

166. Applications du phosphore rouge. — On emploie annuellement en France 2000 kilogrammes de phosphore rouge. Les allumettes à phosphore rouge ont le double avantage d'être enduites d'une pâte non vénéneuse, et de ne s'enflammer que sur un frottoir spécial. On évite ainsi les dangers d'empoisonnement et d'incendie; on fait disparaître en même temps les maladies qu'occasionnent, dans les ateliers, les émanations des pâtes à phosphore ordinaire.

PÂTE DE L'ALLUMETTE.		PÂTE DU FROTTOIR.	
Chlorate de potasse.	100	Phosphore rouge.	100
Sulfure d'antimoine.	40	Sulfure d'antimoine.	80
Colle forte.	20	Colle forte.	50

Bien que ces allumettes soient préférables aux allumettes à phosphore ordinaire, elles présentent encore, dans la fabrication même du phosphore rouge, des inconvénients qui ont fait chercher à les remplacer par des allumettes *sans phosphore* (755).

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

167. Composition. — Le phosphore forme quatre acides oxygénés :

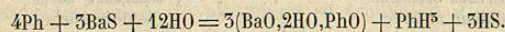
L'ac. hypophosphoreux.	PhO,5HO	L'ac. hypophosphorique.	PhO ⁴ ,2HO
L'ac. phosphoreux.	PhO ³ ,5HO	L'ac. phosphorique.	PhO ⁵ ,5HO

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

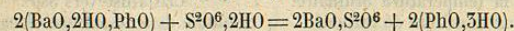
Équivalent PhO,5HO = 66. Poids atomique PhO³H⁵ = 66.

168. Propriétés. — L'acide *hypophosphoreux*, découvert par Du-long en 1816, résulte de la décomposition de l'eau par le phosphore en présence des alcalis ou des sulfures alcalins, à la température d'ébullition. Il contient toujours trois équivalents d'eau. C'est un acide *monobasique*; un seul équivalent d'eau peut être remplacé par un équivalent de base; les deux autres font partie constituante de l'acide; la formule pourrait s'écrire PhO³H²,HO (Würtlz).

Pour l'obtenir isolé, on commence par faire bouillir 10 grammes de phosphore avec une dissolution de 10 grammes de sulfure de baryum dans 100 grammes d'eau; il se produit de l'hypophosphite de baryte, et il se dégage du phosphure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique :



On ajoute ensuite, goutte à goutte, à l'hypophosphite dissous dans l'eau, de l'acide sulfurique qui précipite la baryte :



L'acide est évaporé dans le vide en présence de l'acide sulfurique. C'est un liquide visqueux, cristallisant difficilement, fortement acide. Chauffé,

1. La formation de ces acides dégage les quantités de chaleur suivantes :

Ph + O + 5HO = PhO,5HO sol : + 57c,4	Ph + 5O + 5HO = PhO ⁵ ,5HO sol : + 200c
Ph + 3O + 5HO = PhO ³ ,5HO » : + 125c,1	Ph + 5O = PhO ⁵ anhydre : + 181c,9

il se décompose en phosphure d'hydrogène et acide phosphorique

$$2(\text{PhO},3\text{HO}) = \text{PhH}^5 + \text{PhO}^5,3\text{HO}.$$

Il est très avide d'oxygène : aussi réduit-il à l'ébullition les sels d'argent et de mercure, en passant à l'état d'acide phosphorique. Avec les sels de cuivre, il donne une réaction caractéristique; il y a réduction de l'oxyde et de l'eau, avec formation d'un précipité rouge que M. Würtlz a appelé hydrure de cuivre, Cu²H, mais dans lequel M. Berthelot a constaté la présence de petites quantités d'oxygène et de phosphore.

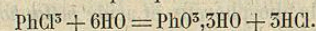
ACIDE PHOSPHOREUX.

Équivalent PhO³ = 55. Poids atomique Ph²O⁵ = 110.

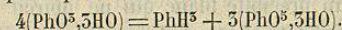
169. Propriétés. — L'acide *phosphoreux*, découvert par H. Davy, se produit quand le phosphore se trouve exposé à froid à l'action de l'oxygène ou de l'air (161); il existe anhydre ou combiné à 5 équiv. d'eau. On le prépare anhydre en faisant passer lentement de l'air sec sur du phosphore légèrement chauffé, dans un tube de verre; il se condense en poussière blanche volatile, très avide d'eau et combustible.

