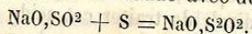


de la lumière, et de transformer en sulfure l'argent qui résulte de la décomposition de ces sels sous l'influence des rayons solaires.

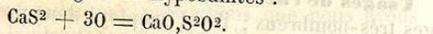
On reconnaît facilement un hyposulfite en versant dans la dissolution du sel un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple. La liqueur reste limpide dans les premiers moments, mais peu après se trouble et fournit un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux :  $S^2O^2 = S + SO^2$ .

L'hyposulfite de soude se prépare ordinairement en faisant bouillir une dissolution de sulfite de soude avec de la fleur de soufre :



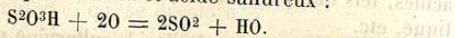
Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient le sel parfaitement cristallisé.

Les hyposulfites se forment encore dans d'autres circonstances. Ainsi, lorsqu'on abandonne au contact de l'air des dissolutions de sulfures des métaux alcalins ou alcalino-terreux, ces sulfures absorbent de l'oxygène et se changent en hyposulfites :



#### Acide hydrosulfureux. $S^2O^3H$ .

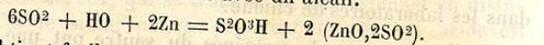
Cet acide est doué d'un pouvoir décolorant plus intense que l'acide sulfureux. En présence de l'oxygène ou de corps pouvant lui en céder, il se décompose en eau et acide sulfureux :



C'est ainsi qu'il transforme l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble. Cette propriété a déjà été utilisée dans l'impression sur tissus.

Il fournit également un moyen facile de doser l'oxygène en dissolution dans l'eau ou dans d'autres liquides.

L'acide hydrosulfureux résulte de l'action du zinc sur l'acide sulfureux en dissolution ou combiné avec un alcali.



Ainsi, on obtient facilement l'hydrosulfite de soude,  $NaO,S^2HO^3$ , en introduisant du zinc en grenaille dans une dissolution concentrée de bisulfite de soude, maintenue à l'abri du contact de l'air dans un flacon complètement rempli (M. Schützenberger.)

#### COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

##### Acide sulfhydrique. HS.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 2 vol.

**Historique.** — La découverte de l'acide sulfhydrique est due à Scheele, qui, ayant reconnu sa composition, lui donna le nom d'*hydrogène sulfuré* (1777). Plus tard Berthollet reconnut son acidité et lui donna le nom d'*acide hydrosulfurique*. Pour se conformer

aux règles de la nomenclature, on l'appelle aujourd'hui *acide sulfhydrique*.

**État naturel.** — L'acide sulfhydrique se dégage de certaines sulfatares, de celle d'Agnano, par exemple.

Lorsque des eaux contenant des sulfates se trouvent en présence de matières organiques, celles-ci réduisent les sulfates à l'état de sulfures, qui sont décomposés par l'acide carbonique et dégagent de l'acide sulfhydrique. C'est ainsi que l'on peut expliquer la présence de cet acide dans certaines eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, comme celles de Barèges, d'Enghien, etc. C'est la même cause qui produit les dégagements infects que l'on constate quand on soulève les pavés de nos rues : la terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur.

Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition des substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre. De là la présence dans les fosses d'aisances de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

Les eaux de pluie dissolvent l'acide sulfhydrique qu'elles renferment dans l'atmosphère et rendent au sol le soufre que les végétaux lui avaient emprunté.

**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 suite de 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 (Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de 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 être obtenu facilement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.



Fig. 83.

Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient cependant 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 (fig. 83), 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, parce que l'oxygène n'est pas en quantité suffisante pour produire une combustion complète;

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 :  $H_2S + O = HO + S$ . 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.

Lorsque l'acide sulfhydrique et l'oxygène humides sont mis en présence de corps poreux, l'oxydation est plus complète; il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique :  $HS + 4O = SO^3, HO$ . Cette observation, due à M. Dumas, explique la destruction rapide du linge, observée depuis longtemps, dans les établissements d'eaux minérales sulfureuses.

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 être utilisée pour 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 trouver 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. Le sodium se comporte de même.

Cette réaction est tout à fait analogue à celle que présente l'eau en présence du potassium :  $2HO + K = H + KO, HO$ .

