

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

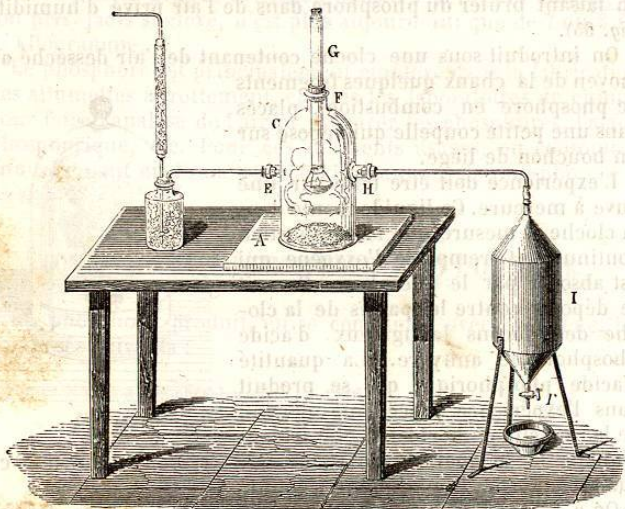


Fig. 66.

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.

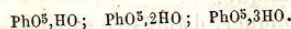
L'idée d'isomérisie s'appuyait du reste sur des expériences très-précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontraient que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine desséchée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

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

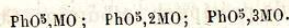
M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'ont pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la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

Ainsi les phosphates et les pyrophosphates peuvent être représentés par les formules suivantes, M indiquant d'une manière générale un équivalent de métal :

Phosphates	Tribasiques. $\text{PhO}^5, 3\text{MO}$ . Neutres ..... $\text{PhO}^5, 2\text{MO}, \text{HO}$ . Acides ..... $\text{PhO}^5, \text{MO}, 2\text{HO}$ .	Pyrophosphates	Neutres. $\text{PhO}^5, 2\text{MO}$ . Acides. $\text{PhO}^5, \text{MO}, \text{HO}$ .

Les considérations précédentes ont été développées par monsieur Liebig, et étendues par cet illustre chimiste à un grand nombre d'acides organiques.

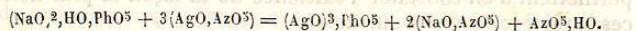
Pendant longtemps les sels qu'on appelait *sels neutres* ont été regardés comme formés d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base.

Cette règle n'est pas applicable à tous les sels, puisqu'un phosphate neutre contient 3 équivalents de base et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en *acides monobasiques*, *bibasiques* ou *tribasiques*, suivant qu'ils s'unissent à 1, 2 ou 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

D'après ces définitions, l'acide métaphosphorique est un acide monobasique, l'acide pyrophosphorique est bibasique, et l'acide phosphorique tribasique.

(\*) On peut expliquer, d'après ce qui précède, les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par l'action de la chaleur. En effet, l'acide phosphorique, qui ne précipite pas l'albumine, a pour composition  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ ; lorsqu'on le calcine, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en  $\text{PhO}^5, \text{HO}$  (acide métaphosphorique), qui est un nouvel acide ayant la propriété de précipiter l'albumine. Ce dernier acide se changeant peu à peu au contact de l'eau en acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ , on conçoit qu'il cesse, au bout d'un certain temps, de coaguler l'albumine.

On conçoit également les changements que subit le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : en effet, le phosphate de soude, qui précipite l'azotate d'argent en jaune, a pour formule, après avoir été desséché,  $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^5, \text{HO}$  : dans ce sel, l'équivalent d'eau HO peut être assimilé à un troisième équivalent de base NaO. Sa réaction sur l'azotate d'argent est exprimée par la formule suivante :

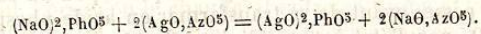


On voit que, dans ce cas, un équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté : aussi la liqueur, qui était alcaline d'abord, est devenue acide après la précipitation.

Lorsqu'on calcine le phosphate de soude, on lui fait perdre un équivalent d'eau, et on le transforme en pyrophosphate de soude  $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^5$ .