On l'obtient hydraté PhO³,3HO quand on expose le phosphore à l'air humide, mais il est alors impur (161), il contient l'acide *hypophosphorique* PhO⁴,2HO et un peu d'acide phosphorique PhO⁵,5HO.

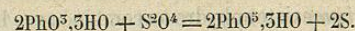
Pour avoir l'acide hydraté pur, on met dans un ballon de 500 centimètres cubes environ : 200 grammes d'eau avec 2 ou 3 bâtons de phosphore, on chauffe à 50°, et sur le phosphore fondu on fait arriver un courant de chlore que l'on arrêtera avant que tout le phosphore ait disparu; il se forme du trichlorure de phosphore qui, au contact de l'eau, se transforme en acide phosphoreux et acide chlorhydrique :



L'acide phosphoreux pur cristallise par évaporation à froid. Il retient toujours 5 équiv. d'eau, dont deux seulement peuvent être remplacés par des bases : c'est donc un acide bibasique, et sa formule peut s'écrire PhO⁴H,2HO (Würtlz). Chauffé, il donne du phosphure d'hydrogène et de l'acide phosphorique :



Comme l'acide précédent, l'acide phosphoreux est très avide d'oxygène : aussi décompose-t-il les sels d'argent et de mercure, pour passer à l'état d'acide phosphorique. Il ne réduit pas les sels de cuivre. Il réduit à l'ébullition la dissolution d'acide sulfureux avec dépôt de soufre :



ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE PhO⁴,2HO = 81 — PhO³H².

Cet acide bibasique, découvert par M. Salzer, se produit en même temps que l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique dans l'oxydation lente du phosphore à l'air humide; il peut être séparé de ces deux der-

niers acides à l'état d'hypophosphate acide de soude $\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^4 + 6\text{HO}$ peu soluble. — Pour le préparer, M. Joly introduit dans un flacon de 150^{cc}



Fig. 117. — Préparation de l'acide hypophosphorique.

à large goulot, 2 bâtons de phosphore de 1^{er} de diamètre et 7^e de long, placés en croix (fig. 117), avec assez d'eau pour recouvrir leur point de jonction. Quinze flacons semblables sont disposés dans un grand cristalliseur plein d'eau. Au bout de 48 heures à 15°, ou de 5 à 4 jours en hiver, l'oxydation de la partie émergente du phosphore est terminée; on décante le liquide acide, on remet un peu moins d'eau et l'opération recommence. On sature

peu à peu, par du carbonate de soude sec, le mélange acide porté à l'ébullition, en s'arrêtant dès que quelques gouttes de liquide étendues d'eau ne font plus virer au rouge l'hélianthine. On concentre aux $\frac{2}{3}$, et par refroidissement l'hypophosphate acide de soude cristallise.

Ce sel dissous est transformé par un poids équivalent de chlorure de baryum en hypophosphate acide de baryte très peu soluble, que l'on décompose par contact prolongé avec l'acide sulfurique.

Le liquide évaporé dans le vide sec donne des cristaux d'acide $\text{PhO}^4, 4\text{HO}$ en tables rectangles qui se conservent à l'abri de l'humidité. Ils fondent à 62° et se dédoublent à 70° en acide phosphoreux et en acide phosphorique ordinaire.

Dans le vide sec ils perdent de l'eau, se liquéfient, puis donnent des cristaux de l'hydrate normal $\text{PhO}^4, 2\text{HO}$. Cet hydrate $\text{PhO}^4, 2\text{HO}$, chauffé à 70°, se liquéfie brusquement, en dégageant beaucoup de chaleur, et se transformant en acide phosphoreux et acide *métaphosphorique*, mélange qui, à 120°, donne de l'acide phosphorique, du phosphore d'hydrogène spontanément inflammable et un précipité jaune de phosphore solide d'hydrogène. — La dissolution d'acide hypophosphorique ne s'oxyde pas à l'air; elle n'a pas les propriétés réductrices de l'acide $\text{PhO}, 3\text{HO}$. Elle ne précipite ni les sels d'or ni les sels de mercure. Elle donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui ne noircit pas à l'ébullition. La solution de molybdate d'ammoniaque n'y produit de précipité ni à froid ni à chaud, tandis qu'elle précipite des traces d'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

Équivalent $\text{PhO}^5 = 71$. Poids atomique $\text{Ph}^2\text{O}^5 = 142$.

L'acide *phosphorique* existe anhydre ou combiné avec 1, 2, 5 équiv. d'eau.