L'acide sulfureux n'agit pas sur l'acide sulfhydrique à la température ordinaire, lorsque les deux gaz sont secs. Mais quand les deux gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé, il se produit du soufre et de l'eau :  $2HS + SO^2 = 2HO + 3S$ . La même décomposition a lieu à la température ordinaire, lorsque les gaz sont humides.

Les différents acides oxygénés pourront produire une action semblable. Ainsi, avec l'acide azotique :  $HS + AzO^3, HO = S + AzO^3 + 2HO$ . De même avec l'acide sulfurique, à chaud :  $HS + SO^3, HO = S + SO^2 + 2HO$ .

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions mé-

talliques, 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 (fig. 84): il se



Fig. 84.

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

Ce nombre est presque exactement la moitié de 2,220, qui représente la densité de la vapeur de soufre; ce qui prouve qu'un volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison d'un volume d'hydrogène et d'un demi-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 17. Ce nombre se compose d'un équivalent d'hydrogène = 1, et d'un équivalent

de soufre = 16. 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 demi-volume de vapeur de soufre, le double, ou un équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et d'un volume de vapeur de soufre. Comme on le voit, l'acide sulfhydrique, corps analogue à l'eau, a une composition tout à fait semblable à celle de ce liquide.

**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:  $\text{FeS} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{HS} + \text{FeO}, \text{SO}_3$ . L'appareil que l'on emploie est analogue à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (fig. 85).

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

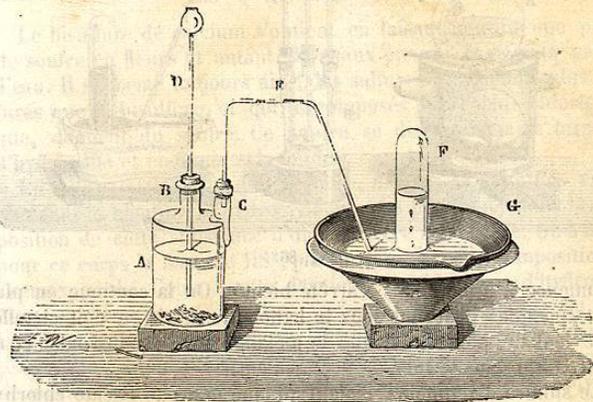


Fig. 85.

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  $\text{Sb}^2\text{Cl}_3$  reste en dissolution.

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon portant un bouchon percé de deux trous (fig. 86). Dans l'un de ces trous s'en-

gage 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 contenant de l'eau.

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

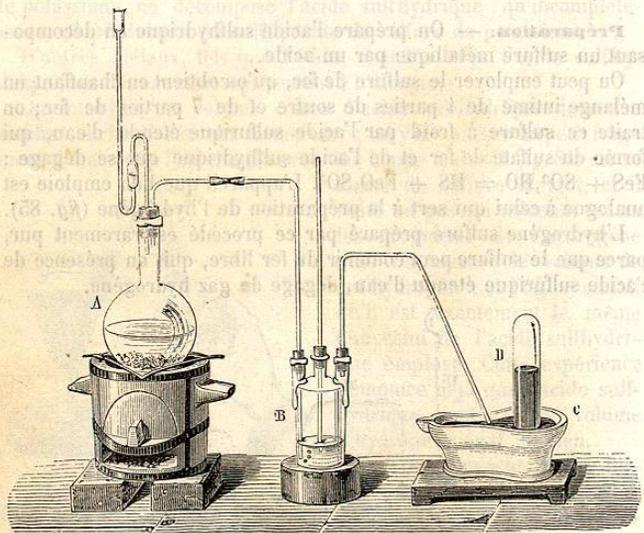


Fig. 86.

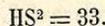
commence à froid, mais s'arrête bientôt. On la continue en plaçant quelques charbons sous le ballon; toutefois on doit chauffer avec lenteur, pour éviter que le mélange ne se boursoufle et ne s'introduise dans le tube de dégagement.

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 du chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide concentré.

**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.

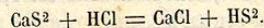
### Bisulfure d'hydrogène.



Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par 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 les corps qui décomposent le bioxyde d'hydrogène.

C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur désagréable, blanchissant la peau comme l'eau oxygénée. Il brûle au contact de l'air et d'un corps enflammé en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux. Abandonné à lui-même, il se décompose lentement, plus rapidement lorsqu'on élève la température.