L'acide pyrophosphorique étant un acide différent de l'acide phosphorique, qui ne prend que 2 équivalents de base pour former des sels neutres, on conçoit qu'un pyrophosphate puisse produire un précipité blanc dans l'azotate d'argent, tandis que ce dernier sel est précipité en jaune par un phosphate.

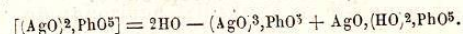
Dans la réaction du pyrophosphate de soude sur l'azotate d'argent, la liqueur reste neutre :



On voit donc, en résumé, que les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates sont dues à un changement réel dans l'état d'hydratation de ces corps.

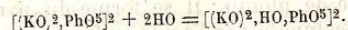
(\*) Les pyrophosphates se décomposent quand on les soumet à l'action de l'eau à 280° dans des tubes fermés aux deux bouts : il peut alors se présenter deux cas.

Si la base du pyrophosphate peut former un phosphate insoluble, ce phosphate se précipite, et il reste un phosphate acide en dissolution. On a aussi pour le pyrophosphate d'argent :

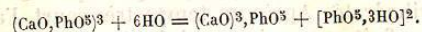


La transformation est d'ailleurs facile à observer, car le pyrophosphate d'argent est blanc, tandis que le phosphate est jaune.

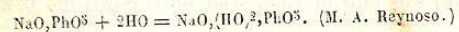
Si la base du pyrophosphate forme un phosphate soluble, on obtient un phosphate neutre, correspondant au phosphate de soude ordinaire :



Les métaphosphates donnent, dans les mêmes circonstances, des phosphates insolubles et de l'acide phosphorique libre qui dissout en petite quantité les phosphates précipités. Comme cet acide ne dissout que très-peu de phosphate de chaux, il est facile d'étudier la réaction sur le métaphosphate de chaux :



Les métaphosphates de potasse et de soude donnent des phosphates acides :



(\*) ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.  $\text{PhO}^5, \text{HO}$ .

quivalent = 1000 ou 80.

**Propriétés.** — L'acide métaphosphorique est vitreux, incristallisable; il coagule l'albumine et forme dans les sels de baryte solubles un précipité blanc. Il précipite les sels de chaux et d'argent sous la forme de masses blanches et gluantes.

L'acide métaphosphorique s'hydrate peu à peu au contact de l'eau, et passe, avant de se transformer en acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ , par l'état intermédiaire d'acide pyrophosphorique  $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ .

**Préparation.** — On obtient cet acide :

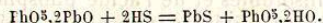
- 1° En calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté;
- 2° En décomposant le phosphate d'ammoniaque par la chaleur.

(\*) ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.  $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ .

Équivalent = 1112,5 ou 89.

**Propriétés.** — Cet acide est vitreux comme l'acide métaphosphorique, et peut cristalliser avec 2 équivalents d'eau. (M. Péligot.)

**Préparation.** — On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude  $(\text{NaO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5$  en pyrophosphate  $(\text{NaO})^2, \text{PhO}^5$ , puis en précipitant ce dernier sel par l'acétate de plomb : il se forme du pyrophosphate de plomb, qui, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide pyrophosphorique.



Une dissolution d'acide métaphosphorique se transforme peu à peu en un mélange d'acide pyrophosphorique et d'acide phosphorique trihydraté. Après un temps très-court, l'acide pyrophosphorique finit par se changer lui-même en acide phosphorique trihydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ.  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ .

(ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE.)

Equivalent = 1225,0 ou 98.

**Propriétés.** — Cet acide peut cristalliser; d'après M. Péligot, ses cristaux ont pour formule  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ . Il est inodore; sa saveur est franchement acide. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et forme une masse vitreuse; la calcination le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

L'acide phosphorique trihydraté se volatilise à une température très-élevée sans se décomposer. Il attaque le verre et la porcelaine; il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du phosphore.

Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque le métal en formant un phosphure de platine fusible. Toutefois, une partie de l'acide échappe à la décomposition, et distille en présence du charbon.