170. Préparation de l'acide phosphorique anhydre. — On emploie, pour préparer l'acide phosphorique anhydre, un ballon (fig. 118) à trois tubulures; par la tubulure supérieure pénètre un tube de porcelaine, au bout duquel est fixé, par des fils métalliques, un petit creuset de porcelaine. Ce creuset est destiné à recevoir le phosphore, qu'on

enflamme à l'aide d'une tige de fer chauffée. L'une des tubulures latérales laisse pénétrer l'air desséché par du chlorure de calcium; par l'autre tubulure sort l'air dépouillé de son oxygène, et entraînant de l'acide phosphorique qui va se condenser dans un flacon sec et froid. On débouche, de temps en temps, la partie supérieure du tube de porcelaine, et on y laisse tomber des fragments de phosphore. L'acide phosphorique se dépose sous forme de flocons neigeux, mélange d'acide cristallisé et d'acide pulvérulent amorphe, qu'on doit recueillir rapidement et conserver dans des flacons secs et bien bouchés.

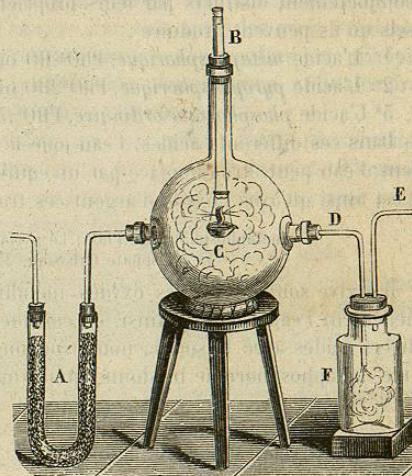


Fig. 118. — Préparation de l'acide phosphorique anhydre.

171. Propriétés.

L'acide anhydre pur existe à l'état cristallisé, à l'état pulvérulent amorphe, et à l'état vitreux (MM. P. Hautefeuille et A. Perrey). L'acide *cristallisé* distille à 250°. L'acide *amorphe* se prépare pur en chauffant à 440° l'acide cristallisé, il est polymère du précédent et se volatilise moins facilement; il dégage 5c,26 en se formant aux dépens de l'acide cristallisé. L'acide phosphorique anhydre *vitreux* s'obtient en portant au rouge naissant les deux variétés précédentes. L'acide amorphe et l'acide vitreux redonnent par sublimation de l'acide cristallisé. L'acide cristallisé se dissout rapidement dans l'eau; l'acide amorphe forme d'abord avec l'eau, des grumeaux gélatineux qui se dissolvent lentement; l'acide vitreux ne se dissout qu'avec une extrême lenteur. Ils dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec l'eau; PhO^5 amorphe + eau = PhO^5 dissous; + 20c; au contact de ce liquide, il produit un sifflement aigu. Une fois hydraté, il n'abandonne plus toute son eau sous l'action de la chaleur; il en garde toujours environ un équivalent. Cette action de l'acide phosphorique anhydre sur l'eau le fait employer pour dessécher les gaz. Chauffé au rouge avec du charbon, il se décompose en donnant du phosphore et de l'oxyde de carbone.

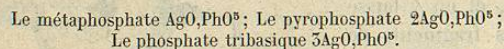
COMBINAISONS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC L'EAU.

172. Composition. — L'acide phosphorique forme avec l'eau trois

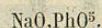
composés, qui ne sont pas seulement des états différents d'hydratation d'un même acide : ce sont, ainsi que l'a montré Graham, trois acides complètement distincts par leurs propriétés et par la composition des sels qu'ils peuvent produire :

- 1° L'acide *métaphosphorique*, PhO^5, HO ou PhO^5H , est *monobasique* ;
- 2° L'acide *pyrophosphorique*, $\text{PhO}^5 2\text{HO}$ ou $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{H}^4$, est *bibasique* ;
- 3° L'acide *phosphorique ordinaire*, $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ ou PhO^5H^3 , est *tribasique*.