Pour préparer le bisulfure d'hydrogène, on verse peu à peu une dissolution de bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et contenu dans un grand entonnoir dont on a fermé la douille au moyen d'un bouchon. Il se produit du chlorure de calcium et du bisulfure d'hydrogène sous forme de petites gouttes huileuses qui se rassemblent au fond du vase :



Le bisulfure de calcium s'obtient en faisant bouillir une partie de soufre en fleurs et autant de chaux éteinte dans cinq parties d'eau. Il se forme toujours ainsi des sulfures de calcium plus sulfurés que le bisulfure, et qui, décomposés par l'acide chlorhydrique, donnent du soufre. Ce soufre se dissout dans le bisulfure d'hydrogène et en diminue la fluidité.

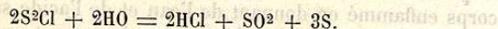
En outre, la présence de ce soufre, dissous en quantités variables dans le bisulfure d'hydrogène, n'a pas permis d'établir la composition de cette substance d'une manière rigoureuse. On a admis pour ce corps la formule  $\text{HS}^2$ , par analogie avec la composition de l'eau oxygénée. Comme cette dernière, le bisulfure d'hydrogène n'est stable qu'en présence des acides, et se décompose au contact des alcalis et des sulfures alcalins. C'est pourquoi, dans la préparation du bisulfure d'hydrogène, il faut verser le bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique et non pas faire l'inverse. De plus, il faut s'arrêter avant que tout l'acide soit saturé.

### COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le soufre s'unissent directement à la température ordinaire, en dégageant de la chaleur. Ces deux corps paraissent former plusieurs composés liquides; les mieux définis sont représentés par les formules  $\text{S}^2\text{Cl}$  et  $\text{S}\text{Cl}$ . Le premier a seul quelque importance, à cause de la propriété qu'il possède de dissoudre facilement le soufre, ce qui le fait employer avec le sulfure de carbone

dans la vulcanisation du caoutchouc; nous ne parlerons donc que de ce chlorure.

Le protochlorure de soufre  $S^2Cl$  est un liquide jaune, très-mobile, d'une odeur désagréable et suffocante, fumant à l'air. Sa densité est égale à 1,687. Il bout à  $139^\circ$ . La densité de sa vapeur est 4,65; elle est formée de 2 volumes de chlore et de 2 volumes de vapeur de soufre représentant 2 volumes. Il dissout facilement le soufre, le sélénium et le phosphore. Mis au contact de l'eau, il se décompose peu à peu en acide chlorhydrique, soufre et acide sulfureux :



Il attaque la plupart des métaux avec violence.

Pour préparer le protochlorure de soufre, on fait arriver un courant de chlore bien desséché au fond d'une éprouvette à pied contenant de la fleur de soufre; la combinaison s'effectue peu à peu, et l'on voit un liquide jaunâtre mouiller le soufre. On arrête l'opération avant que tout le soufre ait disparu, et l'on distille.

Le chlore le transforme en un liquide rouge qui est le bichlorure  $S_2Cl_2$ , bouillant à  $64^\circ$ , dont la densité est 1,62.

#### SÉLÉNIUM. Se.

Équiv. en poids = 39,6. Équiv. en vol. = 1 vol.

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. Ce corps présente de très-grandes analogies avec le soufre; aussi ces deux corps se rencontrent-ils souvent réunis. On trouve du sélénium dans le soufre des îles Lipari, dans les pyrites de Kraslitz en Bohême, ainsi que dans certaines pyrites cuivreuses d'Angleterre.

**Propriétés.** — Le sélénium peut, comme le soufre, se présenter sous divers états allotropiques. Lorsqu'il est obtenu par précipitation, en faisant agir l'acide sulfureux sur une dissolution d'acide sélénieux, le sélénium a l'aspect d'une poudre rouge-cinabre, qui devient noire si on fait bouillir la liqueur où il s'est déposé. Fondu et rapidement refroidi, il constitue une masse noire, brillante et amorphe, à cassure conchoïdale; vu par transparence sous une faible épaisseur, il est rouge. Sa densité est alors 4,28. Si on le refroidit très-lentement, il prend une teinte gris foncé et un aspect cristallin; sa densité est alors 4,8.

