ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

J. JOUBERT

Sur la phosphorescence du phosphore

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2e série, tome 3 (1874), p. 209-252
<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1874_2_3__209_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1874, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (http://www.elsevier.com/locate/ansens) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

SUR LA

PHOSPHORESCENCE DU PHOSPHORE,

PAR M. J. JOUBERT,

PROFESSEUR AU LYCÉE DE MONTPELLIER.

I. — *Historique.*

Le phosphore luit dans l'air à la température ordinaire et, s'il est dans une cloche placée sur l'eau ou le mercure, la phosphorescence est accompagnée d'une diminution de volume très-sensible. Le premier fait est celui par lequel s'est tout d'abord révélé le phosphore; quant au second, je le trouve signalé pour la première fois par Fontana (1); Scheèle (2) en fait mention dans son *Traité de l'air et du feu.* Je n'en trouve pas trace dans les écrits de Lavoisier. On ne peut douter cependant que ce fait ne fût connu des chimistes de l'École française et attribué par eux à sa véritable cause, l'oxydation du phosphore; témoin la remarque suivante de Fourcroy (3) : « Il faut avouer qu'il doit paraître étonnant que l'air vital, ce corps si éminemment propre à la combustion, qui brûle avec tant de rapidité tous les corps combustibles échauffés chacun à un degré déterminé, n'ait aucune action, à la température ordinaire, sur le phosphore et que cette substance perde, même au milieu de cet air, une grande partie de la propriété lumineuse si bien entretenue par l'air atmosphérique. »

La remarque, en effet si curieuse, de Fourcroy, devait, quelques années plus tard, servir de base à une vive attaque contre la théorie dite

(1) FONTANA cité par Kirwan, *Supplément au Traité de l'air et du feu,* de Scheèle; 1787.
(2) SCHEÈLE, *Traité de l'air et du feu,* p. 63; 1777.
(3) FOURCROY, *Mémoires de l'Académie des Sciences pour* 1788.

alors *des chimistes français*, et qui n'était que celle de Lavoisier. Au moment où cette théorie arrivait à son triomphe définitif et comptait parmi ses plus zélés défenseurs ses plus illustres adversaires de la veille (Cavendish, Kirwan, Klaproth, etc.), un chimiste de Jena, Göttling ([1]), partant du fait remarqué par Fourcroy et de cet autre, que le phosphore luit dans l'azote réputé pur, venait affirmer que l'azote est plus propre à la combustion que l'oxygène; et deux autres chimistes allemands, Lempe et Lampadius ([2]), enchérissant encore, démontraient que le phosphore brûlant dans l'air atmosphérique laisse pour résidu l'air vital, et absorbe par conséquent le gaz azote.

Il en fut de cette attaque comme de toutes celles qui avaient été lancées contre la théorie de Lavoisier : elle ne servit qu'à provoquer des études nouvelles et, par les résultats auxquels elle conduisit avec tant de sûreté, qu'à lui donner plus de solidité et d'éclat. Deux Mémoires réfutèrent les assertions des chimistes allemands, l'un de Berthollet ([3]), l'autre de Fourcroy et de Vauquelin ([4]).

Berthollet montre que c'est bien l'oxygène que le phosphore enlève à l'air atmosphérique et qu'il ne laisse comme résidu que l'azote; que les phénomènes de l'oxydation et de la phosphorescence sont corrélatifs; que la phosphorescence cesse sitôt que l'oxygène est complétement absorbé, qu'elle reparaît sitôt qu'on ajoute de l'oxygène; et il signale l'emploi du phosphore à froid comme un procédé eudiométrique supérieur à tous ceux qu'on avait employés jusque-là, et ayant surtout l'avantage de présenter, « par la cessation des lueurs, un indice certain de la fin de l'absorption ». La remarque de Fourcroy, dont il vérifie l'exactitude, lui suggère l'hypothèse suivante : Le phosphore se dissout dans l'azote, non dans l'oxygène, et n'est enflammé par le second qu'après avoir été dissous par le premier. Il voit là une nouvelle propriété de l'azote; mais Fourcroy et Vauquelin trouvaient la même propriété

([1]) Göttling, *Observations tendant à rectifier le nouveau système ;* Weimar, 1794.

