

La combustion de l'hydrogène dans l'air donne une petite quantité d'acide azotique. M. Cloëz a d'ailleurs constaté qu'il se produit de l'acide azotique dans toutes les oxydations, à l'air, en présence de l'eau et des bases. On verra, à propos des azotates (676), comment on peut reconnaître la présence de très petites quantités d'acide azotique.

143. Applications. — On consomme annuellement, en France, près de 5 millions de kilogrammes d'acide azotique. Parmi ses principaux usages nous citerons son emploi dans la préparation industrielle des azotates d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre; dans la fabrication de l'acide sulfurique; dans celle de l'acide oxalique par l'oxydation de l'amidon ou du sucre. On en consomme de grandes quantités dans le dérochage du cuivre, du bronze et du laiton; dans l'affinage de l'argent et de l'or; dans la gravure sur cuivre (*gravure à l'eau-forte*).

GRAVURE A L'EAU-FORTE. — On recouvre d'abord une planche de cuivre d'une mince couche de vernis à la cire; puis on décalque sur le vernis le dessin à reproduire, et, avec une pointe fine, on creuse les lignes de manière à mettre à nu la surface du métal. La planche étant ainsi préparée, on la recouvre d'acide azotique étendu, retenu sur les bords de la plaque par un bourrelet de cire. Lorsque l'eau-forte a suffisamment mordu, on lave la planche, on dissout le vernis à l'aide de l'essence de térébenthine, et l'on trouve le dessin tracé en creux.

Nous avons indiqué l'usage de l'acide azotique pour la teinture de la laine et de la soie en jaune; la chimie organique nous en montrera d'autres applications (nitro-benzine, coton-poudre, nitro-glycérine, etc.).

ACIDE PERAZOTIQUE OU PERNITRIQUE

144. Acide perazotique $AzO^6 = 62$. — MM. Hautefeuille et Chapuis, en faisant passer un mélange d'oxygène sec avec au moins $1/7$ d'azote dans l'appareil à effluves (*fig. 40*), ont obtenu, outre l'ozone, de l'acide perazotique gazeux, caractérisé par son spectre d'absorption. Si les gaz sortant de l'appareil à effluves passent dans un tube de 1 mètre de long, analogue à celui de la figure 41, interposé entre une flamme et un spectroscope, on observe un spectre présentant des raies fines très noires dans le rouge, l'orangé et le vert.

MM. Hautefeuille et Chapuis ont démontré que l'acide perazotique se décompose lentement en donnant d'abord de l'oxygène et de l'acide nitrique anhydre, puis de l'oxygène et de l'acide hypoazotique. Au contact de l'eau, il se décompose en oxygène et acide azotique hydraté.

L'acide pernitrique a pour formule AzO^6 . Il est formé de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'oxygène condensés en 4 volumes.

M. Berthelot avait antérieurement constaté que, en faisant passer dans l'appareil à effluves un mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique, on obtient un gaz incolore, qui, au bout d'un certain temps, re-

donne des vapeurs rutilantes et, par suite, est un composé plus oxygéné de l'azote; ce composé est l'acide perazotique.

GAZ AMMONIAC

Équiv. $AzH^5 = 17 - 4$ vol. Poids atomique $AzH^5 = 17$.

145 Historique. — Le gaz ammoniac a été découvert par Kunckel. Scheele a reconnu qu'il contient de l'azote; Priestley, en le soumettant à l'action des étincelles électriques, fut conduit à le regarder comme un composé d'azote et d'hydrogène; enfin Berthollet a donné, en 1785, sa composition exacte.

