

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.

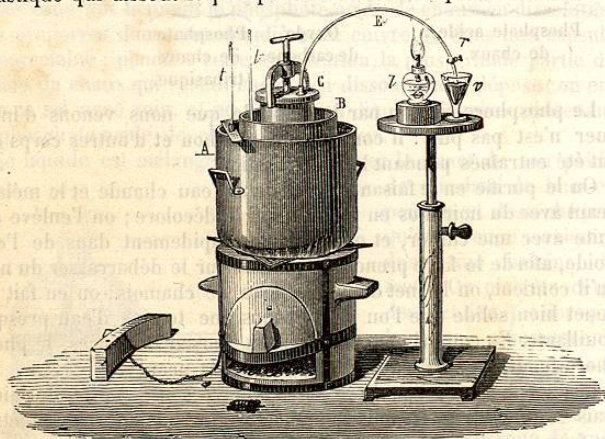


Fig. 88.

**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;



il s'hydrate au contact de l'eau en faisant entendre un bruit comparable à celui que produit le 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'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; une fois hydraté, cet acide n'abandonne plus toute son eau sous l'action de la chaleur; il en garde au moins un équivalent.

**Préparation.** — On obtient l'acide phosphorique anhydre en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité (fig. 89).

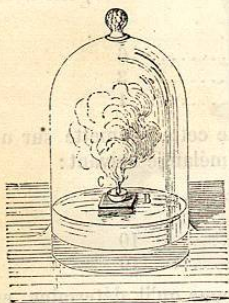


Fig. 89.

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.

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. 90). 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

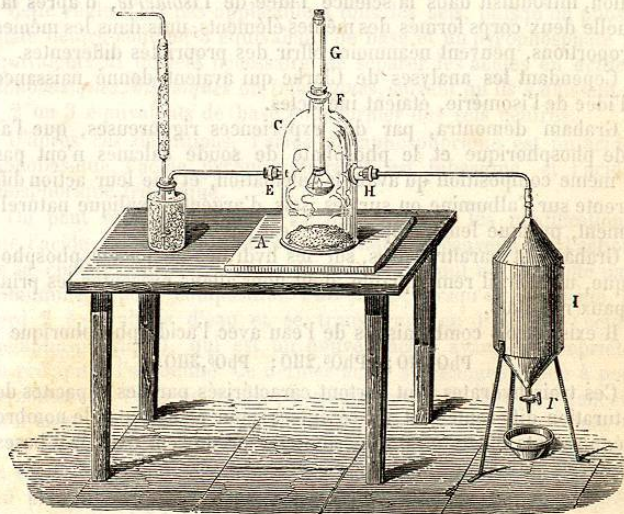


Fig. 90.

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 sur l'acide phosphorique présentent un grand intérêt.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique hydraté 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.

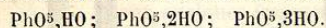
Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérisie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

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

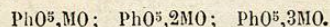
Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'ont pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

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 :



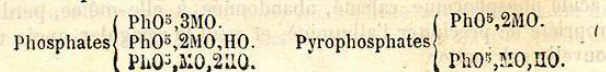
Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique*; le deuxième, *acide pyrophosphorique*; et le troisième, *acide phosphorique*.

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 remplit dans ces 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 :



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

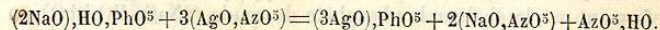
Pendant longtemps, les sels qu'on appelait *sels neutres* ont été regardés comme formés d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base.

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 :  $(2\text{NaO}), \text{HO}, \text{PhO}^5$ ; 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 :

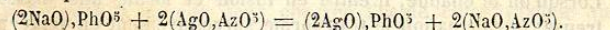


On voit que, dans ce cas, un équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté : aussi la liqueur, qui était alcaline d'abord, est devenue acide après la précipitation.

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

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.

**Acide métaphosphorique.**  $\text{PhO}^3, \text{HO}$ .

Équivalent = 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  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ , par l'état intermédiaire d'acide pyrophosphorique  $\text{PhO}^3, 2\text{HO}$ .

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

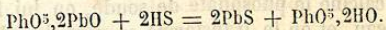
- 1° En calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté;
- 2° En décomposant le phosphate d'ammoniaque par la chaleur :  
 $(2\text{AzH}^3\text{O}), \text{HO}, \text{PhO}^5 = \text{HO}, \text{PhO}^3 + 2\text{AzH}^3 + 2\text{HO}$ ;
- 3° En mettant l'acide phosphorique anhydre en contact avec un excès d'eau à froid.

**Acide pyrophosphorique.**  $\text{PhO}^3, 2\text{HO}$ .

Équivalent = 89.