Il est toujours mauvais conducteur de l'électricité; il fond à  $217^\circ$ , s'il est amorphe; et à une température plus élevée, s'il est cristallisé; vers  $700^\circ$  il se transforme en un gaz jaune, qui se condense en gouttelettes rougeâtres.

Sa densité de vapeur présente les mêmes particularités que celle

du soufre; elle est de 7,67 à  $860^\circ$  et décroît peu à peu pour devenir constante et égale à 5,7 à partir d'environ  $1400^\circ$  (H. Sainte-Claire Deville et Troost).

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur désagréable de chou pourri; il se transforme alors en acide sélénieux. Il est attaqué par les métalloïdes qui attaquent le soufre; il forme avec les métaux des séléniures isomorphes des sulfures correspondants. On connaît deux composés oxygénés du sélénium: l'acide sélénieux,  $SeO^2$ , qui se produit lorsqu'on enflamme le sélénium ou qu'on l'attaque par l'acide azotique (le soufre donne de l'acide sulfurique dans cette dernière circonstance); et l'acide séléniqne,  $SeO^3$ , qui se forme lorsqu'on oxyde le sélénium en présence d'une base, par exemple en le fondant avec de l'azotate de potasse.

L'acide sélénieux est solide, volatil, très-soluble dans l'eau; il est facilement réduit par le fer, le zinc, ou l'acide sulfureux.

L'acide séléniqne est un liquide très-acide, avide d'eau il n'est pas réduit par l'acide sulfureux, mais l'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'acide sélénieux en donnant de l'eau et du chlore.

Il existe un acide sélénydrique,  $HSe$ , qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique étendu sur le séléniure de fer. C'est un gaz qui possède les propriétés générales de l'acide sulfhydrique, mais qui est plus vénéneux que lui.

**Préparation.** — On prépare généralement le sélénium au moyen du séléniure de plomb; en attaquant ce dernier par l'acide azotique, on obtient de l'acide sélénieux, que l'on réduit par l'acide sulfureux.

#### TELLURE. Te.

Équiv. en poids = 64,14. Équiv. en vol. = 1 vol.

Le tellure se rencontre soit à l'état natif, soit en combinaison avec l'or, le plomb ou le bismuth. Klaproth a fait connaître ses principales propriétés en 1798.

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 combine en deux proportions avec l'oxygène, et forme de l'acide tellureux, qui a pour formule  $\text{TeO}^2$ , et de l'acide tellurique  $\text{TeO}^3$ , tous deux solides.

Il existe, en outre, une combinaison hydrogénée du tellure, l'acide tellurhydrique, qui est représentée par la formule  $\text{HTe}$ .

Tous ces corps se préparent comme les composés correspondants du sélénium.

#### PHOSPHORE. Ph.

Équiv. en poids = 31. Équiv. en vol. = 4 vol.

**État naturel.** — Le phosphore est assez abondant dans la nature, surtout à l'état de phosphate de chaux, que l'on exploite aujourd'hui pour les besoins de l'agriculture, notamment en France dans les Ardennes, et en Espagne dans l'Estramadure. Il constitue la majeure partie des os des animaux; en outre, beaucoup de matières animales et surtout les nerfs et la substance cérébrale en contiennent une proportion notable.

**Historique.** — Le phosphore fut isolé, d'abord par Brandt en 1669, puis par Kunckel. 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, ou d'une couleur légèrement ambrée, 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  $44^{\circ},2$  (M. Desains), et en ébullition à  $290^{\circ}$ . 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  $12^{\circ}$  à  $15^{\circ}$ ; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec une parcelle de phosphore ou même avec un corps rugueux, et le thermomètre remonte rapidement.

Le phosphore conservé sous l'eau perd sa transparence, devient rapidement opaque; il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui est formée de cristaux microscopiques de phosphore enchevêtrés les uns dans les autres.

Le phosphore ne cristallise pas par fusion; mais sa dissolution dans une huile essentielle, 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 solidifient lorsque la température est descendue au-dessous de  $30^{\circ}$ .

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  $\varphi\omega\varsigma$ , lumière, et  $\varphi\acute{\epsilon}\rho\omega$ , je porte. Des figures ou des lettres tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité paraissent lumineux 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 bicarboné, 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 fait passer 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, et forme de l'acide phosphoreux. Il se produit en même temps de l'ozone et de l'azotite d'ammoniaque; de là, les fumées blanches qui entourent un bâton de phosphore exposé à l'air.