146. Préparation. — Pour préparer le gaz ammoniac, on mélange intimement, dans un mortier, poids égaux (100 gr., par exemple) de sel ammoniac et de chaux vive préalablement pulvérisés; on introduit le mélange dans un ballon de verre de $1/4$ de litre (*fig. 101*), et l'on

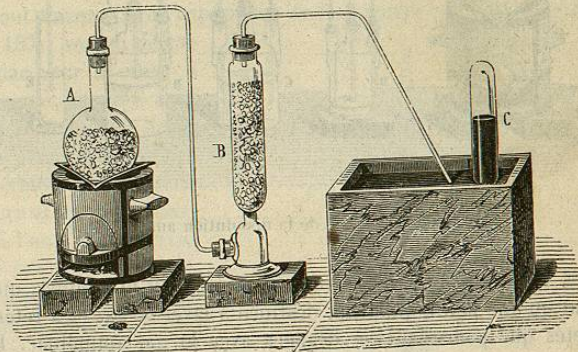
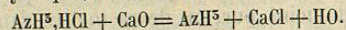


Fig. 101. — Préparation du gaz ammoniac.

achève de remplir avec des fragments de chaux vive. On met le ballon en communication avec la partie inférieure d'une éprouvette à pied, contenant des fragments de potasse caustique destinés à dessécher le gaz qu'un tube abducteur conduit sur la cuve à mercure.

La réaction commence à la température ordinaire; on l'active en chauffant le ballon. La chaux met le gaz ammoniac en liberté et forme, avec l'acide chlorhydrique, du chlorure de calcium et de l'eau :



La chaux en excès est destinée à retenir l'eau produite dans cette réaction¹.

1. Le déplacement de l'ammoniaque par la chaux se fait avec dégagement de chaleur; Berthollet l'attribuait à l'influence de la volatilité, mais le déplacement précède toute séparation de l'ammoniaque sous forme gazeuse; il s'effectue également bien au sein des liqueurs, dans des conditions où la volatilisation n'a pas lieu. (M. Berthelot.)

On obtient commodément du gaz ammoniac en chauffant légèrement, dans un ballon, la solution ammoniacale (ammoniaque liquide du commerce) et desséchant le gaz par une éprouvette à potasse.

Pour préparer la dissolution ammoniacale (*ammoniaque liquide* du commerce), on fait arriver le gaz dans un appareil de Wouff (*fig. 102*),

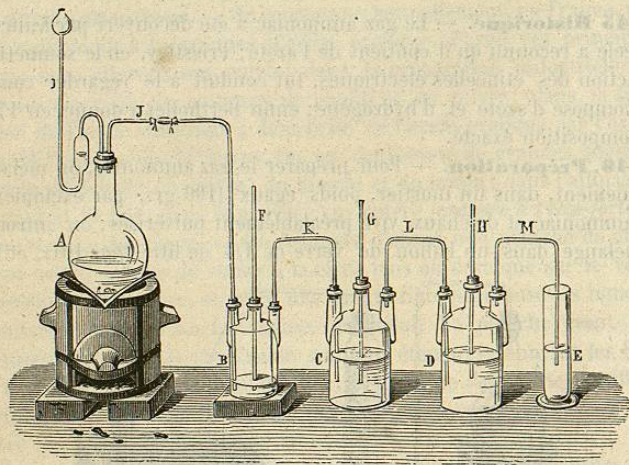
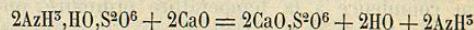


Fig. 102. — Préparation de la dissolution ammoniacale.

dont les flacons sont à moitié remplis d'eau, sauf le premier, qui n'en contient qu'une petite quantité, destinée à laver le gaz et à retenir les impuretés qui pourraient se dégager avec le gaz ammoniac. Il faut avoir soin que les tubes amenant le gaz plongent jusqu'au fond des flacons, parce que la dissolution étant plus légère que l'eau, remonte à la surface, au fur et à mesure qu'elle se sature, tandis que l'eau non saturée redescend.

On emploie ordinairement, pour préparer cette dissolution, du sulfate d'ammoniaque et de la chaux éteinte.



Ce sulfate est préféré au chlorhydrate, parce qu'il est moins cher : mais comme il est moins pur, on devra mettre dans le flacon laveur une dissolution de potasse, destinée à retenir l'acide carbonique provenant du carbonate d'ammoniaque mêlé avec le sulfate.

Dans l'*industrie*, on obtient cette dissolution en soumettant à la distillation, avec de la chaux, les eaux ammoniacales résultant de la fermentation des urines, et celles qui proviennent de l'épuration du gaz de l'éclairage ou de la distillation de la houille dans les fours.

147. Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore, d'une odeur vive et piquante qui provoque des larmes : il a une saveur âcre.