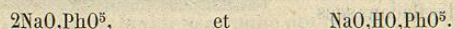
Dans ces différents acides, l'eau joue le rôle de *base* ; chaque équivalent d'eau peut être remplacé par un équivalent d'un oxyde métallique ; c'est ainsi qu'avec l'oxyde d'argent ces trois acides forment :



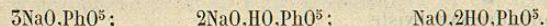
Il arrive souvent que les oxydes métalliques ne déplacent que partiellement l'eau basique. Ainsi, en considérant les combinaisons de ces divers acides avec la soude, nous trouvons les résultats suivants : l'acide métaphosphorique ne donne qu'un métaphosphate de soude :



L'acide pyrophosphorique donne avec la soude deux pyrophosphates :



L'acide phosphorique ordinaire donne trois espèces de sels¹ :



L'eau *basique* diffère complètement de l'eau de *crystallisation* que peuvent contenir les phosphates. Ainsi, le phosphate de soude du commerce, qui a pour formule $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$, chauffé à 200°, perd ses 24 équivalents d'eau de cristallisation, mais il conserve son eau basique, et, quand on le redissout dans l'eau, il reprend toutes ses propriétés ; mis en contact avec une dissolution d'azotate d'argent, il donne un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent $3\text{AgO}, \text{PhO}^5$.

Ce même sel, chauffé au rouge, perd l'équivalent d'eau basique ; mais alors ses propriétés ont été complètement changées, il présente tous les caractères des pyrophosphates : il donne, par évaporation, des cristaux $2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 10\text{HO}$; dissous dans l'eau, il précipite en blanc les sels d'argent en formant un pyrophosphate $2\text{AgO}, \text{PhO}^5$.

173. Caractères distinctifs des trois acides. — L'acide métaphosphorique coagule une dissolution d'albumine (blanc d'œuf) ; il donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc ; les deux autres

1. M. Berthelot a démontré que les trois équivalents de soude qui interviennent successivement ne dégagent pas la même quantité de chaleur en se combinant à l'acide phosphorique. Le premier équivalent dégage autant de chaleur qu'en s'unissant aux acides monobasiques les plus énergiques ; le deuxième équivalent en dégage seulement autant qu'en se combinant aux acides faibles comme l'acide borique ; le troisième équivalent n'en dégage qu'une quantité encore moindre, comparable à celle qu'il dégagerait en réagissant sur l'acide phénique ou sur les alcools.

acides ne coagulent pas l'albumine, et ne donnent pas de précipité avec les sels de baryte, le phosphate de baryte étant soluble dans les acides.

Pour distinguer l'un de l'autre ces deux derniers acides, on les traite par une dissolution d'azotate d'argent, après les avoir préalablement neutralisés ; l'acide pyrophosphorique donne alors un précipité blanc de pyrophosphate d'argent ; l'acide phosphorique ordinaire produit un précipité jaune de phosphate tribasique.

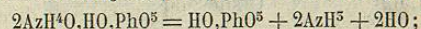
Si l'on n'avait pas neutralisé préalablement l'acide phosphorique par un alcali, on n'aurait pas eu de précipité par l'azotate d'argent : les phosphates d'argent, étant solubles dans les acides, seraient restés en dissolution dans l'acide azotique devenu libre.

174. Acide métaphosphorique. — On prépare cet acide :

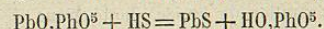
1° En mettant l'acide anhydre en contact avec un excès d'eau à froid ;

2° En chauffant au rouge l'acide phosphorique ordinaire $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$, qui, à cette température, perd deux équivalents d'eau basique, et se change en acide métaphosphorique ;

3° En calcinant au rouge le phosphate d'ammoniaque du commerce :

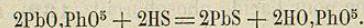


4° En décomposant par l'acide sulfhydrique le métaphosphate de plomb¹ :



L'acide métaphosphorique est incolore, incristallisable : il a l'aspect *vitreux*. Il se volatilise au rouge ; il est très soluble dans l'eau. Abandonné au contact d'un excès d'eau, il se transforme peu à peu en acide pyrophosphorique, puis en acide phosphorique ordinaire. Cette dernière transformation se produit en quelques minutes, quand on fait bouillir de l'acide métaphosphorique avec un excès d'eau.

175. Acide pyrophosphorique. — Pour préparer l'acide pyrophosphorique, on décompose, par un courant d'acide sulfhydrique, le pyrophosphate de plomb² insoluble, mis en suspension dans l'eau :

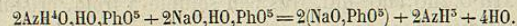


L'acide ainsi obtenu cristallise par évaporation, quoique difficilement (M. Peligot). Chauffé au rouge sombre, il perd un équiv. d'eau.

Dans l'eau bouillante, il se transforme rapidement en acide phosphorique ordinaire ; il se transforme lentement, dans l'eau froide.

