

H. F. n. f. 167. (t. II, 1) 4°

SUR LE PHOSPHORE

ET SES COMBINAISONS BINAIRES,

ET EN PARTICULIER

SUR LES COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

le juillet 1840.

PAR ATHANASE DUPRÉ,

PROFESSEUR DE SCIENCES PHYSIQUES AU COLLÈGE ROYAL DE RENNES.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, N° 28.

1840.



4.7. 1817. 11. 11. 1

MÉMOIRE

SUR

LES COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC LE SOUFRE.

Margraff est le premier qui ait combiné le phosphore avec le soufre. Depuis, cette combinaison a été l'objet de recherches faites par plusieurs chimistes très-distingués, qui n'ont pas toujours obtenu des résultats semblables (Voyez *Annales de chimie*, tomes 4, 30 et 81; *Annales de chimie et de physique*, tome 7, page 71, où se trouvent des articles de MM. Pelletier, Mussin-Puschin, Thenard et Faraday). Un phosphore de soufre, qui s'est formé dans l'espace de deux à trois ans au fond d'un vase contenant du phosphore réduit en poudre très-ténue, ayant attiré mon attention sur ce sujet, j'ai été assez heureux pour obtenir, au moyen d'un nouveau procédé de préparation, des phosphures à proportions définies, et jeter quelque lumière sur ce qui concerne ces corps.

Le phosphore de soufre n'existe pas dans la nature; voici, d'après M. Thenard, les procédés actuellement en usage pour le préparer :

« Avant d'exposer le procédé par lequel on l'obtient, il est nécessaire » de faire connaître divers phénomènes qui peuvent accompagner sa formation.

» Lorsqu'on fait fondre, à l'aide de la chaleur, du phosphore et du » soufre sous l'eau, ils se combinent peu à peu, et il se forme du gaz » hydrogène sulfuré qui se dégage et qu'on peut recueillir, et de l'acide » phosphorique ou phosphoreux qui reste dans la liqueur. Mettez

» dans une éprouvette 2 à 3 grammes de soufre et $1\frac{1}{2}$ à 2 grammes de
» phosphore ; remplissez-la d'eau aux deux tiers, adaptez-y un tube re-
» courbé que vous ferez plonger sous une petite cloche pleine d'eau, et
» chauffez ; bientôt le dégagement du gaz aura lieu. Ce dégagement se-
» rait même assez rapide pour produire une violente détonation , si la
» liqueur était portée jusqu'à l'ébullition ; c'est ce qui m'est arrivé deux
» fois. Dans cette expérience , l'eau est évidemment décomposée ; son
» hydrogène s'unit au soufre et son oxygène au phosphore.

» Lorsqu'au lieu de combiner le soufre et le phosphore sous l'eau, on
» les combine autant que possible sans eau , on éprouve encore une vio-
» lente détonation , si l'opération se fait sur quelques grammes de phos-
» phore et de soufre ; un grand dégagement de chaleur et la production
» d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré en sont la cause immé-
» diate : l'expérience suivante le prouve. On a rempli de mercure une pe-
» tite cloche courbe, et l'on y a fait passer un peu de gaz azote ; ensuite,
» après avoir introduit deux grammes de phosphore jusque dans la partie
» courbe, on a fondu ce corps combustible à la lampe ; alors on l'a com-
» biné avec deux grammes de soufre réduit en petits fragments ; chaque
» fragment était porté successivement dans le bain de phosphore avec
» une tige de fer, et l'on remarquait que chacun d'eux, au moment de la
» combinaison, produisait un petit bruit semblable à celui d'un fer
» incandescent qu'on plongerait dans l'eau. La combinaison étant faite, on
» a mesuré le gaz : il s'en est trouvé 60 parties de plus qu'avant l'expé-
» rience ; ces 60 parties étaient du gaz hydrogène sulfuré. On a vu aussi
» que le phosphore formé rougissait la teinture de tournesol : il s'était
» donc produit un acide. Comment expliquer la formation du gaz hydro-
» gène sulfuré et de l'acide ? L'explication la plus simple consiste à sup-
» poser que le phosphore qu'on emploie, ayant été recueilli dans l'eau
» et conservé sous ce liquide, en retient, quelque soin qu'on prenne, et
» que c'est cette eau qui se décompose comme dans l'expérience précé-
» dente.