Sa densité est 0,596 ; 1 litre de ce gaz pèse $1^{\text{r}},295 \times 0,596 = 0^{\text{r}},770$.

Il est très soluble dans l'eau, qui à 0° en dissout 1049 fois son volume. A 15°, l'eau n'en dissout plus que 785 fois son volume (Roscoë). Le gaz ammoniac en se dissolvant dans l'eau dégage $8^{\text{c}},8^{\text{t}}$.

Pour démontrer l'extrême solubilité du gaz ammoniac, on plonge dans une terrine pleine d'eau une éprouvette remplie de gaz et reposant sur du mercure contenu dans une soucoupe. Si l'on soulève l'éprouvette de manière que son ouverture, plongée jusque-là dans le mercure, se trouve en contact avec l'eau, ce liquide s'y précipite et en brise souvent le sommet, quand le gaz est parfaitement pur. Il suffit qu'il y ait un peu d'air pour que la violence du choc soit diminuée, cet air formant, par sa force élastique, une espèce de matelas qui amortit le choc.

On peut encore faire l'expérience de la manière suivante : Un flacon A (*fig. 103*), rempli de gaz ammoniac, sur la cuve à mercure, a été bouché avec un bon bouchon de liège, traversé par un tube de verre effilé, fermé à son extrémité inférieure et rempli de mercure. Si l'on casse cette extrémité sous l'eau, le mercure tombe, l'eau se précipite dans le flacon, en formant une gerbe, et le remplit en quelques instants.

Un morceau de glace, introduit sous le mercure dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, y fond rapidement en absorbant le gaz.

La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est appelée *ammoniaque* ou *alkali volatil*. Sa densité est de 0,855. On l'emploie constamment à la place du gaz ; elle est d'un maniement beaucoup plus facile.

Le gaz ammoniac forme avec l'eau, à basse température, une combinaison $\text{AzH}^3 + 2\text{HO}$ qui cristallise dans un mélange réfrigérant.

La dissolution, chauffée à l'air, perd tout son gaz avant d'avoir

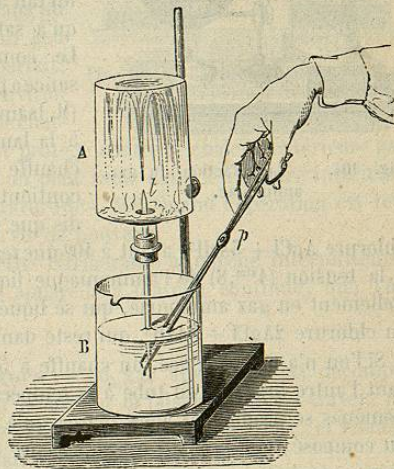
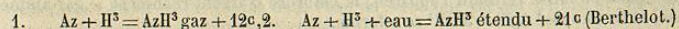


Fig. 103. — Solubilité du gaz ammoniac.

atteint 70°. La tension du gaz émis par la dissolution, à ces températures, varie avec le degré de concentration de la dissolution; il n'y a donc pas, à la température ordinaire, combinaison de l'eau avec le gaz ammoniac. Exposée dans le vide, elle abandonne également tout le gaz qu'elle contenait.

Le gaz ammoniac est également absorbé par le charbon de bois qui, à la température de 0°, en dissout environ 90 fois son volume ou 1/10 de son poids. Le gaz s'en dégage dans le vide, ou sous l'influence de la chaleur.

148. Liquéfaction. — M. Bussy a le premier, en 1821, liquéfié le gaz amoniac, sous la pression atmosphérique, dans un tube refroidi à —



Fig. 104. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

34°. Faraday l'a liquéfié à + 10°, sous la pression de 6 atmosphères 1/2. Pour répéter cette expérience, on place du chlorure d'argent dans un tube en verre vert recourbé, que l'on refroidit à 0°, et on lui fait absorber du gaz ammoniac jusqu'à saturation (520 fois son volume). Le composé qui prend alors naissance a pour composition $\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$. (M. Isambert.) Le tube est ensuite fermé à la lampe. Quand on veut opérer, on chauffe (fig. 104) à 40° la branche qui contient le chlorure ammoniacal, tandis que l'autre plonge dans la glace. Le

chlorure $\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$, ayant à 40° une tension de dissociation supérieure à la tension (4^{atm}, 8) de l'ammoniaque liquéfiée à 0°, se décompose partiellement en gaz ammoniac, qui se liquéfie dans la branche froide, et en chlorure $2\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$, qui reste dans la branche chauffée.