([2]) Lempe et Lampadius, cités par Berthollet, et par Fourcroy et Vauquelin, *loc. cit.*

([3]) Berthollet, *Observations sur les propriétés eudiométriques du phosphore* (*Journal de l'École Polytechnique*, 3e cahier, p. 274; 1797).

([4]) Fourcroy et Vauquelin, *Examen des expériences faites en Allemagne sur la prétendue combustion dans le gaz azote, etc., et des résultats qu'on en a tirés.* (Lu à la 1re classe de l'Institut, 11 pluviôse an IV). — *Annales de Chimie*, t. XXI, p. 189; 1797.

à l'hydrogène, et Brugnatelli ([1]) montrait que l'oxygène dans lequel on avait laissé séjourner du phosphore donnait des lueurs quand on le faisait passer bulle à bulle dans de l'azote et, par conséquent, qu'il dissolvait aussi le phosphore.

Le Mémoire de Fourcroy et Vauquelin est encore plus explicite et plus complet. A quelques détails près, les conditions exactes du phénomène de la phosphorescence s'y trouvent déterminées. Je cite presque textuellement les conclusions.

Le phosphore luit et s'oxyde dans l'oxygène pur au-dessus de 27°,5 C.; au-dessous il se vaporise, mais sans luire et sans donner de produits acides. La phosphorescence n'est point due à la vaporisation du phosphore, elle est la conséquence de sa combustion et en est inséparable; dans l'azote, dans l'hydrogène purs, il n'y a pas de phosphorescence, bien qu'il y ait vaporisation. « Lorsque le phosphore luit dans le gaz azote où on le plonge, c'est qu'alors ce gaz est mêlé d'une petite portion de gaz oxygène, comme on le prouve sans réplique, en ajoutant seulement au gaz azote, qui bien pur dissout le phosphore sans lumière, une petite quantité d'air vital qui le rend susceptible de faire luire le phosphore qu'on y introduit ([2]) ».

Ces deux Mémoires fixèrent l'opinion, et tous ceux qui paraissent à la suite viennent seulement faire connaître quelques particularités nouvelles de ce singulier phénomène de la phosphorescence : Bellani ([3]) montre que le phosphore luit et s'oxyde à la température ordinaire dans l'oxygène pur raréfié; on fait connaître des substances qui mettent plus ou moins obstacle au phénomène; Berthollet ([4]) avait déjà remarqué l'hydrogène sulfuré, Göttling ([5]) l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque; Thenard ([6]) montre la même propriété dans le gaz olé-

---

([1]) Brugnatelli, *Annali di Chimica e Historie naturale,* t. XIII, p. 295; 1797. — *Annales de Chimie*, t. XXIV, p. 37.

([2]) Fourcroy et Vauquelin, *loc. cit.,* p. 209.

([3]) Bellani, *Bulletin de Pharmacie,* p. 489, 5e année, 1813.

([4]) Berthollet, *Observations sur les propriétés eudiométriques du phosphore* (*Journal de l'École Polytechnique,* 3e cahier).

([5]) Göttling, cité par Van Mons, *Lettre à Brugnatelli* (*Annales de Chimie,* t. XXII, p. 219).

([6]) Thenard, *Traité de Chimie,* article phosphore.

fiant; Davy ([1]) et Graham ([2]) donnent une longue liste de corps simples et composés, organiques et inorganiques, qui empêchent plus ou moins la phosphorescence; mais dans tous ces Mémoires aucun doute n'apparaît sur le caractère essentiel du phénomène, et il en est ainsi jusqu'au moment où Berzélius fait paraître la 5e édition de sa *Chimie* (1843) ([3]).