176. Acide phosphorique ordinaire $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$. — La préparation

1. Ce métaphosphate de plomb s'obtient en traitant par l'acétate de plomb une dissolution de métaphosphate de soude obtenue en calcinant équivalents égaux de phosphate de soude ordinaire et de phosphate d'ammoniaque :



2. Pour obtenir le pyrophosphate de plomb, on calcine au rouge 100 gr. de phosphate de soude du commerce ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$), puis on redissout dans 500 gr. d'eau le pyrophosphate formé $2\text{NaO}, \text{PhO}^5$, et on ajoute peu à peu une dissolution étendue d'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; il se forme de l'acétate de soude soluble et du pyrophosphate de plomb insoluble.

de l'acide phosphorique ordinaire dans les laboratoires est fondée sur les propriétés réductrices du phosphore; on chauffe dans une cornue de verre (fig. 119) de 500 c. c. environ de capacité, 10 gr. de phosphore

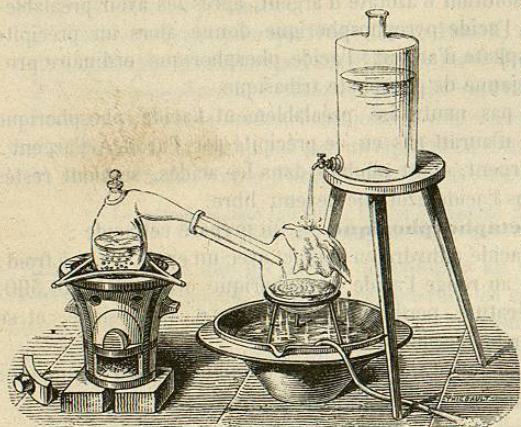
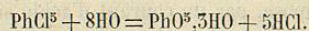


Fig. 119. — Préparation de l'acide phosphorique ordinaire.

avec 150 d'acide azotique, à 20° Baumé. Il se produit de l'acide phosphorique, qui reste dans la cornue, et du bioxyde d'azote, qui, en se dégageant, entraîne un peu d'acide azotique. Ce dernier se condense dans le ballon refroidi; on le *cobobe*, c'est-à-dire qu'on le reverse de temps en temps dans la cornue. On chauffe ainsi jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu, et on évapore ensuite le produit, resté dans la cornue, pour chasser l'excès d'acide azotique. Il ne faut pas dépasser 200°; à une température plus élevée, l'acide perdrait de l'eau basique et passerait partiellement à l'état d'acide pyrophosphorique.

L'acide phosphorique trihydraté prend aussi naissance dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'eau :



On opère comme pour l'acide phosphoreux (169), mais on continue le courant de chlore après que tout le phosphore a disparu.

Il suffit d'évaporer pour chasser l'acide chlorhydrique.

Dans l'industrie on extrait l'acide phosphorique des os calcinés.

On peut employer pour cette préparation le phosphate d'ammoniaque du commerce qui a été obtenu en partant des os. Ce phosphate est dissous dans l'eau bouillante, on y ajoute un peu d'hélianthine qui colore la liqueur en jaune et on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'hélianthine vire au rouge, le phosphate est alors transformé en $\text{AzH}^4\text{O}, 2\text{HO}, \text{PhO}^3$ qui, très peu soluble à froid, cristallise pendant le refroidissement de la liqueur, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque reste en dissolution. Le phosphate acide d'ammoniaque est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant. Par refroidissement, il cristallise du chlorhydrate d'ammoniaque, on décante la solu-

tion d'acide phosphorique, on la chauffe en ajoutant de temps en temps un peu d'acide azotique qui, décomposant le reste du chlorhydrate d'ammoniaque, dégage du chlore et de l'azote. Quand la liqueur ne précipite plus en blanc, par le nitrate d'argent, elle ne contient plus que l'acide phosphorique pur. (M. A. Joly.)

La dissolution concentrée d'acide phosphorique ordinaire (contenant de 3 équiv. à 5 $\frac{1}{2}$ équiv. d'eau) reste sursaturée à la température ordinaire; au contact d'un cristal d'acide trihydraté, elle cristallise en prismes droits à base rhombe, fusibles à 41°.75 (M. Berthelot) et se dissolvant dans l'eau avec dégagement de chaleur.