Si l'on n'a pas de glace, on chauffe à 56° le chlorure saturé, en laissant l'autre branche du tube à la température de 15°. Les mêmes phénomènes se produisent alors, parce qu'à 56° la tension de dissociation du composé $\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$ est supérieure à la tension maximum (7^{atm}, 6) de vapeur de l'ammoniaque liquéfiée à 15°¹.

Le liquide ainsi obtenu a une densité égale à 0,75 et bout à — 34°. Sa tension est de 1^{atm} à — 35°, 7; de 4^{atm} à — 5°; de 4^{atm}, 8 à 0°; de 6^{atm}, 5 à 10°, de 7^{atm}, 6 à 15° et de 8^{atm}, 8 à 20°.

Faraday a solidifié ce liquide en le soumettant à une évaporation rapide dans le vide. Il obtint, à — 75°, une masse cristalline incolore et d'une très faible odeur.

149. Appareil Carré. — On utilise la grande solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, sa facile liquéfaction et sa grande chaleur de

1. Quand on laisse refroidir l'appareil, le chlorure d'argent réabsorbe le gaz ammoniac, et le composé $\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$ se reforme.

vaporisation ($\text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{AzH}^3 \text{ liquéfié} + 4^c, 4$), pour obtenir de très basses températures.

Une dissolution ammoniacale saturée remplit aux trois quarts un cylindre A (fig. 105) communiquant par un tube c avec un récipient vide B. Si l'on chauffe le cylindre, la dissolution perd son gaz, qui va se liquéfier dans le récipient froid; le dégagement est terminé dès que le thermomètre t marque 150° environ.

On plonge alors dans un baquet d'eau froide le cylindre A, et on place au milieu du récipient B l'eau que l'on veut solidifier; l'ammoniaque liquéfiée se vaporise peu à peu, parce que le gaz libre se redissout dans A. Le froid, produit par cette vaporisation, suffit pour congeler l'eau contenue dans un vase cylindrique, entouré d'un peu d'alcool, qui établit un contact parfait. On obtient, de cette façon, environ 3 kilogr. de glace pour 1 kilogr. de charbon brûlé. Si le récipient B est protégé contre la chaleur extérieure par plusieurs doubles de flanelle, on peut avoir dans le cylindre intérieur, pendant une heure, une température de — 30°. Quand l'opération est terminée, l'appareil est prêt à servir de nouveau.

Indépendamment de ces petits réfrigérants à marche intermittente, M. Carré construit de grands appareils à marche continue, que l'on emploie dans l'industrie.

150. Propriétés chimiques — Le gaz ammoniac est décomposable par la chaleur. On s'en assure en le faisant passer à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de même matière, et chauffé au rouge vif¹ dans un fourneau à réverbère (fig. 109).

Une longue série d'étincelles le décompose également: on observe que le volume des gaz résultant de la décomposition est presque double de celui du gaz ammoniac; la décomposition est limitée à 94 pour 100 environ par la réaction inverse.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — L'oxygène n'agit pas à froid sur le gaz ammoniac. Ce gaz ne brûle pas au contact de l'air et d'un corps enflammé:

1. Les fragments de porcelaine dont on remplit le tube ont pour effet de rendre la décomposition complète, en portant tout le gaz au rouge; sans cette précaution, la température serait moins élevée dans l'axe du tube que sur ses parois, et une partie du gaz échapperait à l'action de la chaleur.

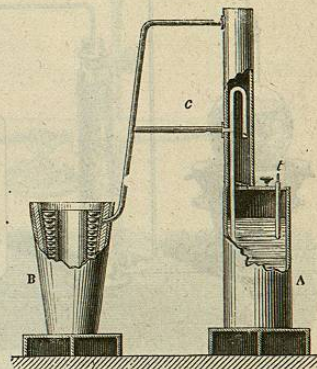


Fig. 105. — Production de la glace par l'ammoniaque (appareil Carré).

mais il brûle avec une flamme blanche quand on le fait arriver dans un flacon plein d'oxygène, par un tube de petit diamètre (fig. 106), de l'orifice duquel on approche une allumette enflammée.