Berzélius y attribue la phosphorescence non à l'oxydation, mais à la vaporisation du phosphore. Ses raisons, c'est que le phosphore luit dans le vide barométrique, qu'il luit dans l'azote et l'hydrogène exempts d'oxygène, et enfin que l'oxydation du phosphore est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui ne se manifeste pas dans les conditions ordinaires de la phosphorescence. Ainsi, pour lui, la cause unique de la phosphorescence est la vaporisation du phosphore : l'oxydation n'est qu'un phénomène secondaire; le phosphore luit tant qu'il se vaporise, c'est-à-dire tant que l'espace qui le renferme n'est pas saturé; s'il y a de l'oxygène, cette saturation n'est atteinte que lorsque l'oxygène a disparu, la vapeur de phosphore étant absorbée au fur et à mesure de sa production. Quand dans un espace le phosphore a cessé de luire, on peut de nouveau le rendre lumineux, soit en échauffant, soit en augmentant l'espace occupé par la vapeur, soit en provoquant de toute autre manière une vaporisation nouvelle. Cette théorie permet d'expliquer tous les phénomènes qu'on observe ordinairement dans un espace contenant un bâton de phosphore; mais je ne vois pas comment elle pourrait expliquer les nuages lumineux que produit l'introduction de quelques bulles d'oxygène dans un gaz qui a séjourné au contact du phosphore et qui se trouve simplement saturé de sa vapeur.

Quoi qu'il en soit, l'assertion de Berzélius fut le sujet d'un débat contradictoire en Allemagne, auquel prirent part Marchand ([4]) d'un côté, Fischer ([5]) et Schrötter ([6]) de l'autre.

([1]) Davy, *Philosophical Transactions*, p. 1812 et 1818.

([2]) Graham, *Observations sur l'oxydation du phosphore* (*Quart. Journal*, n° 11; 1829. — *Ann. Pogg.*, t. XVIII, p. 375).

([3]) Berzélius, *Lehrbuch der Chemie*, Bd. I, p. 195; 1843.

([4]) Marchand, *Erdmann's Journal für praktische Chemie*, Bd. L, s. 1, 1850.

([5]) Fischer, *Erdmann's Journal für praktische Chemie*, Bd. XXXV, s. 343; 1845. — Bd. XXXIX, s. 48.

([6]) Schrötter, *Ueber das Leuchten des Phosphor* (*Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften*, Bd. IX, s. 414-419, Jahrgang 1852).

Je n'ai pas lu les Mémoires originaux de Fischer et de Marchand ; je ne les connais que par la courte analyse qu'en donne M. Schrötter. Fischer cherche à démontrer que les faits sur lesquels s'appuie Berzélius sont faux et que le phosphore ne luit ni dans le vide barométrique ni dans les gaz parfaitement purs.

Mais, dans toutes les questions relatives à la phosphorescence, ce n'est pas tout de montrer que le phosphore ne luit pas dans telle ou telle circonstance ; comme un grand nombre de corps mettent obstacle à la phosphorescence, il faut démontrer qu'aucun de ces corps n'est intervenu, ou tout au moins que sa présence n'empêche pas la phosphorescence du moment où l'on introduit des traces d'oxygène. C'est précisément cette circonstance qui jette du doute sur quelques-unes des expériences de Fourcroy et de Vauquelin. A cette époque, on préparait l'azote par l'action de l'acide nitrique sur la chair musculaire; or les vapeurs nitreuses empêchent radicalement la phosphorescence. Le gaz employé en était-il bien exempt? C'est, autant que j'ai pu comprendre (1), par ce genre de raisons que Marchand réfute les expériences de Fischer. Il affirme, en outre, que dans un courant de gaz parfaitement pur le phosphore luit d'une manière continue.

En présence de ces résultats contradictoires, M. Schrötter (2) cherche à vider la question par des expériences précises.

Du phosphore placé sous la cloche de la machine pneumatique cesse de luire quelque temps après qu'on a fait le vide ; si l'on fait alors jouer les pistons, la cloche reste obscure, mais les deux cylindres de la pompe deviennent lumineux; il y a donc vaporisation très-active du phosphore, mais il n'y a de phosphorescence que là où il y a de l'oxygène.

Il montre que le phosphore ne luit ni dans le vide barométrique ni dans l'hydrogène pur, même quand on échauffe à 100 degrés l'espace qui le contient.