L'acide phosphorique trihydraté se distingue des hydrates précédents par la propriété suivante :

Combiné avec les bases, il donne naissance à des phosphates précipitant en jaune l'azotate d'argent.

(\*) **Composition.** — On trouve, par la méthode employée pour l'acide sulfurique, en remplaçant le soufre par le phosphore, que l'acide phosphorique est formé en centièmes de :

Phosphore.....	44,44
Oxygène.....	55,56
	100,00

En représentant l'acide phosphorique par la formule  $\text{PhO}^5$ , la composition de cet acide en équivalents est :

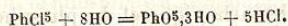
Ph = 400
O <sup>5</sup> = 500
PhO <sup>5</sup> = 900

Le nombre 900 représente la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à 3 équivalents de base pour former des phosphates neutres.

**Préparation.** — On prépare l'acide phosphorique hydraté en oxydant le phosphore par l'acide azotique ; on opère sur une petite quantité de phosphore, pour éviter une action trop vive qui pourrait déterminer la rupture de l'appareil et causer des accidents.

On prend, en général, 30 gr. de phosphore et 200 gr. d'acide azotique à 20° de l'aréomètre de Baumé. On introduit ce mélange dans une cornue de verre qui communique avec un ballon, et on le chauffe avec quelques charbons, en ayant soin de retirer le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance. La liqueur est ensuite concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. L'évaporation s'achève dans une capsule de platine, parce que l'acide phosphorique attaque le verre.

(\*) On prépare encore l'acide phosphorique hydraté en décomposant par l'eau le perchlorure de phosphore, qui a pour formule  $\text{PhCl}^3$  :



On évapore la liqueur pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

(\*) On peut encore retirer l'acide phosphorique des os calcinés, en les traitant par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique, et ajoutant 10 parties d'eau dans le mélange. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et du phosphate acide de chaux soluble. On ajoute dans la liqueur un excès d'ammoniaque, qui produit du phosphate d'ammoniaque soluble et du phosphate de chaux basique insoluble.

Le phosphate d'ammoniaque, ainsi obtenu, donne par la calcination de l'acide métaphosphorique, qui se change par l'action de l'eau en acide phosphorique ordinaire.

**État naturel.** — L'acide phosphorique se trouve dans la nature à l'état de phosphates de fer, de manganèse, de plomb, de chaux, d'alumine, de magnésie et de phosphate ammoniacomagnésien. Un grand nombre de substances d'origine organique contiennent des phosphates.

(\*) ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE.  $\text{PhO}^3$ .

Équiv. = 687,3 ou 55.

L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil. Il est soluble dans l'eau ; son affinité pour ce liquide est très-grande ; il absorbe facilement l'oxygène et se transforme en

acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

(\*) ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ.  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ .

**Propriétés.** — L'acide phosphoreux hydraté a pour formule  $\text{PhO}^3,3\text{HO}$ . Deux de ces équivalents d'eau peuvent seuls être chassés par les bases ; les phosphites retiennent tous un équivalent d'eau (Wurtz).

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipèdes transparents. Il se transforme, par la chaleur, en acide phosphoreux et en hydrogène phosphoré.

Il a une grande affinité pour l'oxygène, et peut réduire certains oxydes métalliques. Lorsqu'on le chauffe avec de l'oxyde de mercure, il réduit cet oxyde et se change en acide phosphorique. Il décompose aussi les sels d'or et d'argent.

**Composition.** — L'acide phosphoreux est formé de :

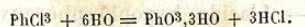
Phosphore.....	= 400
Oxygène.....	= 300
Acide phosphoreux.....	= 700

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore.....	= 57,14
Oxygène.....	= 42,86
	100,00

**Préparation.** — Pour obtenir l'acide phosphoreux anhydre, on chauffe légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxygène ne soit jamais en excès ; l'acide phosphoreux vient alors se condenser dans la partie froide du tube.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore  $\text{PhCl}^3$  :



Lorsqu'on évapore la liqueur à sec, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide phosphoreux hydraté cristallise. Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore dans du phosphore fondu dans de l'eau chaude ; le

chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation.