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 60°, 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 peut même se produire au sein de l'eau; il suffit, pour la réaliser, de faire arriver du gaz oxygène en contact avec le phosphore maintenu en fusion sous l'eau préalablement chauffée à 50°; chaque bulle de gaz détermine une inflammation très-vive.

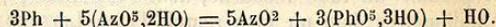
Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complètement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès; il se produit presque toujours une petite quantité de phosphore rouge, qui est préservé de l'action de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

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.

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 :



**Phosphore rouge.** — Lorsqu'on soumet le phosphore 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 (M. Schroetter).

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 pas au-dessous de 260°; à 260°, il repasse à l'état de phosphore ordinaire.

On peut dire d'une façon générale que le phosphore rouge est beaucoup moins attaqué que le phosphore ordinaire, mais entre ces deux corps il n'y a de différence que dans la rapidité de l'action : une fois que l'attaque a lieu, le phosphore rouge donne naissance aux mêmes produits que le phosphore blanc. On a vu le parti que l'on pouvait tirer de cette différence d'action pour des préparations qui étaient dangereuses avec le phosphore ordinaire, pour obtenir, par exemple, les acides bromhydrique et iodhydrique.

Le tableau suivant résume les différences que présente le phosphore rouge comparativement au phosphore ordinaire :

| PHOSPHORE ROUGE.   | PHOSPHORE ORDINAIRE.                  |
|--|---------------------------------------|
| Rouge-écarlate.  | Incolore.                             |
| Cristallise très-difficilement.                                | Cristallisable.                       |
| Ne fond pas, se transforme à 260° en phosphore ordinaire.      | Fond à 44°, 2.                        |
| 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.  |
| Non vénéneux.  | Poison violent.                       |

**Préparation du phosphore ordinaire.** — 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-liquide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique 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 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 restait 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

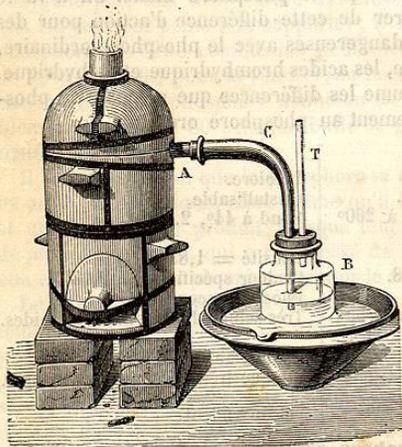


Fig. 87.

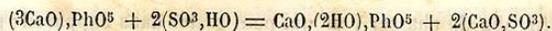
de charbon de bois en poudre, et desséché jusqu'au rouge naissant dans une bassine de fonte. On n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche de lut réfractaire (fig. 87). 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 les formules qui expriment ces réactions.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule  $(3\text{CaO}),\text{PhO}^5$ ; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau.

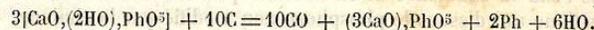


Phosphate  
des os.

Phosphate acide  
de chaux.

Sulfate de  
chaux.

Le phosphate acide de chaux, calciné avec un excès de charbon, se change en phosphate de chaux tribasique  $3\text{CaO},\text{PhO}^5$ , qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise :



Phosphate acide  
de chaux.

Oxyde  
de carbone.

Phosphate  
de chaux  
tribasique.

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 pénètre 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.

**Préparation du phosphore rouge.** — Cette préparation s'effectue aujourd'hui industriellement en maintenant le phosphore ordinaire pendant une dizaine de jours à la température de  $230^\circ$  à l'abri de l'oxygène de l'air. L'appareil (fig. 88) se compose d'un cylindre en fonte C contenant environ 200 kilog. de phosphore enterré dans un bain de sable B qui plonge lui-même dans un bain métallique A. Ce dernier est placé sur un fourneau dont on règle convenablement la température. Le cylindre, une fois rempli de phosphore, est fermé hermétiquement à l'aide d'un couvercle qui porte un tube E plongeant dans du mercure. On chauffe lentement.

d'abord, afin de chasser l'air qui peut rester dans l'appareil; puis, lorsque tout dégagement a cessé, on porte la température à 230°, que l'on maintient, autant que possible, constante pendant dix jours. Au bout de ce temps, on ferme le robinet *r* et on éteint le feu. Lorsque le cylindre est refroidi, on l'ouvre et on détache le phosphore qu'il contient. Comme il reste toujours mélangé au phosphore rouge une certaine quantité de phosphore ordinaire, on broie sous l'eau la substance et on la traite par une solution de soude caustique qui dissout le phosphore non modifié par la chaleur.