Enfin il place du phosphore dans un courant d'hydrogène purifié avec soin par les procédés ordinaires et passant finalement sur une

---

(1) ... Dass bei den Versuchen Fischer's fremdartige Einflüsse die Ursache des Nichtleuchtens des Phosphors in sauerstoffreien Gasen wären.

(2) Schrötter, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne*, t. IX; 1852.

colonne de cuivre métallique. Le cuivre ne fut pas chauffé tout d'abord, et après six heures de dégagement le phosphore continuait à luire. Sitôt que le cuivre fut chauffé, la phosphorescence disparut; elle reparaissait quand on laissait refroidir le cuivre, et les mêmes alternatives furent répétées un grand nombre de fois.

Comment se fait-il qu'en présence d'expériences si nettes et si concluantes l'opinion de Berzélius se soit si fortement accréditée en France, que jusqu'à ces dernières années elle soit restée l'opinion régnante et la seule admise dans l'enseignement? De tous les livres de Chimie, élémentaires ou non, publiés en France depuis 1843, et que j'ai eus sous la main, il n'en est pas un seul qui n'adopte pleinement l'opinion de Berzélius et ne réfute avec lui la théorie de l'oxydation. Je ne connais que deux exceptions et toutes récentes : la 3e édition de la *Chimie* de M. Debray, publiée en 1870, et le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, qui vient de paraître.

Mes expériences sur ce point étaient terminées en 1870. Depuis il a paru, en Allemagne, un Mémoire de M. Müller qui arrive aux mêmes conclusions [1]. Je citerai, au fur et à mesure que l'occasion s'en présentera, les expériences et les résultats consignés dans ce Mémoire.

II. — *La phosphorescence est due uniquement à l'oxydation du phosphore.*

Mes expériences, comme celles de M. Schrötter, ont porté sur les trois points suivants :

1° Le phosphore ne luit point dans le vide barométrique; il peut y être fondu et volatilisé sans que la phosphorescence apparaisse.

2° Le phosphore ne luit pas dans une atmosphère gazeuse complétement dépouillée d'oxygène, à quelque pression que ce soit. Il peut y être fondu et volatilisé, sans qu'il y ait trace de phosphorescence.

3° Le phosphore ne luit pas dans un courant continu d'azote, d'hydrogène, d'acide carbonique, quand toutes les précautions sont prises

---

[1] W. Müller, *Sur la phosphorescence du phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, 1870; *Ann. Pogg.*, t. CXLI, p. 95).

pour éliminer l'oxygène. Il peut être fondu et volatilisé dans le courant gazeux sans qu'il y ait trace de phosphorescence.

1. On ne réussit pas toujours à faire passer un bâton de phosphore dans le vide barométrique sans qu'il y ait phosphorescence; cependant, en prenant d'une part un tube barométrique bien bouilli et d'autre part un bâton de phosphore préparé à l'instant et démoulé dans le mercure même de la cuvette et sans qu'il ait eu un seul instant le contact de l'air, on réussit à ne pas avoir la moindre lueur. Dans le cas contraire, la phosphorescence cesse rapidement et avec un tube bien bouilli, placé sur une cuve profonde, on peut augmenter ou diminuer la chambre barométrique sans la faire reparaître. Il n'en est pas de même avec un tube soigneusement rempli de mercure, mais non bouilli : la phosphorescence se produit quand on soulève le tube. J'ai détaché à la lampe la chambre soufflée en boule d'un baromètre, dans laquelle j'avais fait passer un morceau de phosphore. Le phosphore a été chauffé dans cette espèce d'ampoule au contact de l'eau ou du sable chauds : il s'est fondu, volatilisé et condensé sur les parties froides en beaux cristaux transparents, le tout sans la moindre trace de phosphorescence.