ACIDE PHOSPHATIQUE OU HYPOPHOSPHORIQUE.  $\text{Ph}^3\text{O}^{13}$ .

Les fumées blanches que dégage le phosphore au contact de l'air froid ne sont autre chose que de l'acide phosphatique hydraté.

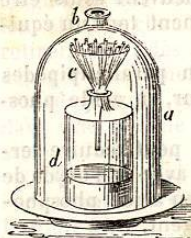
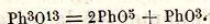


Fig. 67.

Pour préparer aisément cet acide, on abandonne à l'air humide les bâtons de phosphore placés dans des tubes effilés *c*; le phosphore disparaît peu à peu et donne naissance à un liquide sirupeux, incolore, très-acide, qui est l'acide phosphatique; cet acide tombe dans le flacon *d* qui est recouvert d'une cloche de verre *a* portant une tubulure *b*, par laquelle entre l'air atmosphérique (fig. 67).

L'acide phosphatique ne forme pas avec les bases de sels particuliers, mais des phosphites et des phosphates mélangés.

La composition de cet acide peut être représentée par 2 équivalents d'acide phosphorique et 1 équivalent d'acide phosphoreux :



Il se comporte, en général, comme un mélange de ces deux acides.

(\*) ACIDE HYPOPHOSPHORÉUX.  $\text{PhO}$ .

Equiv. = 487,5 ou 39.

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; son hydrate est représenté par la formule  $\text{PhO},3\text{HO}$ . Les bases ne déplacent dans cet hydrate qu'un équivalent d'eau; les hypophosphites ont pour composition générale  $\text{MO},\text{PhO},2\text{HO}$  (M. Wurtz).

**Propriétés.** — L'acide hypophosphoreux est blanc, visqueux, très-avide d'oxygène; il se décompose, par la chaleur, en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide qui rendent ce gaz spontanément inflammable.

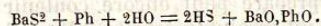
Il réduit un certain nombre d'oxydes métalliques, par exem-

ple, le peroxyde de plomb, et se transforme en acide phosphorique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il le change en acide sulfureux et donne naissance à un dépôt de soufre. Cette propriété permet de le distinguer de l'acide phosphoreux, qui ne donne pas de dépôt de soufre quand on le fait chauffer avec l'acide sulfurique.

L'acide hypophosphoreux décompose par l'ébullition le sulfate de cuivre, produit un dépôt de cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène. Si la réaction se fait à une température peu élevée, on obtient, au lieu de cuivre métallique, une combinaison de métal avec l'hydrogène (hydrure de cuivre) découverte par M. Wurtz, et dont la composition peut être représentée par la formule  $\text{Cu}^2\text{H}$ .

**Préparation.** — On prépare facilement l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du sulfure de baryum avec du phosphore; il se forme de l'hypophosphite de baryte et de l'acide sulphydrique qui se dégage :



En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur.

**Composition.** — L'acide hypophosphoreux est formé de :

Phosphore.....	= 400
Oxygène.....	= 100
Acide hypophosphoreux.....	= 500

Il contient, en outre, une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée.

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore.....	= 80,00
Oxygène.....	= 20,00
	100,00

(\*) OXYDE DE PHOSPHORE.  $\text{Ph}^2\text{O}$ .

On connaît l'oxyde de phosphore sous deux modifications, l'une rouge et l'autre jaune.

**Propriétés de l'oxyde rouge.** — Ce corps a la couleur du minium; il est inodore, plus dense que l'eau, ne luit pas dans

l'obscurité, résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer; à la température rouge, il se transforme en acide phosphorique et en phosphore :  $5\text{Ph}^2\text{O} = \text{PhO}^3 + \text{Ph}^3$ .

Il s'enflamme quand on le met en contact avec l'acide azotique, et détone à froid quand on le mêle avec le chlorate de potasse. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. L'oxyde de phosphore est formé de 2 équivalents de phosphore et 1 équivalent d'oxygène (M. Leverrier).

**Préparation.** — L'oxyde rouge de phosphore se produit lorsqu'on fait brûler du phosphore dans l'air, ou mieux sous l'eau.