» Quoi qu'il en soit , il suit de ces expériences que les divers procédés
» par lesquels on prépare le phosphore de soufre ne sont pas tous sans

» dangers, et que, pour les éviter, on doit faire la préparation de la manière suivante :

» Lorsqu'on veut unir, sans l'intermède de l'eau, le phosphore au soufre, on prend un tube dont la longueur est de 8 à 10 centimètres, et le diamètre de 1 à 2 centimètres; ce tube est fermé à l'une de ses extrémités et ouvert à l'autre; on y introduit 2 à 3 grammes ou plus de phosphore, on le fait fondre, et quand il est fondu, on y ajoute par petits fragments le soufre avec lequel on veut le combiner. Avant d'ajouter un nouveau fragment de soufre, on attend que la combinaison du précédent soit faite; ce qu'un petit bruit dont elle est accompagnée permet de reconnaître.

» Lorsqu'au contraire on veut faire la préparation sous l'eau, il faut opérer tout de suite sur la totalité des matières que l'on veut combiner, n'élever la température que jusqu'à 60 ou 70 degrés, employer le soufre dans un grand état de division, par exemple à l'état de fleur, et agiter le mélange avec un tube, jusqu'à ce que la fusion soit complète. Il sera même bon d'agiter d'abord la fleur de soufre pour la bien mouiller, sans cela elle se tiendrait à la surface du liquide, et le contact n'aurait lieu que plus difficilement. »

Ainsi obtenu, le phosphore de soufre fond, d'après Pelletier, à 12° Réaumur quand le phosphore est combiné avec $\frac{1}{4}$ de son poids de soufre; à 8° quand on l'a uni avec la moitié de son poids de ce combustible; enfin, à 4°, 10°, 30°, suivant que la quantité de soufre est égale à celle du phosphore ou en est le double, le triple. M. Thenard a trouvé que le composé fait avec deux parties de phosphore et une de soufre était plus fusible que celui qui était fait avec parties égales de ces deux corps.

Suivant M. Faraday, ces composés ne sont pas purs; pour les avoir tels, il faut les agiter dans de l'ammoniaque liquide; en quelques heures toutes les impuretés qui peuvent s'y trouver disparaissent, le phosphore devient demi-transparent, d'un jaune plus clair, plus liquide, et il n'agit pas sensiblement sur l'eau, même en plusieurs semaines. M. Faraday a vu qu'un composé contenant environ 5 de soufre et 7 de phosphore était très-fluide à 0° et n'était point encore solide à — 6°,7; que ce composé,

conservé quelques semaines sous l'eau, avait laissé déposer des cristaux de soufre pur et était devenu capable de cristalliser à 3° ou 4°. Il contenait alors deux parties de phosphore pour une de soufre.

Pour moi, j'ai trouvé des résultats qui diffèrent sur plusieurs points et qui tendraient à établir que par aucun des moyens déjà indiqués, on n'obtient des phosphures de soufre exactement privés de toute matière étrangère. Voici le procédé par lequel je remplace ceux qui sont en usage :

Après avoir bien desséché un vase quelconque, j'y verse de l'huile de naphte en quantité suffisante; je place ce vase dans le bassin d'une balance, et, dans l'autre, des matières convenables pour établir l'équilibre. Cela fait, j'essuie avec du papier à filtre du phosphore nouvellement moulé et j'en introduis une quantité arbitraire dans l'huile de naphte, l'augmentation de poids me fait connaître le poids du phosphore. Je pèse ensuite à part la quantité de soufre que je veux unir au phosphore, et je la mets dans le même vase. Le soufre doit être pris en morceaux; nouvellement fondu, il est dépouillé d'humidité, ce qu'on obtient plus difficilement avec la fleur de soufre.

Pour opérer la combinaison, il suffit de chauffer le vase sans aucune précaution que celle d'éviter de mettre feu à la vapeur du naphte, si on le porte jusqu'à l'ébullition.

Au moyen de ce procédé, on n'a à craindre aucune explosion, quelle que soit la quantité de phosphore qu'on veuille former à la fois; l'huile de naphte n'est pas décomposée pendant cette opération, il ne se dégage aucune bulle de gaz.

J'ai aussi essayé l'emploi de l'essence de térébenthine distillée et mise en contact pendant plusieurs semaines, dans un flacon plein et bouché, avec du chlorure de calcium fondu par le feu. Elle a été altérée; son odeur, devenue très-différente, était insupportable et tout à fait persistante. Le phosphore obtenu était très-trouble, il ne s'est éclairci que lentement et en le mettant en contact, comme l'indique M. Faraday, avec une solution d'ammoniaque.

L'huile de naphte, au contraire, n'est pas altérée, elle dissout seu-

lement une petite quantité des matières réagissantes et devient lumineuse dans l'obscurité, pourvu qu'elle ait le contact de l'air; le phosphore qu'on y forme est immédiatement limpide, demi-transparent, jaune clair.