2. J'ai renfermé des bâtons de phosphore dans des tubes scellés à la lampe et contenant de l'azote, de l'hydrogène et de l'acide carbonique purs. Le gaz, parfaitement pur et préparé comme je le dirai plus loin, traversait le tube effilé à ses deux extrémités et, après s'être assuré qu'il n'y avait pas de phosphorescence, on réussissait à le fermer malgré le léger excès de pression intérieure. Il était ensuite impossible, quoi qu'on fît, de faire apparaître la phosphorescence. Le phosphore était fondu et déplacé par volatilisation d'un point à un autre, chauffé fortement de manière à être transformé partiellement en phosphore rouge, sans qu'on vît apparaître la moindre lueur. Dans d'autres expériences, le tube étant fermé à un bout, on y faisait passer le gaz contenu dans un gazomètre Bunsen par l'intermédiaire d'une pompe d'Alvergniat; dans ce cas on a toujours, en commençant, de la phosphorescence; mais elle disparaît bientôt. On étirait alors le tube, la pression ayant été amenée à un point quelconque, et l'on soumettait le tube aux mêmes épreuves, suivies des mêmes résultats.

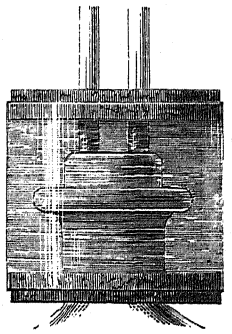
Enfin on laissait quelquefois le tube en communication avec la ma-

chine, et il était facile, par un jeu convenable des robinets, de faire rentrer une très-petite quantité d'air. A chaque rentrée on excitait la phosphorescence.

Pour démontrer que le phosphore ne luit pas dans une atmosphère gazeuse complétement privée d'oxygène, M. Müller [1] procède de la manière suivante : une cornue ou une cloche courbe est remplie par un mélange de sulfate de protoxyde de fer et de potasse; il se forme un précipité d'hydrate de protoxyde de fer qu'on réunit dans la panse; l'ouverture de la cloche étant placée sur la cuve à eau, on y fait pénétrer le gaz sur lequel on veut expérimenter. Au contact de l'oxyde il se dépouille des traces d'oxygène qu'il peut contenir et un bâton de phosphore mis dans ce gaz ne donne pas de phosphorescence; on la provoque, au contraire, en faisant rentrer la moindre bulle d'air ou d'oxygène.

3. Les expériences de la troisième série sont beaucoup plus difficiles. On ne saurait imaginer *a priori* combien il faut de précautions pour éviter complétement l'accès de l'air dans un appareil. Avec un appareil un peu compliqué et dans lequel on ne peut se passer de bouchons, cela me paraît presque impossible. Je n'ai pu réussir, dans ce cas, qu'en noyant dans l'eau tous les bouchons et tous les raccords de l'appareil.

Fig. 1.



La chose peut, du reste, se faire d'une manière assez simple. Chaque tubulure (*fig.* 1) fermée par un bouchon est entourée d'un col

[1] MÜLLER, *Sur la phosphorescence du phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, 1872; *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 95).

en verre rempli d'eau; cette eau était bouillie pour plus de sûreté et recouverte d'une couche d'huile, autant pour empêcher l'évaporation que la dissolution d'une nouvelle quantité d'oxygène. Chaque raccord (*fig.* 2) est entouré d'un tube plus large fermé par des bouchons

Fig. 2.

à ses deux extrémités et percé en haut de deux petits trous pour le remplir. De cette manière la fermeture est parfaite; les masticages ne présentent pas la même certitude.

Mais on peut réussir avec des appareils beaucoup plus simples.

Pour l'azote, j'emploie deux flacons à tubulure inférieure reliés entre eux comme dans les appareils continus de M. Deville. Celui qui porte le tube abducteur est rempli d'azote impur obtenu par la combustion du phosphore dans l'air atmosphérique, l'autre d'une dissolution de pyrogallate de potasse. Le second flacon étant placé sur un support à crémaillère, on peut régler avec la plus grande facilité l'écoulement du gaz, qui est d'une pureté absolue et ne donne pas lieu à la moindre trace de phosphorescence.