Pour l'obtenir par cette dernière méthode, on fait arriver lentement un courant d'air atmosphérique ou d'oxygène sur du phosphore tenu en fusion sous l'eau.

Ainsi préparé, l'oxyde de phosphore n'est jamais pur; il contient toujours un excès de phosphore; pour s'en débarrasser, on le traite par l'huile de naphte ou le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore libre et laissent l'oxyde rouge.

L'oxyde ainsi préparé peut encore contenir du phosphore amorphe, lequel est insoluble dans le sulfure de carbone.

**Propriétés de l'oxyde jaune de phosphore.** — Ce corps, découvert par M. Leverrier, doit être considéré comme une modification isomérique de l'oxyde rouge; il se distingue de ce dernier par sa solubilité dans la potasse. Cet oxyde peut exister à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

Chauffé à  $300^\circ$ , il se transforme en oxyde rouge.

L'oxyde de phosphore hydraté est représenté par la formule  $\text{Ph}^2\text{O}, 2\text{HO}$ : il se déshydrate très-facilement, perd son eau même dans le vide, rougit faiblement la teinture de tournesol, et se dissout sensiblement dans l'eau.

Il se combine avec la potasse, l'ammoniaque, et forme des composés colorés en brun.

**Préparation.** — Pour obtenir l'oxyde jaune de phosphore, on fait dissoudre du phosphore dans du protochlorure de phosphore et on abandonne la liqueur à l'air sous l'influence de la lumière.

Il se forme bientôt dans la liqueur une croûte jaune, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphore, représentée par la formule  $\text{PhO}^3, \text{Ph}^2\text{O}$ . Ce composé se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune; lorsqu'on porte cette dissolution à une température de  $80^\circ$  environ, il se dépose une poudre jaune, qui est de l'hydrate d'oxyde de phosphore. Cet hydrate, exposé

dans le vide, se transforme en oxyde de phosphore anhydre et cristallin.

### COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est le gaz hydrogène phosphoré, spontanément inflammable. Gengembre découvrit ce gaz en 1783, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse.

H. Davy signala plus tard une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène, qui n'est pas inflammable à la température ordinaire, et qu'il avait obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté.

On désigna pendant longtemps le premier de ces deux gaz sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, et le second sous celui d'*hydrogène protophosphoré* ou *sesquiphosphoré*, et on leur donna les formules  $\text{PhH}^2$  et  $\text{PhH}^3$ .

Plus tard, M. H. Rose démontra que ces deux gaz avaient une composition identique, et crut pouvoir conclure de ses expériences qu'ils ne différaient que par leur état moléculaire.

Enfin M. Paul Thenard prouva qu'il n'existe qu'un seul phosphure d'hydrogène gazeux, et que la propriété que présente souvent ce gaz d'être spontanément inflammable est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil,  $\text{PhH}^2$ .

La matière solide, de couleur jaune, que laisse déposer le gaz spontanément inflammable sur les parois des éprouvettes dans lesquelles on le conserve, constitue un troisième phosphure d'hydrogène.

Il existe donc trois combinaisons de phosphure et d'hydrogène :

1<sup>o</sup> Un phosphure liquide  $\text{PhH}^2$ ;

2<sup>o</sup> Un phosphure solide  $\text{Ph}^2\text{H}$ ;

3<sup>o</sup> Un phosphure gazeux  $\text{PhH}^3$ .

Les recherches de M. Paul Thenard sur ces phosphures d'hydrogène permettent d'interpréter de la manière la plus nette toutes les réactions qui se rapportent à leur histoire.

(\*) PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE.  $\text{PhH}^2$ .

Équiv. =  $412,5$  ou  $33$ .

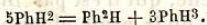
Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

**Propriétés.** — Ce phosphure d'hydrogène est liquide, incolore; il ne se congèle pas à  $-20^{\circ}$ ; une température de  $+30^{\circ}$  suffit pour le décomposer.

Son pouvoir réfringent est considérable; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther: l'essence de térébenthine le décompose immédiatement.