Désirant déterminer les proportions qui donnent les phosphures les plus fusibles, proportions sur lesquelles MM. Thenard et Pelletier ne sont pas d'accord, j'ai formé trois composés contenant pour un atome de soufre, 1, $1\frac{1}{2}$, 2 atomes de phosphore. Un refroidissement lent d'abord, puis plus rapide, et poussé jusqu'à -4° , ne transforma aucun d'eux en une masse solide. Le troisième était entièrement liquide; les deux autres contenaient des cristaux transparents, jaune clair, clivables, fusibles à 80° , et qui constituaient un phosphore particulier. Les ayant séparés, j'analysai les deux premiers liquides qui se trouvèrent composés comme le troisième.

De toutes ces expériences, je crois pouvoir conclure que le phosphore et le soufre sont capables de se combiner en deux proportions, et de donner un proto-phosphore et un per-phosphore de soufre.

Per-phosphore de soufre.

PROPRIÉTÉS. Le per-phosphore de soufre est liquide, demi-transparent, jaune clair, fumant à l'air, moins que le phosphore quand la température est basse, plus facile à enflammer que ce dernier corps, lumineux dans l'obscurité, pourvu qu'il ait le contact de l'air; sa densité est 1,80. Ce corps a la propriété d'adhérer au papier à filtre dont on se sert pour le dessécher; il mouille également un grand nombre d'autres corps qui acquièrent, en en recevant une couche, sur leur surface la propriété de luire dans l'obscurité. Il se combine aisément avec l'oxygène en donnant lieu à la production d'une vive chaleur, d'une belle lumière, et à celle d'une certaine quantité d'acides phosphorique et sulfureux. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

Refroidi jusqu'à -19° centigrades, ce n'est qu'autant qu'on le tient assez longtemps à cette température, que le per-phosphore de soufre se

solidifie. Si ensuite on veut le ramener à l'état liquide, il faut le porter jusqu'à $+5^{\circ}$ ou $+6$ centigrades; de sorte qu'il y a entre le point de fusion et le point de solidification une différence d'environ 24° . On connaissait déjà des faits de ce genre, mais je ne crois pas qu'on ait remarqué des différences aussi considérables.

On ne l'a pas encore mis en contact avec les corps combustibles; probablement que la plupart des métaux le décomposeraient et en absorberaient les deux éléments.

Mis en contact avec l'eau, il la rend laiteuse, même quand elle a été privée d'air. Cet effet est surtout très-prompt, lorsque la température est plus élevée que celle de l'atmosphère, quand elle atteint par exemple 60 à 80 degrés centigrades. La matière blanche qui reste alors en suspension dans l'eau n'a pas encore été bien examinée. Plus tard, je chercherai à en déterminer la composition autrement que par des conjectures.

PRÉPARATION. La préparation du per-phosphure de soufre a été décrite plus haut; pour l'obtenir, il convient d'employer deux parties de phosphore pour une de soufre, et de faire passer le phosphure produit, préalablement bien refroidi, à travers une peau de chamois, pour en séparer les impuretés. Quand le phosphore et le soufre sont purs et pesés avec soin dans le rapport de 2×196 à 201 , cette précaution est inutile. Ce corps doit être conservé sous l'huile de naphte.

COMPOSITION. D'après ce qui précède, la composition du per-phosphure de soufre est évidemment :

En proportions :

2 de phosphore = 392,30
1 de soufre = 201,16.

En atomes :

2 de phosphore = 392,30 } = P²S.
1 de soufre = 201,16 }

USAGES. Le per-phosphure de soufre est sans usages.

Proto-phosphure de soufre.

PROPRIÉTÉS. Le proto-phosphure de soufre est solide jusqu'à 80° centigrades environ ; à 100°, il n'est pas encore parfaitement liquide. Il est transparent, jaune clair, cristallise aisément ; sa densité est 2,02. Toutes les fois qu'on le fond et qu'on le laisse refroidir, il est ensuite susceptible d'être partagé par un choc léger en parties terminées évidemment par des faces cristallines. Mis en contact avec l'air, il fume peu, brille dans l'obscurité, mais moins que le phosphore. Qu'on le place, par exemple, pendant le jour, au fond d'une boîte qui ne présente qu'une ouverture pour l'œil, qu'on y mette en même temps du phosphore et du per-phosphure de soufre : l'œil habitué à une trop vive lumière ne sera pas affecté sensiblement au moment où on l'approchera de l'ouverture ; ce ne sera qu'au bout d'un certain temps qu'on commencera à apercevoir le phosphore ; plus tard on verra aussi le per-phosphure sans distinguer encore le proto-phosphure, qui n'apparaîtra qu'après un temps plus long. La température de 100° centigrades n'est pas suffisante pour l'enflammer dans l'air. Il est sans action sur l'eau.