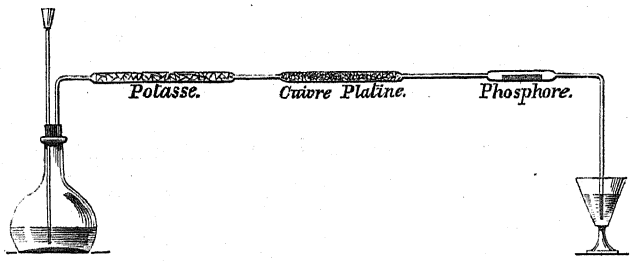
Pour l'acide carbonique, j'emploie le procédé de M. Bunsen (¹), la craie et l'acide sulfurique concentré dans un petit ballon. Le dégagement est très-régulier, et en chauffant plus ou moins, mais toujours très-doucement, on peut le régler à volonté. Le phosphore était placé dans un renflement soufflé dans la partie horizontale du tube abducteur; une fois l'air chassé, la phosphorescence disparaît d'une manière absolue.

Pour l'hydrogène, l'appareil ne peut être aussi simple; car, même en employant le zinc et l'acide sulfurique purs du commerce, je n'ai pu obtenir de gaz sans odeur. Or l'hydrogène sulfuré et les carbures d'hydrogène mettent obstacle à la phosphorescence : il faut donc les éliminer. J'y ai réussi en faisant traverser au gaz une colonne de potasse caustique et le faisant passer sur du cuivre réduit par l'hydrogène

(¹) BUNSEN, *Méthodes gazométriques*.

chauffé au rouge et enfin sur de la mousse de platine également chauffée (*fig.* 3). Tout l'appareil est formé d'un seul tube convenablement étiré. Le phosphore reste parfaitement obscur. Le gaz qui se dégage n'a d'autre odeur que celle du phosphore. Il est très-facile de se convaincre

Fig. 3.



que la phosphorescence n'est point empêchée par des gaz étrangers. Il suffit en versant du liquide par le tube à entonnoir d'entraîner dans l'appareil une bulle d'air; quelques instants après, la phosphorescence se déclare et persiste pendant quelque temps, à condition, bien entendu, qu'on ne chauffe pas la mousse de platine; si celle-ci est chauffée, la phosphorescence ne reparaît pas.

La difficulté de préparer des gaz non souillés d'oxygène explique facilement les méprises des observateurs qui ne s'étaient pas mis suffisamment en garde contre cette cause d'erreur. Souvent c'est par le tube abducteur plongé dans le mercure que se fait la rentrée de l'oxygène; on voit des colonnes lumineuses monter dans ce tube et marcher vers le phosphore. Il m'est arrivé à plusieurs reprises d'avoir une phosphorescence constante dans une petite cloche placée sur le mercure et qui contenait un bâton de phosphore, alors que l'oxygène devait être depuis longtemps épuisé. Il suffisait de verser une couche d'eau ou d'huile à la surface du mercure pour que toute trace de phosphorescence disparût immédiatement et pour toujours. L'air se glissait donc entre le verre et le mercure. Il n'en est pas toujours ainsi; mais il suffit que le fait se présente quelquefois, sans cause apparente, pour qu'il y ait lieu de s'en méfier toujours. On verra plus loin ce qui se passe quand le gaz est placé sur l'eau.

Il résulte de tout ceci que le phosphore se montre comme un réactif d'une sensibilité extrême pour l'oxygène. J'avais commencé, il y a déjà

quelques-années, à l'employer pour étudier quelques questions de dissociation. Dans un courant d'acide carbonique parfaitement pur et ne donnant pas trace de phosphorescence, je plaçais la substance à étudier, oxyde d'argent, oxyde de mercure, mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de manganèse, etc., et j'élevais la température jusqu'à ce que la phosphorescence se produisît; elle avait lieu à des températures relativement très-basses, même à la température ordinaire pour le dernier mélange. J'avais surtout en vue d'étudier les oxydes qui, comme l'oxyde de zinc, peuvent, bien que fixes, être volatilisés et cristalliser dans un courant gazeux ; mais ces expériences n'ont pas été poussées assez loin ni suffisamment répétées pour que je puisse considérer leur résultat comme certain. Je me propose de les reprendre aussitôt que le temps me le permettra.