La dissolution d'acide phosphorique contenant de 4 à 4 $\frac{1}{2}$ équiv. d'eau, cristallise lentement au contact d'un cristal à 4 équivalents d'eau, ou par refroidissement, en prismes obliques lamellaires à base rhombe, fusibles à 27° et se dissolvant avec abaissement de température dans son poids d'eau (M. A. Joly). Cette cristallisation est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable. La combinaison de l'acide phosphorique anhydre avec chacun des trois premiers équivalents d'eau dégage environ 4c,9; la combinaison avec le 4° équivalent d'eau n'en dégage plus que 1c,85. (M. A. Joly.)

Ces hydrates se transforment, au rouge, en acide métaphosphorique (174).

177. Détermination de la composition des divers acides phosphoriques. — Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un acide phosphorique hydraté, on en chauffe un poids connu avec un excès d'oxyde de plomb. L'augmentation de poids de l'oxyde donne le poids de l'acide anhydre; le poids de l'eau s'obtient par différence.

Pour fixer la composition de l'acide anhydre, M. Schrœtter fait passer un courant d'oxygène sur un poids connu de phosphore rouge chauffé; il constate, en pesant l'acide phosphorique formé, que 31 gr. de phosphore donnent 71 gr. d'acide phosphorique anhydre.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE.

178. Historique. Composition. — En 1785, Gengembre, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse, obtint le gaz phosphure d'hydrogène PhH^3 , spontanément inflammable au contact de l'air à la température ordinaire. Quelques années plus tard, Davy, en décomposant par la chaleur l'acide phosphoreux (169), obtint le phosphure d'hydrogène gazeux, mais inflammable seulement à la température de 100°. M. Paul Thenard démontra, en 1845, que l'inflammabilité du gaz phosphure d'hydrogène était due à la présence, dans ce gaz, d'un peu de vapeur d'un phosphure liquide PhH^2 . Le Verrier étudia un troisième phosphure d'hydrogène solide Ph^2H , qui se produit dans la décomposition du phosphure liquide sous l'influence de la

lumière. Le phosphore forme donc avec l'hydrogène trois composés¹ : Un phosphure gazeux PhH^3 . Un phosphure liquide PhH^2 . Un phosphure solide Ph^2H .

179. Les phosphures d'hydrogène sont très combustibles, ils brûlent avec une flamme brillante en donnant de l'acide phosphorique et de l'eau.

PHOSPHURE GAZEUX D'HYDROGÈNE.

Équivalent $\text{PhH}^3 = 34 - 4 \text{ vol.}$ Poids atomique $\text{PhH}^3 = 34$.

On le prépare par plusieurs procédés, dont les uns le donnent inflammable seulement à 100° , les autres le donnent mêlé à des vapeurs de phosphure liquide et, par suite, inflammable à la température ordinaire.

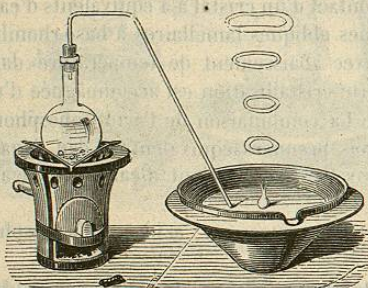


Fig. 122. — Préparation du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

180. Préparation du phosphure spontanément inflammable.

1° On fait, avec de la chaux éteinte et un peu d'eau, des boulettes, au centre desquelles on introduit un fragment de phosphore. Ces boulettes sont mises dans un petit ballon (fig. 122) qu'on achève de remplir avec de la chaux éteinte,

afin qu'il y reste le moins d'air possible (au lieu de boulettes, on peut

1. Ces trois phosphures peuvent se préparer à l'aide du même composé, le phosphure

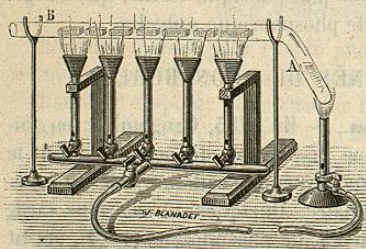


Fig. 120. — Préparation en petit du phosphure de calcium.

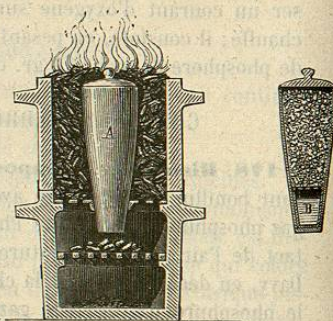
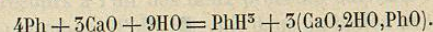


Fig. 121. — Préparation en grand du phosphure de calcium.