**Propriétés.** — Cet acide est vitreux, comme l'acide métaphosphorique; il peut cristalliser, quoique difficilement. C'est un acide fort peu stable : calciné il donne  $\text{PhO}^3, \text{HO}$ ; au contact de l'eau il devient  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$  (M. Péligot).

**Préparation.** — On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude  $(2\text{NaO}), \text{HO}, \text{PhO}^3$  en pyrophosphate  $(2\text{NaO}), \text{PhO}^3$ , puis en précipitant ce dernier sel par l'acétate de plomb : il se forme du pyrophosphate de plomb, qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide pyrophosphorique :



**Acide phosphorique trihydraté.**  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ .

(ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE).

Équivalent = 98.

**Propriétés.** — Cet acide peut cristalliser; d'après M. Péligot, ses cristaux ont pour formule  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ . 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 pyro-

phosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

Lorsqu'on chauffe l'acide phosphorique on peut le volatiliser à une température très-élevée sans le décomposer. Il attaque le verre et la porcelaine il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone 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 peut distiller.

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.** — M. Schrötter a déterminé la composition de l'acide phosphorique anhydre en faisant passer un courant d'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge.

31 de phosphore absorbent 40 d'oxygène, c'est-à-dire 5 équivalents, pour faire 71 d'acide phosphorique : donc, la formule la plus simple de cet acide est :  $\text{PhO}^3 = 71$ . L'acide phosphorique est donc formé en centièmes de :

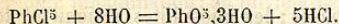
Phosphore.....	43,66
Oxygène.....	56,34
	100,00

On dose l'eau dans les hydrates d'acide phosphorique par le procédé indiqué au sujet de l'acide azotique.

**Préparation.** — On prépare l'acide phosphorique trihydraté 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 (*fig. 91*) qui communique avec un ballon, et on la 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,

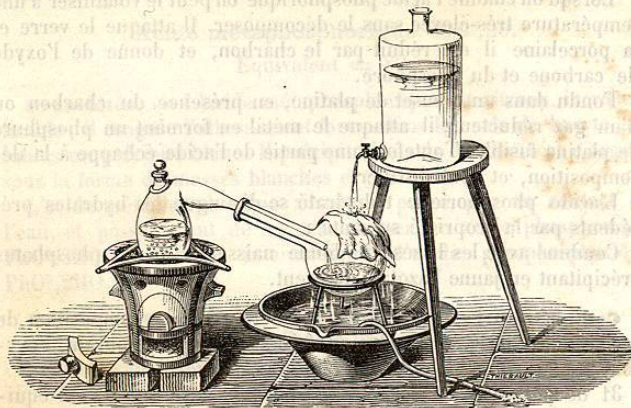


Fig. 91.

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.

**Acide phosphoreux anhydre.**  $\text{PhO}^3$ .

Équiv. = 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; ce résultat pouvait être prévu, l'acide phosphoreux étant un produit de combustion incomplète.

**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. L'acide phosphoreux est donc un acide bibasique (Wurtz).

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélépipèdes

transparents. Il se transforme, par la chaleur, en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré :  $4(\text{PhO}^3, 3\text{HO}) = \text{PhH}^3 + 3(\text{PhO}^5, 3\text{HO})$ .

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. Enfin il réduit l'acide sulfureux avec dépôt de soufre :  $\text{PhO}^3, 3\text{HO} + \text{SO}^2 = \text{PhO}^5, 3\text{HO} + \text{S}$ .

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

Phosphore.....	31
Oxygène.....	24
Acide phosphoreux.....	55

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore.....	56,34
Oxygène.....	43,64
	100,00

**Préparation.** — L'acide phosphoreux anhydre se produit quand on fait passer un courant d'air sec sur du phosphore à une basse température; il se dépose sous forme d'une poussière blanche.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, il suffit d'abandonner

du phosphore à l'air humide. On place donc un certain nombre de bâtons de phosphore dans un entonnoir C qui repose sur un flacon D; celui-ci est placé sur une assiette contenant une petite quantité d'eau, et l'on recouvre le tout d'une cloche tubulée (fig. 92). Au

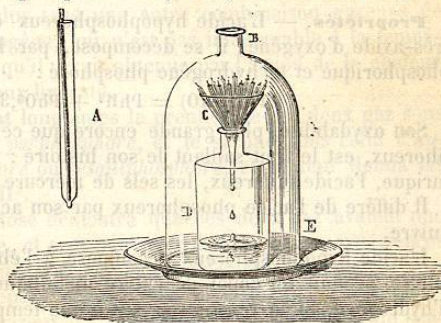


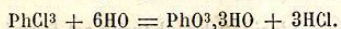
Fig. 92.