III. — *Conditions physiques de la phosphorescence.*

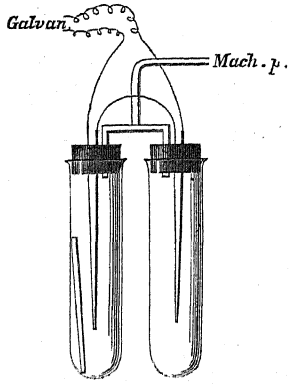
La phosphorescence est un phénomène de combustion : j'ajoute que l'oxydation porte exclusivement sur la vapeur de phosphore. C'est une conséquence à laquelle conduit nécessairement l'observation pure et simple du phénomène; du reste, tous les observateurs sont unanimes sur ce point.

Cette combustion de la vapeur de phosphore est une combustion ordinaire se produisant avec dégagement de chaleur et de lumière, cette lumière étant celle de la phosphorescence. Si la chaleur ne se manifeste pas davantage à l'extérieur, cela est dû, comme dans l'expérience des papillons de M. Schlœsing ou dans les tubes de Geissler, à la petitesse de la masse incandescente. Tout le monde sait d'ailleurs que la chaleur développée peut devenir assez grande pour déterminer l'inflammation de la masse totale du phosphore, et qu'on arrive d'une façon certaine à ce résultat en soumettant du phosphore entouré de coton au vide de la machine pneumatique. Dans cette expérience de Van Marum [1] on favorise la combustion, comme nous le verrons plus

[1] Van Marum, *Verhandelingen van Teylers twedde genotschap*, Leyde. — *Annales de Chimie*, t. XXI, p. 158; 1797. — Bache (*Ann. Pogg.*, t. XXIII, p. 151) montre qu'un grand nombre de substances pulvérulentes peuvent remplacer le coton.

loin, par suite on augmente la quantité de chaleur développée, et l'on empêche sa déperdition. Du reste, je me suis assuré, sans savoir que l'expérience avait déjà été faite par Melloni et Nobili [1], que cet échauffement, difficile à constater avec les thermomètres ordinaires, peut être mis en évidence par la pile thermo-électrique. Deux petits

Fig. 4.



éléments, argentan et fer (*fig.* 4), accouplés en sens contraires, étaient en relation avec un galvanomètre à miroir. Chacun était renfermé dans un petit tube en verre mince et les deux tubes plongés dans un bain d'eau agité constamment. Ces deux tubes communiquent entre eux et, avec une pompe à mercure, on pouvait y amener simultanément la pression à un degré quelconque. L'un de ces tubes contenait un bâton de phosphore; les tubes étant pleins d'oxygène à la pression ordinaire et la phosphorescence étant nulle, on déterminait la position du barreau; puis on raréfiait le gaz de manière à déterminer la phosphorescence; le galvanomètre accusait immédiatement du côté du phosphore une élévation de température qui allait en croissant au fur et à mesure qu'on raréfiait l'oxygène.

Cette combustion de la vapeur de phosphore par l'oxygène présente une particularité remarquable, c'est qu'elle n'est possible qu'entre certaines limites de composition du mélange. A une température donnée

---

[1] Melloni et Nobili, *Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques au moyen du thermomultiplicateur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 198).

et, par suite, pour une tension donnée de la vapeur de phosphore, la combinaison n'a plus lieu, si la quantité d'oxygène ou, ce qui revient au même, si la pression de l'oxygène est trop grande ; elle n'a plus lieu non plus si cette pression devient trop petite.

La première partie de cette proposition trouve sa démonstration dans le fait si connu, et signalé pour la première fois par Fourcroy [1], de la non-phosphorescence du phosphore dans l'oxygène pur à la température et à la pression ordinaires et de son apparition quand on vient à diminuer la pression de cet oxygène, celle de la vapeur de phosphore restant constante. Quant à la seconde partie, je vais citer en détail, entre beaucoup d'autres, quelques observations qui mettent hors de doute, il me semble, son exactitude.