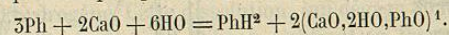
de calcium, qui s'obtient mélangé avec de la chaux et du phosphate de chaux de la manière suivante :

Dans les laboratoires, on met au fond d'un tube recourbé un bâton de phosphore sec; puis on remplit la partie horizontale avec des fragments de chaux vive (fig. 120),

mettre dans le ballon une bouillie épaisse faite avec de la chaux éteinte et un peu d'eau, et à laquelle on a ajouté $\frac{1}{10}$ de son poids de phosphore coupé en très petits fragments); on adapte ensuite un tube à dégagement, et on chauffe lentement. Les premières bulles s'enflamment dans le ballon. On attend que l'inflammation ne se produise plus qu'à l'extrémité du tube abducteur; on plonge alors celui-ci dans l'eau, et on recueille le gaz dans des éprouvettes. La réaction qui produit le phosphure gazeux est :



Le gaz ainsi obtenu est spontanément inflammable, parce qu'il contient de la vapeur de phosphure liquide, produit par la réaction :



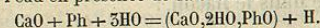
2° On peut chauffer doucement, dans un ballon de 200° environ, 4^{er} de phosphore avec une dissolution de 20^{er} de potasse caustique dans 150^{er} d'eau; la réaction est analogue à celle que produit la chaux, et l'expérience se conduit de même; mais le gaz qui se dégage contient beaucoup d'hydrogène libre (environ 65 pour 100).

3° On obtient encore du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en décomposant par l'eau le phosphure de calcium Ca^2Ph . Ce phosphure de calcium, projeté dans l'eau, donne du phosphure d'hydrogène gazeux mêlé de vapeurs de phosphure liquide et de gaz hydrogène²; il se forme en même temps de l'hypophosphite de

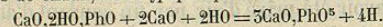
on chauffe cette partie au rouge vif sur une grille, puis on fait distiller le phosphore qui, en réagissant sur la chaux, la transforme en un corps brun formé de phosphure de calcium et de phosphate de chaux avec excès de chaux.

M. Paul Thenard prépare en grand ce phosphure, en mettant le phosphore au fond B d'un creuset (fig. 121) dont la partie inférieure, traversant la grille d'un fourneau, descend dans le cendrier. La partie supérieure du creuset est garnie de bâtons de chaux vive (craie calcinée); on remplit le fourneau de charbons noirs que l'on allume à l'aide de charbons rouges placés à la partie supérieure. Quand toute la chaux est chauffée au rouge, on fait distiller le phosphore à l'aide de quelques charbons placés dans le cendrier. Le phosphure ainsi obtenu est rouge brun.

1. Il y a de plus, dans ce gaz, de l'hydrogène libre provenant d'une troisième réaction du phosphore sur l'eau en présence de la chaux :

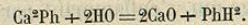


L'hydrogène résulte encore de la décomposition, sous l'influence de la chaleur, en présence d'un excès de chaux, de l'hypophosphite de chaux formé d'abord :

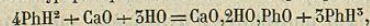


Aussi la quantité d'hydrogène libre augmente-t-elle vers la fin de l'opération.

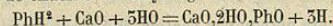
2. Le phosphure de calcium, au contact de l'eau, donne d'abord de la chaux et du phosphure liquide :



Mais le phosphure liquide se décompose, au contact de l'eau et de la chaux, en grande partie, en donnant de l'hypophosphite de chaux et du phosphure gazeux :



ou de l'hypophosphite de chaux et de l'hydrogène :



chaux. La réaction peut se faire dans un verre (*fig. 123*); on voit des bulles se dégager et venir s'enflammer à la surface du liquide.

181. Préparation du phosphore gazeux non spontanément inflammable. — 1° Quand on veut avoir du gaz phosphure d'hydrogène non spontanément inflammable, on décompose le phosphure de calcium, non plus par l'eau, mais par l'acide chlorhydrique. Cette réaction se fait dans un flacon (*fig. 124*) rempli aux deux tiers d'acide chlorhydrique étendu, et muni à sa tubulure centrale d'un gros tube, par



Fig. 123. — Décomposition du phosphure de calcium par l'eau.