Le phosphure d'hydrogène liquide est un des corps les plus inflammables que l'on connaisse. Mis au contact de l'air, il brûle avec une flamme des plus éclatantes.

Exposé à l'influence de la lumière, il se transforme en phosphure gazeux et en phosphure solide:



Ce dédoublement du phosphure d'hydrogène liquide se produit dans un grand nombre de circonstances, et constitue l'une de ses propriétés les plus importantes.

La plus faible trace de vapeur de phosphure liquide, mêlée aux gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le cyanogène, le gaz oléfiant, etc., leur communique, comme au gaz hydrogène phosphoré lui-même, la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

**Préparation.** — On prépare le phosphure d'hydrogène liquide en décomposant par l'eau le phosphure de calcium, et recueillant, dans un récipient convenablement refroidi, le phosphure liquide dont les vapeurs se mêlent avec le gaz qui se dégage.



Le phosphure de calcium s'obtient en faisant passer des vapeurs de phosphore sur la chaux portée au rouge; il est ainsi mélangé avec du phosphate de chaux et constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

(\*) PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.  $\text{Ph}^2\text{H}$ .

Équiv. = 787,5 ou 63.

**Propriétés.** — Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore; il devient rouge lorsqu'on l'expose à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme que lorsqu'on le porte à une température

de  $160^{\circ}$ : chauffé à l'abri de l'oxygène, il peut supporter une température de  $175^{\circ}$  sans se décomposer; mais, à une chaleur plus forte, il donne de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool; mais, lorsqu'on le laisse dans l'eau en l'exposant à la radiation solaire, il se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène et se transforme en acide phosphorique.

Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde d'argent.

**Préparation.** — On peut préparer le phosphure d'hydrogène solide en abandonnant sur l'eau des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux (M. Leverrier).

On prépare encore le phosphure d'hydrogène solide en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable, qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés, ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux. Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps, en présence de l'acide chlorhydrique, se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide. (M. Paul Thenard.)

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.  $\text{PhH}^3$ .

(HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

Equivalent = 425 ou 34.

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliée très-fétide et caractéristique. Sa densité est 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré: Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosphoré est très-combustible; toutefois, lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à  $100^{\circ}$  environ pour qu'il brûle au contact de l'air: mêlé à la vapeur du phosphure liquide  $\text{PhH}^2$ , il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui sort de la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant souvent avec régularité. Le produit de cette combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme de l'hydrogène phosphoré contenu dans une éprouvette, le refroidissement causé par les parois du verre rend la combustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs

que lentement avec le gaz combustible, on remarque sur les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxyde de phosphore.

(\*) D'après M. Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de très-petites quantités de bi-oxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. M. Paul Thenard explique ce phénomène en admettant que le bi-oxyde d'azote, au moment où il absorbe l'oxygène de l'air, élève assez la température de l'hydrogène phosphoré pour le rendre inflammable.

Quand l'hydrogène phosphoré contient une faible quantité de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide, il brûle avec un éclat très-vif lorsqu'on en introduit quelques bulles dans un flacon rempli d'oxygène. Cette combustion, l'une des plus éclatantes que l'on connaisse, transforme le gaz hydrogène phosphoré en acide phosphorique et en eau.

Le chlore décompose l'hydrogène phosphoré en produisant un dégagement de chaleur et de lumière. Cette expérience doit être faite avec prudence, car, si l'on introduisait le chlore trop rapidement dans l'hydrogène phosphoré, l'éprouvette qui le renferme pourrait être brisée avec détonation. Suivant les proportions de chlore employé, il se produit, en même temps que de l'acide chlorhydrique, du phosphore libre, du chlorure liquide de phosphore  $\text{PhCl}^3$  ou du perchlore solide  $\text{PhCl}^5$ .

Le gaz hydrogène phosphoré, qui n'est pas décomposé par l'oxygène à la pression ordinaire, brûle avec vivacité lorsqu'on vient à diminuer la pression. (Houton-Labillardière.)

L'hydrogène phosphoré s'unit à volumes égaux avec l'acide iodhydrique et forme des cristaux cubiques décomposables par l'eau.