contact de l'air, le phosphore s'oxyde lentement, produit de l'acide phosphoreux, lequel, absorbant la vapeur d'eau, se résout en un liquide qui vient se réunir dans le flacon. Si l'on plaçait l'un contre l'autre les bâtons de phosphore, la production de chaleur résultant de l'oxydation de cette substance pourrait être suffisante pour déterminer leur inflammation; on obvie à cet inconvénient en les plaçant chacun dans un petit tube de verre ouvert aux deux bouts, comme on le voit en A. Malgré cette précaution, il est im-



possible d'obtenir ainsi de l'acide phosphoreux pur; cet acide est toujours mélangé d'une certaine proportion d'acide phosphorique. Aussi a-t-on admis pendant longtemps que l'acide que l'on obtient comme nous venons de voir était un composé intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, auquel on avait donné le nom d'*acide phosphatique* ou *hypophosphorique*.

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

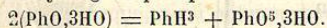


Lorsqu'on évapore la liqueur, l'acide chlorhydrique se dégage, et l'acide phosphoreux hydraté cristallise. Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore sur du phosphore fondu dans de l'eau chaude; le chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation.

#### Acide hypophosphoreux. $\text{PhO}$ .

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; il contient toujours trois équivalents d'eau; sa formule est donc  $\text{PhO},3\text{HO}$ . Les bases ne déplacent dans cet hydrate qu'un équivalent d'eau; c'est un acide monobasique; les hypophosphites ont pour composition générale  $\text{MO},(2\text{HO}),\text{PhO}$  (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 :

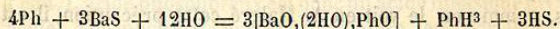


Son oxydabilité, plus grande encore que celle de l'acide phosphoreux, est le trait saillant de son histoire: il réduit l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, les sels de mercure et d'argent.

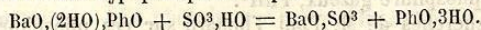
Il diffère de l'acide phosphoreux par son action sur les sels de cuivre.

L'acide hypophosphoreux décompose à 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 du 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 une dissolution de sulfure de baryum avec du phosphore; il se forme de l'hypophosphite de baryte, du phosphure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique qui se dégagent :



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



L'hypophosphite de baryte peut encore être préparé en faisant bouillir du phosphore avec de la baryte et de l'eau.

Outre les composés oxygénés du phosphore dont nous venons de parler, on a indiqué un *oxyde de phosphore*, qui répondrait à la formule  $\text{Ph}^2\text{O}$ , et qui se produirait dans différentes circonstances, notamment lorsqu'on fait brûler du phosphore sous l'eau, en faisant arriver un courant d'oxygène sur cette substance, maintenue en fusion dans de l'eau à  $60^\circ$ . La matière rouge qui reste comme résidu lorsque la combustion est terminée, après avoir été lavée avec du sulfure de carbone, constituerait l'oxyde de phosphore (M. Leverrier). Aujourd'hui on admet généralement que cette matière n'est autre chose que du phosphore rouge qui s'est produit sous l'influence de la température élevée développée par la combustion.

#### 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  $\text{PhH}^3$  et  $\text{PhH}^2$ .

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 phosphore et d'hydrogène :

1° Un phosphure liquide,  $\text{PhH}^2$ ;



2° Un phosphure solide,  $\text{Ph}^2\text{H}$ ;

3° 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. $\text{PhH}^2$ .

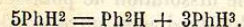
Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

**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; il en est de même de l'acide chlorhydrique.

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.

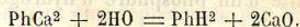
Exposé à l'influence de la lumière, il se transforme en phosphure gazeux et en phosphure solide :



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 de 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 ce dernier corps.

#### Phosphure d'hydrogène solide. $\text{Ph}^2\text{H}$ .

**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 spontanément inflammable (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.)

Équivalent en poids = 34. Équivalent en vol. = 4.

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 rougeâtre, qui est du phosphore divisé sous sa modification rouge.

D'après Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de très-petites quantités de bioxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. M. Paul Thenard explique ce phénomène en admettant que le bioxyde 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 phosphore 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 perchlorure 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 perchlorures 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 reste comme résidu et son volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

**Composition.** — Comme le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré gazeux renferme une fois et demie son volume d'hydrogène. On le démontre en chauffant dans une cloche courbe un volume déterminé de ce gaz avec du cuivre métallique. Il se forme du phosphore de cuivre, et l'hydrogène est mis en liberté.

On peut déduire de cette expérience la composition de l'hydrogène phosphoré. En effet, si de

1,185	densité du phosphore gazeux,
on retranche 0,103	densité et demie de l'hydrogène,
il reste 1,082	quart de densité de la vapeur de phosphore.