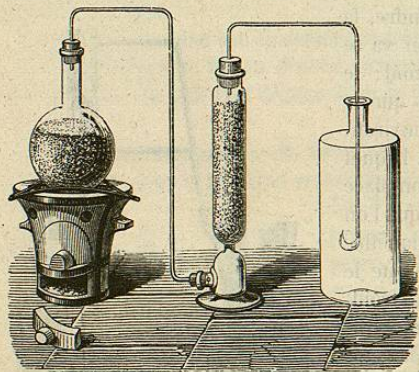


Fig. 106. — Combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène ou dans le chlore.

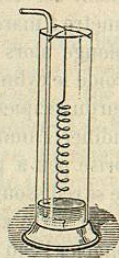
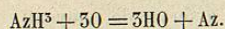


Fig. 107. — Formation d'azotite d'ammoniaque.

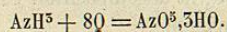
Une bougie allumée ou une étincelle électrique détermine, dans un mélange de 3 vol. d'oxygène avec 4 vol. de gaz ammoniac, une forte détonation avec formation de vapeur d'eau et d'azote¹ :



Il y a oxydation à la fois de l'hydrogène et de l'azote avec formation d'azotite d'ammoniaque, quand on fait arriver un courant rapide d'oxygène (fig. 107) dans une dissolution d'ammoniaque, saturée à basse température, et au-dessus de laquelle est suspendue une spirale de platine préalablement chauffée.

Une goutte de dissolution ammoniacale versée dans un flacon d'ozone y produit des fumées blanches d'azotite d'ammoniaque.

On a une oxydation plus complète, et production d'acide azotique, quand un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène en excès, passe sur de la mousse de platine légèrement chauffée (M. Kuhlmann) :



Pour cela, on fait arriver le gaz oxygène sortant du gazomètre A (fig. 108) dans un flacon B, contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque. L'oxygène et le gaz ammoniac entraîné se rendent ensemble sur de la mousse de platine chauffée C; il se dégage des fumées d'acide azotique qui rougissent fortement le papier bleu

1. $\text{AzH}^3 + 5\text{O} = 3\text{HO gaz} + \text{Az} : + 75^{\circ}\text{c}, 1$ $\text{AzH}^3 + 8\text{O} = \text{AzO}^3, 5\text{HO liquide} : + 54^{\circ}\text{c}, 4$

de tournesol. — La même réaction aurait lieu en présence de la potasse ou de la chaux. (M. Dumas.)

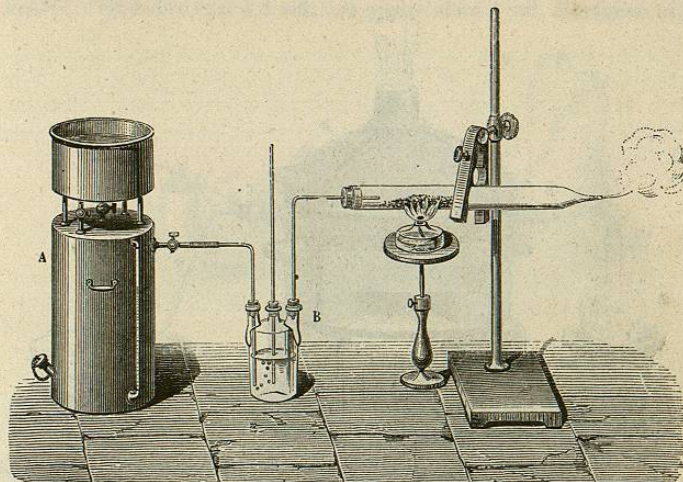
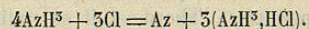
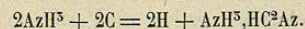


Fig. 108. — Formation d'acide azotique par l'oxygène et le gaz ammoniac au contact de la mousse de platine. (M. Kuhlmann.)