Plusieurs chlorures métalliques, tels que les perchlores d'étain, d'antimoine et de titane, se combinent avec l'hydrogène phosphoré; l'eau décompose ces combinaisons et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air.

Le gaz hydrogène phosphoré est absorbé par les dissolutions de cuivre, de plomb, d'argent, etc.; lorsqu'il est mêlé d'hydrogène, ce dernier gaz laisse un résidu dont le volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

(\*) **Composition.** — L'hydrogène phosphoré est formé en centièmes de :

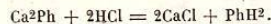
Phosphore.....	91,4
Hydrogène.....	8,6
	<hr/>
	100,0

Un volume d'hydrogène phosphoré est formé de 1 volume et demi d'hydrogène, et d'un quart de volume de vapeur de phosphore.

En représentant l'équivalent de ce gaz par 4 volumes, on voit qu'il contient 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents, et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à 1 équivalent Ph; sa formule est  $\text{PhH}^3$ .

**Préparation.** — On obtient ce gaz à l'état de pureté en décomposant le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique liquide.

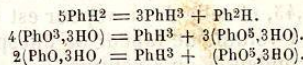
Cette préparation se fait à l'aide d'un flacon à deux tubulures, qui contient de l'acide chlorhydrique; on y fait tomber les morceaux de phosphure par un large tube de verre. L'air qui reste dans le flacon pourrait occasionner des explosions en déterminant l'inflammation du phosphure d'hydrogène; aussi doit-on commencer par faire passer de l'acide carbonique dans le flacon pour en chasser complètement l'air. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il se forme du chlorure de calcium et du phosphure liquide.



Mais au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphure liquide se dédouble en phosphure gazeux et en phosphure solide.

On prépare l'hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure liquide et par conséquent spontanément inflammable :

1° En chauffant dans une petite cornue de verre de l'acide phosphoreux sirupeux, ou de l'acide hypophosphoreux :



2° En chauffant dans un ballon de verre des boulettes faites avec de petits fragments de phosphore entourés de chaux humide; l'eau est décomposée, il se forme de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène libre et de l'hypophosphite de chaux; comme l'hydrogène phosphoré qui se produit est spontanément inflammable, on doit laisser dans l'intérieur du ballon le moins possible d'air, pour éviter qu'il ne se forme un mélange détonant. Après avoir introduit quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit ensuite aux deux tiers avec de la chaux éteinte (fg. 68);

3° En traitant par l'eau le phosphure de chaux;



4° En faisant chauffer du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

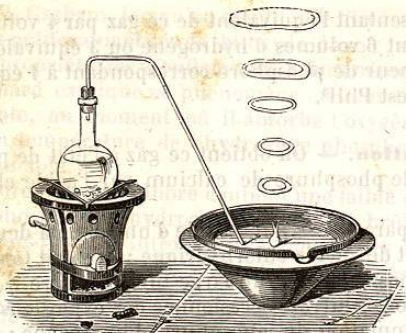


Fig. 68.

(\*) COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

Le chlore s'unit au phosphore en deux proportions pour former le protochlorure de phosphore  $\text{PhCl}^3$  et le perchlorure  $\text{PhCl}^5$ .

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.  $\text{PhCl}^3$ .

Équivalent = 1717,0 ou 137,5.

Ce corps est liquide, incolore ; il fume à l'air et bout à  $78^\circ$ .  
Sa densité est 1,43, et celle de sa vapeur est 4,742.

Il est formé de 1 volume de vapeur de phosphore et de 6 volumes de chlore condensés en 4 volumes.

Le protochlorure de phosphore dissout le phosphore : cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore très-divisé qui brûle et détermine l'inflammation du papier.

L'action de l'eau sur les deux chlorures de phosphore constitue un des points les plus importants de leur histoire.

L'eau décompose le protochlorure de phosphore et le transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux :



La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette

réaction ; il suffit d'évaporer la liqueur à sec pour obtenir l'acide phosphoreux pur.

**Préparation.** — On obtient le protochlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée D. Le courant de chlore sec arrive par la tubulure, et le chlorure de phosphore se condense dans un ballon E adapté à la cornue (fig. 69).