PRÉPARATION. La préparation du proto-phosphure de soufre a été décrite précédemment. Les meilleures doses de soufre et de phosphore à employer sont une partie de soufre et une partie et demie de phosphore ; en mettant plus de soufre, on l'obtient moins bien cristallisé, à moins que le refroidissement ne soit lent ; par exemple, avec 10 grammes de chacune des matières réagissantes combinées dans un vase, que l'on renferme ensuite dans une enceinte de peu d'étendue, et dont les parois rendent très-lente la déperdition de chaleur, on obtient un bel assemblage de cristaux. Les cristaux doivent être desséchés avec du papier à filtre plusieurs fois renouvelé ; ce papier s'imbibe du per-phosphure qui les mouille.

COMPOSITION. USAGES. Le proto-phosphure de soufre est sans usages. Sa composition déterminée, en brûlant un poids connu avec de l'acide

azotique, et dosant l'acide sulfurique au moyen du sulfate de baryte qu'il peut former, est :

En proportions :

$$\begin{aligned} 1 \text{ de phosphore} &= 196,15 \\ 3 \text{ de soufre} &= 3 \times 201,16 = 603,48. \end{aligned}$$

En atomes :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ de phosphore} \\ 3 \text{ de soufre} \end{array} \right\} = \text{PS}_3.$$

Pour que, dans la préparation des phosphures de soufre, il ne reste ni phosphore ni soufre en excès, il faut évidemment, d'après leur composition, que le rapport du phosphore au soufre soit compris entre les deux fractions :

$$\frac{196,15}{603,48} \quad \text{et} \quad \frac{392,30}{201,16}$$

ou égal à l'une d'elles. Dans ce dernier cas, on n'obtiendrait pas les deux composés dans une seule opération.

Cette condition étant remplie, on peut toujours calculer d'avance les poids du proto-phosphure et du per-phosphure qui seront produits.

En effet, soient :

a , le poids du phosphore employé ;

b , celui du soufre ;

x , le poids du phosphore et y le poids du soufre qui entreront dans le proto-phosphure formé. On aura les deux équations :

$$\begin{aligned} \frac{x}{y} &= \frac{196,15}{603,48} \\ \frac{a-x}{b-y} &= \frac{392,30}{201,16}. \end{aligned}$$

Desquelles on déduit :

$$x+y = \frac{799,63}{980,75} \left(\frac{392,30}{201,16} b - a \right).$$

Or, $x+y$ est le poids du proto-phosphure, et, en le retranchant de $a+b$, on aura celui du per-phosphure.

Dans une expérience faite pour servir de vérification aux analyses précédentes, j'avais :

$$\begin{aligned} a &= 9 \text{ gramm. } ,485, \\ b &= 10 \quad ,564. \end{aligned}$$

Il en résultait : $x + y = 9,064$. Le proto-phosphore donné par cette opération s'est trouvé avoir pour poids : $9^{\text{grammes}},17$. La différence $0^{\text{grammes}},106$ entre le résultat du calcul et celui de l'expérience, est négligeable, surtout quand on considère que le proto-phosphore a pu retenir un peu de per-phosphore dont il est difficile de le débarrasser complètement.

La composition du proto-phosphore de soufre étant connue, il devient facile de calculer sa densité d'après celles du phosphore et du soufre, en supposant que la combinaison ait lieu sans contraction. Cette densité se trouvant égale, à moins de 0,02, à celle indiquée plus haut, il en résulte que les éléments ne changent pas de volume en s'unissant, ou au moins que leurs changements de volume sont bien faibles.

CONCLUSION.

En rapprochant les faits qui viennent d'être décrits de ceux qui avaient été signalés auparavant, il devient évident que les procédés en usage pour la préparation des phosphures de soufre ne les donnent pas purs. En effet, M. Faraday a remarqué que l'ammoniaque les privait d'une matière étrangère dont il n'a pas cherché à déterminer la nature, et les rendait plus fusibles. Je présume que c'est de l'hydrogène. Sa présence dans la combinaison du phosphore avec le soufre s'expliquerait au moyen de la décomposition de l'eau; elle serait la cause qui permettrait à ces deux matières de rester unies dans toutes sortes de proportions, et qui diminuerait beaucoup la fusibilité du phosphure P^2S préparé par MM. Thenard, Pelletier et Faraday. Ce sont les variations de quantité de cette matière qui ont causé, ce me semble, le désaccord qui existe entre les résultats obtenus par des chimistes si distingués. En employant l'huile de naphte, comme elle n'est nullement décomposée et qu'il ne se dégage aucun gaz pendant

l'opération, on est assuré de la pureté des produits. Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que le phosphore et le soufre rentrent dans la loi commune et ne donnent plus que des composés en proportions définies aussitôt qu'on les unit seuls.

