pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates de l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :



Ces trois hydrates sont surtout caractérisés par des capacités de saturation différentes, et représentées pour chacun par le nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :



Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique*; le deuxième, *acide pyrophosphorique*; et le troisième, *acide phosphorique*.

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau; toutefois, ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans les sels le même rôle qu'un oxyde métallique.

Ces divers hydrates possèdent des caractères très-tranchés qui permettent d'en constater l'existence de la façon la plus nette; ces caractères sont les suivants :

	Albumine.	Azotate d'argent.	Chlorure de barium.
$\text{PhO}^5, \text{HO} \dots$	Précipitée....	Précipité blanc....	Précipité blanc.
$\text{PhO}^5, 2\text{HO} \dots$	Dissoute.....	—	Pas de précipité.
$\text{PhO}^5, 3\text{HO} \dots$	Dissoute.....	— jaune....	—