Par conséquent, 4 vol. d'hydrogène phosphoré contiennent 6 vol. d'hydrogène et 1 vol. de phosphore.

On en réduit facilement la composition en centièmes :

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

La propriété que possède l'hydrogène phosphoré de s'unir à l'acide iodhydrique pour donner un composé qui a même composition et même forme cristalline que l'iodhydrate d'ammoniaque, a conduit les chimistes à représenter le phosphore gazeux et l'ammoniaque par des formules semblables :  $\text{PhH}^3$  —  $\text{AzH}^3$ , qui correspondent à 4 volumes.

Il faut toutefois remarquer que Ph ne représente que 1 volume de vapeur de phosphore, tandis que Az représente 2 volumes d'azote.

**Préparation.** — On obtient ce gaz à l'état de pureté en décomposant le phosphore 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 phosphore par un large tube de verre (fig. 93). L'air qui se trouve dans le flacon au commencement de l'opération pourrait occasionner des explosions en déterminant l'inflammation du phosphore 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 phosphore liquide :



Mais au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphore

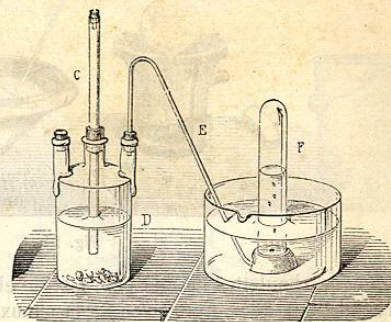
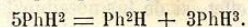


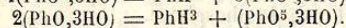
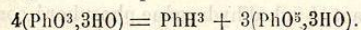
Fig. 93.



liquide se dédouble en phosphure gazeux et en phosphure solide :



On peut encore préparer le phosphure d'hydrogène gazeux en décomposant par la chaleur soit l'acide phosphoreux, soit l'acide hypophosphoreux, dans une petite cornue de verre :



On obtient l'hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure liquide, et par suite spontanément inflammable :

1° 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

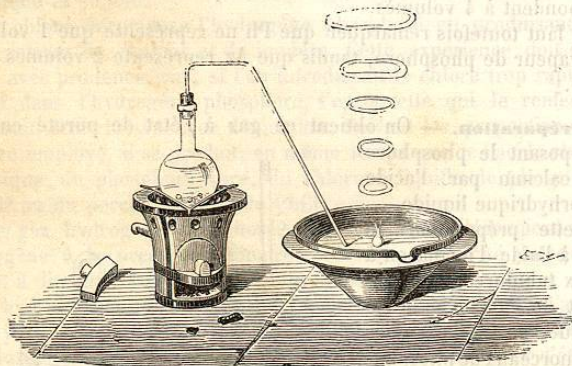


Fig. 94.

quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit aux deux tiers avec de la chaux éteinte (Fig. 94).

La réaction est la suivante :  $4\text{Ph} + 3\text{CaO} + 9\text{HO} = \text{PhH}^3 + 3[\text{CaO},(2\text{HO}),\text{PhO}]$ .

On peut remplacer la chaux par une solution de potasse ou de soude caustique ; la réaction est la même.

2° En décomposant par l'eau le phosphure de calcium  $\text{Ca}^2\text{Ph}$

#### 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.  $\text{PhCl}^3$ .

Équiv. en poids = 137,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur irritante ; il fume à l'air et bout à 78°.

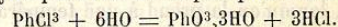
Sa densité est 1,45, et celle de sa vapeur est 4,742.

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 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

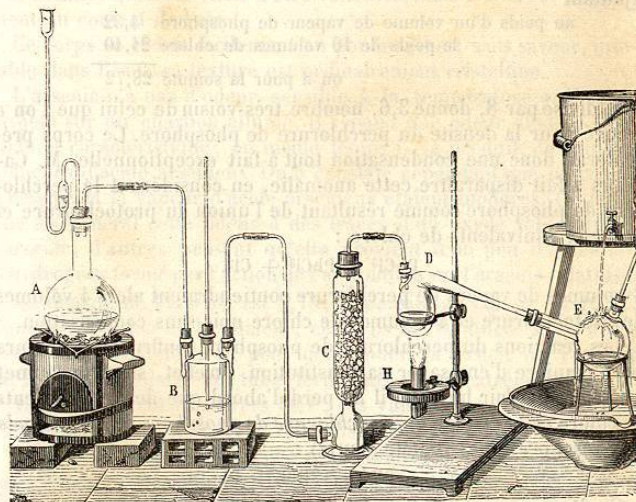


Fig. 95.

doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée D. Le courant de chlore sec arrive