ACTION DU CHLORE. — Le chlore, le brome et l'iode agissent sur le gaz ammoniac avec encore plus d'énergie que l'oxygène. Si l'on fait pénétrer dans un flacon plein de chlore (fig. 106) un tube par lequel se dégage du gaz ammoniac, le jet s'enflamme spontanément, et il se produit des fumées blanches de sel ammoniac¹ :



ACTION DU CARBONE. — Le charbon chauffé au rouge, dans un tube de porcelaine (fig. 108) décompose le gaz ammoniac, en donnant de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique, qui se combine avec le gaz ammoniac non décomposé pour former du cyanhydrate d'ammoniaque :



MÉTAUX. — Le potassium légèrement chauffé dans le gaz ammoniac donne $\text{AzH}^3\text{K} + \text{H}$. La plupart des métaux décomposent le gaz ammoniac en ses éléments, sous l'influence de la chaleur. La réaction se fait d'ordinaire en plaçant le métal, fer, cuivre ou platine, dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge, et à travers lequel on fait passer le courant de gaz ammoniac (fig. 109); quand le métal est du platine, il n'est pas altéré; le fer et le cuivre deviennent cassants.

1. $4\text{AzH}^3 + 3\text{Cl} = \text{Az} + 3(\text{AzH}^3, \text{HCl}) \text{ solide} : + 171^{\circ}\text{c}, 5$

L'azote, mis en liberté, s'est probablement combiné avec le fer ou le cuivre, pour former des azotures, que la chaleur prolongée a détruits.

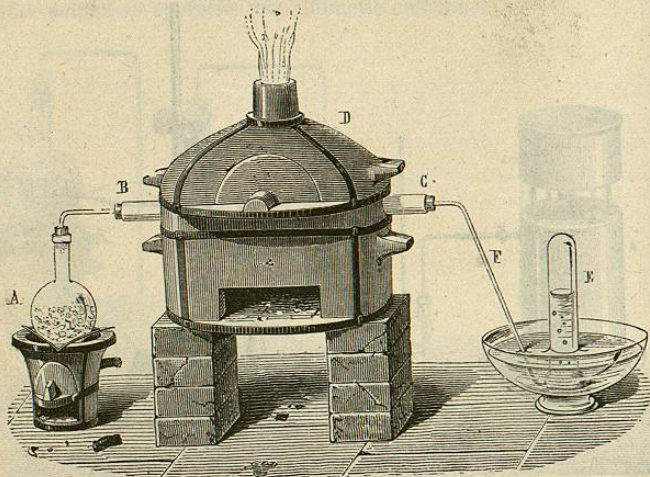


Fig. 109. — Décomposition du gaz ammoniac par la chaleur seule, au rouge blanc ou par le fer, le cuivre, le platine ou le charbon au rouge.

151. Propriétés basiques de la dissolution ammoniacale. — La dissolution du gaz ammoniac jouit des propriétés des dissolutions alcalines : elle verdit les violettes, ramène au bleu la teinture rouge de tournesol et neutralise les acides les plus énergiques¹. Cette dissolution dissout le chlorure d'argent et l'oxyde de cuivre. L'eau céleste s'obtient en versant un excès d'ammoniac dans une dissolution d'un sel de cuivre : l'oxyde se précipite d'abord, et il se redissout ensuite dans l'excès d'alcali.

Quand on verse de l'ammoniac sur de la planure de cuivre, contenue dans un entonnoir, au contact de l'air, il se produit une double oxydation : celle du cuivre et celle de l'ammoniac; on obtient une liqueur bleue qui renferme de l'azotite d'oxyde de cuivre. Elle dissout la cellulose, la soie, etc.

L'ammoniac est un caustique très énergique; elle attaque la peau, en produisant une sensation de cuisson, puis une cautérisation profonde. Elle occasionne des ophtalmies toujours dangereuses; c'est un poison violent, par suite de l'inflammation qu'elle produit sur les muqueuses.