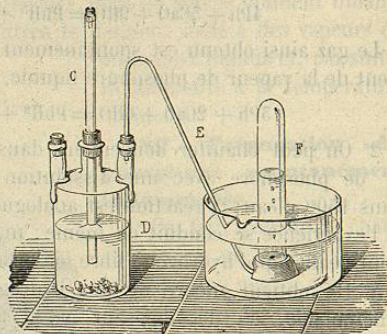
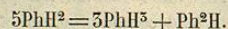


Fig. 124. — Préparation du phosphore non spontanément inflammable.

lequel on laisse tomber des fragments de phosphure de calcium. Un tube à dégagement conduit le gaz dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique; le gaz se rend ensuite sur la cuve à eau. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il se forme du chlorure de calcium et du phosphure liquide, suivant la formule :



Mais, au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphure liquide se dédouble en phosphure gazeux qui se dégage, et en phosphure solide qui reste dans le flacon :



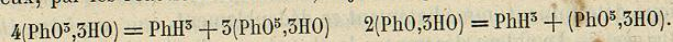
L'appareil doit avoir été privé d'air par un courant d'acide carbonique obtenu grâce à l'introduction d'un bâton de craie avant l'introduction du phosphure de calcium. Si on oubliait cette précaution, il se formerait dans le flacon un mélange qui, s'enflammant par une trace de vapeur de phosphure liquide non décomposé, déterminerait une explosion.

Le gaz obtenu par ce procédé est encore mêlé d'hydrogène.

2° On obtient du gaz phosphure d'hydrogène plus pur¹ en décompo-

1. L'hydrogène phosphoré obtenu par l'action du phosphore sur la potasse contient

sant par la chaleur, soit l'acide phosphoreux, soit l'acide hypophosphoreux, par les réactions suivantes, déjà indiquées aux §§ 168 et 169 :



La réaction se fait en chauffant très lentement les dissolutions de ces acides dans un petit ballon de verre dont le col est fermé par un bouchon que traverse un tube abducteur se rendant sur la cuve à eau.

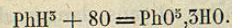
Si l'on veut avoir de l'hydrogène phosphoré pur *exempt d'hydrogène*, il faut avoir recours à l'un des deux procédés suivants : 1° L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (PhH^3, HI), mis dans un ballon avec du verre pilé, donne PhH^3 quand on y ajoute goutte à goutte une solution de potasse¹.

2° On chauffe une solution de sous-chlorure de cuivre, saturée de phosphure d'hydrogène. Cette dissolution, qui dégage 80 fois son volume de phosphure d'hydrogène (M. Riban), s'obtient en faisant arriver dans une solution de sous-chlorure de cuivre, dans l'acide chlorhydrique, un courant de gaz hydrogène phosphoré débarrassé de tout phosphure liquide par des flacons laveurs à acide chlorhydrique.

182. Propriétés physiques. — Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliécée. Sa densité est 1,185; par suite, un litre de ce gaz pèse 1^{er},540. L'eau en dissout 1/8 de son volume. Il est plus soluble dans l'alcool.

183. Propriétés chimiques. — Il est décomposable par la chaleur et par l'électricité. En faisant passer une série d'étincelles dans du gaz phosphure d'hydrogène pur, on voit se produire des nuages de phosphore et, au bout de cinq minutes, la décomposition est complète : 4 volumes de phosphure ont fourni 6 volumes d'hydrogène.

Ce gaz n'est inflammable à l'air qu'à la température de 100°, quand il est pur. Il s'enflamme spontanément à la température ordinaire, quand il contient un peu de vapeur de phosphure liquide et donne (*fig. 121*) des couronnes de fumées blanches d'acide phosphorique :



Quelques bulles de phosphure spontanément inflammable arrivant dans un flacon d'oxygène, y brûlent avec une flamme éblouissante.

Le gaz, spontanément inflammable à la température ordinaire, perd

au plus 40 pour 100 de phosphure; il n'en contient souvent que 15 à 20 pour 100. Le gaz obtenu par le phosphure de calcium est plus pur; il peut ne contenir que 7 pour 100 d'hydrogène.

La décomposition des acides phosphoreux ou hypophosphoreux fournit un gaz plus pur; il contient cependant encore, vers la fin de l'opération, 6 pour 100 d'hydrogène.

1. Pour préparer l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3, HI , on dissout d'abord 100 grammes de phosphore, puis avec précaution 170 grammes d'iode, dans du sulfure de carbone (M. Baeyer); on chasse ensuite tout le sulfure de carbone. On fait alors tomber goutte à goutte de l'eau (60 grammes environ) dans l'appareil traversé par un courant très lent d'acide carbonique. Il se produit de l'acide phosphoreux, un peu l'acide iodhydrique libre et de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré qui se sublime et qu'on recueille dans un large tube froid.