PROPOSITIONS.

1. Du phosphore.
2. Du sesqui-phosphure d'hydrogène.
3. Du proto-phosphure d'hydrogène.
4. Du per-phosphure de soufre.
5. Du proto-phosphure de soufre.
6. Du phosphure de sélénium.
7. Du proto-chlorure de phosphore.
8. Du per-chlorure de phosphore.
9. Du proto-bromure de phosphore.
10. Du deuto-bromure de phosphore.
11. Des iodures de phosphore.
12. De l'oxyde de phosphore.
13. De l'acide phosphorique.
14. De l'acide para-phosphorique.
15. De l'acide hypo-phosphorique.
16. De l'acide phosphoreux.
17. De l'acide hypo-phosphoreux.
18. Travail de M. Graham sur les modifications de l'acide phosphorique. Elles tiennent uniquement aux proportions d'eau avec lesquelles ce corps est combiné.

REMARQUE

SUR

UN NOUVEAU MOYEN DE MESURER LES HAUTES TEMPÉRATURES,

INDIQUÉ DANS LES

Annales de Physique et de Chimie, 1836, tome 2, page 334.

Il a été proposé dans les *Annales de Physique et de Chimie*, et dans un ouvrage élémentaire publié récemment, un nouveau moyen pour déterminer les hautes températures, par exemple celles des fourneaux où se font les diverses opérations de chimie; ce moyen me paraît ne pouvoir donner que des indications inexactes; et comme il importe beaucoup de ne pas admettre d'erreurs, surtout de celles qui ne sont pas purement théoriques, je vais chercher à prouver ici que ce procédé ne peut conduire au but. Voici d'abord en quoi il consiste :

Pour mesurer la température d'un fourneau, il faudrait y plonger un corps de poids connu, par exemple un boulet de fer de masse m , lui laisser prendre la température t du fourneau; puis, le retirant, le plonger brusquement dans une masse connue M d'un liquide ayant pour capacité C , et une température aussi connue T ; après quoi, on observerait la température θ du mélange. Entre ces diverses quantités, il existe la relation bien connue :

$$mc(t-\theta) = MC(\theta-T) \quad (1),$$

dans laquelle c désigne la capacité moyenne du fer de t à θ .

Cette équation contient deux inconnues, t , et la capacité c , qui n'a été mesurée que pour les basses températures. A cause de cela, il faudrait faire une seconde observation semblable à la première, mais avec des masses différentes; on arriverait, suivant l'auteur, à une seconde équation qui contiendrait les deux mêmes inconnues :

$$m'c(t-\theta') = M'C(\theta'-T) \quad (2).$$

Entre ces deux équations, on éliminerait c pour arriver à la valeur de la quantité cherchée :

$$t = \frac{mM'(\theta' - T)\theta - m'M(\theta - T)\theta'}{mM'(\theta' - T) - m'M(\theta - T)}$$

Il me semble que c'est à tort que, dans la seconde équation, l'auteur représente par c la capacité du fer qui passe, non plus de T à θ , comme dans la première expérience, mais de T à θ' . C'est supposer que de θ à θ' , c'est-à-dire à des températures basses, la capacité est la même que de T à θ , ce qui n'est pas.

En toute rigueur, la quantité de chaleur perdue par le fer dans la seconde expérience doit être exprimée par deux termes, l'un qui indique ce qu'il perd en passant de T à θ' , et l'autre en passant de θ à θ' , températures entre lesquelles la capacité moyenne c' est différente. Alors l'équation (2) devient :

$$m'c(t - \theta) + m'c'(\theta - \theta') = M'C(\theta' - T),$$

et l'élimination de c fait disparaître en même temps t qui, en effet, n'est évidemment pas déterminé par ces expériences, puisqu'on ne prend aucunement en considération la dilatation des gaz qui sert de définition aux températures.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences,

BIOT,

le 1^{er} juillet 1840.

Permis d'imprimer,

L'inspecteur général chargé de l'administration de l'Académie de Paris,

ROUSSELLE,

le 2 juillet 1840.