152. Analyse. — Pour faire l'analyse du gaz ammoniac, on décom-

1. Les sels ammoniacaux ainsi formés contiennent le gaz ammoniac uni aux éléments de l'eau ($AzH^3.HO$); ils sont isomorphes des sels de potasse; aussi peut-on les regarder comme des sels formés par l'oxyde du radical AzH^2 , que l'on appelle ammonium ($AzH^2.HO = AzH^3O$), ainsi que nous verrons au § 308.

pose 4 vol. de ce gaz dans l'eudiomètre à mercure (fig. 110) par une très longue série d'étincelles électriques. Le volume devient presque double, c'est-à-dire égal à 8 vol. : on ajoute alors 4 vol. d'oxygène et on

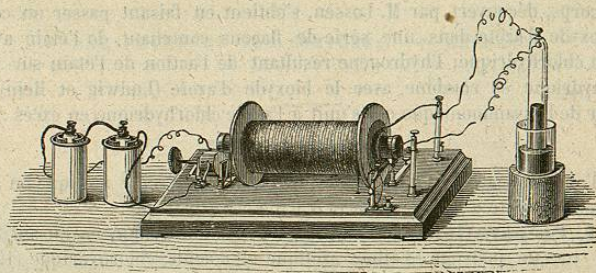


Fig. 110. — Analyse du gaz ammoniac.

excite l'étincelle. Il ne reste après l'explosion que 3 vol. Il a par conséquent disparu 9 vol., dont 6 vol. d'hydrogène et 3 d'oxygène.

On en conclut que le résidu contient 1 vol. d'oxygène, ce que l'on vérifie en introduisant un bâton de phosphore, qui réduit le résidu à 2 vol. d'azote. Le gaz ammoniac est donc formé de 2 vol. d'azote et de 6 vol. d'hydrogène condensés en 4 vol.

153. État naturel de l'ammoniac. — Une source abondante de gaz ammoniac est la décomposition spontanée des matières organiques (urines, fumiers, débris organiques, immondices, etc.). Il s'en produit aussi dans la décomposition de la houille par la chaleur.

L'eau de l'Océan contient de l'ammoniac libre, qui, se répandant dans l'atmosphère, est entraînée par les vents sur les continents et absorbée par le sol et les végétaux. (M. Boussingault, M. Schläesing.)

Il se forme de l'ammoniac dans les orages. On trouve de l'ammoniac dans le gypse et dans le sel gemme. (M. Dieulafait.)

154. Applications. — L'ammoniac est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires.

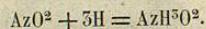
Dans l'industrie, on l'utilise pour dissoudre le carmin, pour développer la couleur de l'orseille, pour aviver d'autres couleurs, et pour dégraisser la laine. On s'en sert dans la préparation de la soude (carbonate de soude) par le procédé appelé procédé à l'ammoniac, dans la fabrication de la glace (procédé Carré); on en emploie pour la préparation du sulfate d'ammoniac, qui, mêlé avec du superphosphate de chaux, etc., forme des engrais.

On l'utilise, en médecine, sous le nom d'*alcali volatil*, contre les piqûres de guêpe, les morsures de vipère, etc.

OXYAMMONIAQUE OU HYDROXYLAMINE.

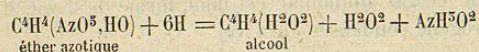
Équiv. $AzO^{\frac{5}{2}} = 33$ Poids atomique $AzH^{\frac{5}{2}} = 33$.

Ce corps, découvert par M. Lossen, s'obtient en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans une série de flacons contenant de l'étain avec de l'acide chlorhydrique; l'hydrogène résultant de l'action de l'étain sur l'acide chlorhydrique se combine avec le bioxyde d'azote (Ludwig et Hein), pour former de l'oxyammoniaque qui s'unit à l'acide chlorhydrique en excès :



On l'obtient également par l'action de l'étain sur l'acide azotique ou sur un mélange d'azotate d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique.