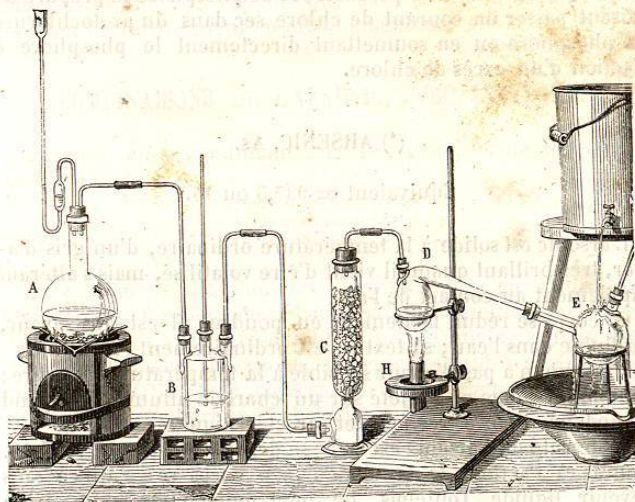


Fig. 69.

La réaction se détermine à la température ordinaire ; elle est accompagnée de chaleur et de lumière. On l'active en chauffant légèrement la cornue qui contient du phosphore. Pour débarrasser le protochlorure de phosphore du phosphore qu'il a dissous, on le distille à une douce chaleur dans une cornue de verre, en prenant la précaution d'opérer dans des vases parfaitement desséchés.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.  $\text{PhCl}^5$ .

Équivalent = 2603,50 ou 208,5.

Ce corps est blanc, solide et cristallin ; il entre en ébullition

BIBLIOTECA  
FAC. DE MED. U. A. N. B.

à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise, par le refroidissement, en prismes incolores. Sa densité de vapeur est 3,65.

Ce chlorure est décomposé par l'eau et transformé en acides phosphorique et chlorhydrique :  $\text{PhCl}^5 + 5\text{HO} = \text{PhO}^5 + 5\text{HCl}$ . Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

**Préparation.** — Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

(\*) ARSENIC. As.

Équivalent = 937,5 ou 75.

L'arsenic est solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier, très-brillant quand il vient d'être volatilisé, mais s'altérant rapidement au contact de l'air.

Ce corps se réduit facilement en poudre; il est sans saveur, insoluble dans l'eau; sa texture est ordinairement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliée très-forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 3,73; sa densité de vapeur est 10,39. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se volatilise sans devenir liquide. Toutefois, on peut déterminer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités.

L'arsenic se volatilise vers 300°; ses vapeurs se condensent en cristaux tétraédriques.

Il se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic*.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic. L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic ( $\text{AsCl}^3$ ).

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en soumettant au grillage des arséniures métal-

liques qui forment de l'acide arsénieux volatil: cet acide, chauffé avec un excès de charbon, se réduit et donne de l'arsenic qui se condense dans des récipients.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes: on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau. Il se forme de petites quantités d'acide arsénieux qui reste en dissolution dans l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long; on suppose que dans ce cas il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

### COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic.	As
Acide arsénieux.	AsO <sup>3</sup> .
Acide arsénique.	AsO <sup>5</sup> .

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui, en s'unissant à l'hydrogène, forment deux combinaisons gazeuses correspondantes  $\text{PhH}^3$  et  $\text{AsH}^3$ , présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène, puisque les acides arsénieux et arsénique  $\text{AsO}^3$  et  $\text{AsO}^5$  correspondent, par leur composition, aux acides phosphoreux et phosphorique  $\text{PhO}^3$  et  $\text{PhO}^5$ .

### OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce corps est encore douteuse; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air; et qui, pour quelques chimistes, est un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température peu élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO<sup>3</sup>.

Équivalent = 1237,5 ou 99.

**Propriétés.** — L'acide arsénieux est solide, blanc; sa saveur est âcre, nauséabonde, et excite la salive; introduit à petites doses dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses et donne la mort après de vives souffrances.