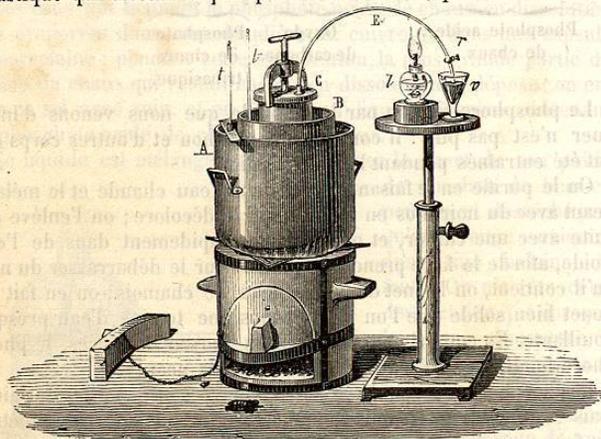


Fig. 88.

**Usages du phosphore.** — La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension : on en consomme annuellement en France 36 000 kilogrammes environ : son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement. La pâte dont on recouvre l'extrémité de ces allumettes, présente la composition suivante :

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Phosphore .....                   | 2,5 |
| Colle forte ou gomme .....        | 2,0 |
| Eau .....                         | 4,5 |
| Sable fin .....                   | 2,0 |
| Ocre rouge .....                  | 0,5 |
| Vermillon ou bleu de Prusse ..... | 0,1 |

Les fragments de bois qui doivent constituer les allumettes sont d'abord assemblés en paquets dans des cadres, puis plongés de quelques millimètres dans un bain de soufre fondu porté à 125°. Cela fait, il ne reste plus qu'à recouvrir l'extrémité soufrée des

allumettes de la pâte inflammable dont nous venons de donner la composition. Cette pâte est étendue humide sur une table de marbre de façon à ne présenter qu'une épaisseur de trois millimètres; il suffit alors de poser verticalement les allumettes sur cette table, puis de les faire sécher dans une étuve.

Lorsqu'on frotte ces allumettes sur un corps dur, le phosphore prend feu, et la chaleur dégagée par sa combustion suffit pour enflammer le soufre, qui détermine, en brûlant, l'inflammation de la matière ligneuse elle-même.

La facilité avec laquelle les allumettes chimiques s'enflament, les propriétés toxiques de la pâte phosphorée qu'elles portent à leur extrémité, ont été la cause de nombreux accidents. On a cherché à les prévenir par l'emploi des allumettes au phosphore rouge ou amorphe, lequel est moins inflammable et n'est pas un poison comme le phosphore ordinaire. D'ailleurs, l'allumette elle-même ne contient pas de phosphore; une fois soufrée, elle a été plongée dans une pâte formée de :

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Chlorate de potasse ..... | 6 |
| Sulfure d'antimoine ..... | 3 |
| Colle forte .....         | 1 |

L'inflammation n'a lieu que si l'on frotte cette allumette sur un morceau de carton qui a été recouvert du mélange suivant :

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Phosphore rouge .....       | 10 |
| Peroxyde de manganèse ..... | 8  |
| Verre pilé .....            | 10 |
| Colle .....                 | 10 |

On détache ainsi assez de phosphore pour qu'il détermine, en brûlant, la chaleur nécessaire à l'inflammation du soufre.

Il faut donc avoir l'allumette et la plaque pour obtenir du feu. Malgré les gages de sécurité que présente cette disposition, l'usage des allumettes au phosphore amorphe ne se répand que fort lentement.

#### COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, trois composés bien définis :

|                    |                  |
|--------------------|------------------|
| Acide phosphorique | $\text{PhO}_5$ ; |
| — phosphoreux      | $\text{PhO}_3$ ; |
| — hypophosphoreux  | $\text{PhO}$ .   |

Acide phosphorique anhydre.  $\text{PhO}_5$ .

Équivalent = 71.

**Propriétés.** — L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc; il se présente ordinairement en flocons filamenteux très-déliquescents;