155. Préparation. — On prépare l'oxyammoniaque en faisant réagir l'étain sur un mélange d'éther azotique et d'acide chlorhydrique (120 gr. d'étain, 50 gr. d'éther azotique et 500 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1,12); la masse s'échauffe sans qu'il se dégage des quantités notables d'hydrogène. Quand la réaction est arrêtée, on chasse par l'ébullition l'alcool produit, on précipite l'étain, dans la dissolution étendue d'eau, par l'acide sulfhydrique, on filtre, on concentre; il se précipite d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis du chlorhydrate d'oxyammoniaque, que l'on purifie en le dissolvant dans l'alcool absolu bouillant (Lossen). La réaction peut s'exprimer par la formulé :

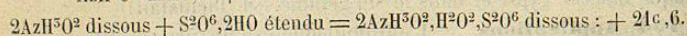
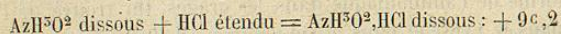


Dans ces réactions, l'oxyammoniaque résulte de la réduction de l'acide azotique par l'hydrogène qui provient de l'action de l'étain sur l'acide étendu :

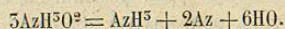


On n'a pas encore obtenu l'oxyammoniaque à l'état anhydre; M. Lossen la prépare à l'état de dissolution, en traitant par la baryte le sulfate d'oxyammoniaque.

PROPRIÉTÉS. — L'oxyammoniaque est une base puissante :

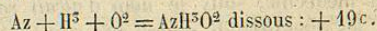


La potasse ajoutée à une solution concentrée d'un sel d'oxyammoniaque donne de l'azote, de l'eau et de l'ammoniaque en dégageant 57c :



Si, dans une dissolution d'un sel d'oxyammoniaque, on verse une dissolution d'un sel de cuivre, puis de la soude, il se forme un précipité jaune d'hydrate de sous-oxyde de cuivre. Cette réaction très-sensible de l'oxyammoniaque la distingue de l'ammoniaque.

La formation, à partir des éléments, de l'oxyammoniaque en dissolution, dégage de la chaleur :



CHAPITRE IV

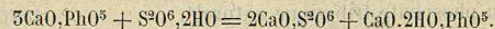
PHOSPHORE ET SES COMPOSÉS. — ARSENIC.

PHOSPHORE.

Équiv. Ph = 31. — 1 vol. Poids atomique Ph = 31.

156. Historique. — Le phosphore a été découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg. Son procédé fut tenu secret; on sut seulement que le nouveau corps avait été retiré de l'urine. Partant de cette donnée, Kunckel, en Allemagne, et Boyle, en Angleterre, réussirent à le préparer. Enfin, en 1769, Gahn trouva de l'acide phosphorique dans les os, et Scheele indiqua le moyen d'extraction encore suivi de nos jours.

157. Préparation du phosphore. — Les os contiennent environ $\frac{1}{3}$ de matières animales et $\frac{2}{3}$ de matières minérales (phosphate et carbonate de chaux). Par une calcination au contact de l'air, on brûle la matière organique; il reste des *os blancs*, qui renferment environ 80 pour 100 de phosphate de chaux, et 20 pour 100 de carbonate de chaux, de silice et d'argile. Les os blancs, pulvérisés et tamisés, constituent la *cencre d'os*. On mélange peu à peu, dans un cuvier doublé de plomb, cette cencre d'os avec de l'eau bouillante et de l'acide sulfurique à 50°, tel qu'il sort des chambres de plomb (10 kilogrammes d'os exigent 10 kilogrammes d'acide à 50° et 50 kilogrammes d'eau). L'acide sulfurique s'empare d'abord de la chaux du carbonate, en dégageant de l'acide carbonique, avec une vive effervescence; il prend ensuite une partie de la chaux du phosphate *tribasique* de chaux, qui se transforme en phosphate *acide*, suivant la réaction :



On agite de temps en temps, puis, au bout de 24 heures, quand toute effervescence a cessé, on laisse reposer pendant 10 heures; le sulfate de chaux, très peu soluble, s'étant déposé, on décante le phosphate acide de chaux soluble, et on l'évapore lentement dans la bassine G (fig. 110) jusqu'à consistance sirupeuse. Pendant l'évaporation, il s'est déposé un peu de sulfate de chaux qui était resté en dissolution; on a eu soin de s'en débarrasser par filtration ou décantation. On ajoute alors à la masse obtenue $\frac{1}{5}$ de son poids de charbon de bois en poudre, et on chauffe le tout progressivement, jusqu'au rouge sombre, dans une chaudière en fonte; il se dégage, pendant cette opération, de l'eau