1. Un tube de 20 millimètres de diamètre, fermé par un bout et continué à l'autre par un tube de 5 millimètres de diamètre environ, renfermant un mince bâton de phosphore [2], est mis en communication avec la pompe à mercure et rempli d'oxygène. L'oxygène étant à la pression ordinaire, la phosphorescence est nulle; au premier coup de pompe elle apparaît sur toute la surface du bâton et s'étend à mesure que le vide s'opère. A un moment, le tube tout entier est plein d'une vapeur brillante, de couleur laiteuse; mais la surface du bâton n'est plus aussi brillante, elle cesse même d'être lumineuse, et le nuage phosphorescent s'en écarte de plus en plus; enfin le nuage lumineux abandonne les parties inférieures du tube et, s'élevant peu à peu, va se perdre dans le tube de caoutchouc qui le relie à la machine. Le tube était alors complétement obscur, mais l'appareil ne tenait pas parfaitement; deux minutes après le tube s'illumine tout d'un coup pendant quelques secondes, puis tout rentre dans l'obscurité; deux minutes après, nouvelle apparition de lueurs, et toutes les deux minutes, avec une régularité admirable, la même succession de phénomènes se reproduisait.

---

(1) Fourcroy, *Mémoires de l'Académie des Sciences pour* 1788.

(2) Dans toutes mes expériences je me suis servi de petits bâtons de phosphore ayant environ 4 à 6 millimètres de diamètre. Ils étaient préparés au moment même où l'on devait s'en servir. Le phosphore employé était du phosphore purifié du commerce. On le faisait chauffer pendant quelque temps dans de l'eau ammoniacale, puis on le lavait avec soin. Il était alors presque blanc, très-transparent et très-flexible.

L'expérience a duré plus de trente-six heures; le manomètre montait de $\frac{1}{3}$ de millimètre environ par heure. Or il est évident que l'air ne rentrait pas tout d'un coup, mais d'une manière continue; seulement il fallait deux minutes environ pour qu'il s'accumulât la quantité d'oxygène nécessaire à l'inflammation.

2. Une petite cloche de 20 millimètres de diamètre et 250 millimètres de hauteur, contenant un bâton de phosphore, repose sur l'eau et est à moitié remplie d'un gaz dépouillé de son oxygène. La phosphorescence n'a plus lieu; mais si l'on regarde attentivement dans une obscurité profonde et avec des yeux rendus sensibles par un séjour un peu long dans l'obscurité, on voit, à des intervalles parfaitement réguliers, un petit nuage lumineux se former au-dessus de l'eau et grandir progressivement jusqu'au haut du tube; puis l'obscurité se fait jusqu'à ce qu'il se reforme un nouveau nuage, et ainsi de suite indéfiniment. L'explication de ce fait est simple et me semble démonstrative. L'oxygène dissous dans l'eau se diffuse d'une manière continue dans la partie supérieure de l'éprouvette et s'y accumule de plus en plus jusqu'à ce que sa quantité soit suffisante; alors l'inflammation se produit à la partie inférieure, où la quantité d'oxygène est la plus grande et où les conditions requises se trouvent tout d'abord remplies, et de là l'inflammation se communique à tout le mélange.

3. Voici encore une expérience très-simple : Un bâton de phosphore est placé horizontalement dans un ballon; un tube un peu étroit ouvert aux deux bouts traverse le bouchon et vient aboutir un peu au-dessus du milieu du bâton. Quand l'oxygène est épuisé, la phosphorescence cesse, mais pas d'une manière absolue. De temps en temps une lueur apparaît au milieu du bâton de phosphore à l'orifice du tube, puis se propage horizontalement, couvre tout le bâton et s'éteint au bout de quelques instants. Si l'air arrive en plus grande quantité, la phosphorescence est continue et le ballon présente l'aspect d'une boule laiteuse; si l'air a un accès trop facile, il n'y a de phosphorescence qu'à la surface du bâton, là où la vapeur de phosphore se trouve en quantité suffisante.

J'ajoute que ce fait d'une phosphorescence intermittente et régulière avait déjà été observé. J'ai trouvé dans les *Annales de Poggen-*

dorff une Note de Munck af Rosenchold [1] où il est question d'un briquet phosphorique hors d'usage dans lequel l'apparition des lueurs se reproduisait avec une grande régularité toutes les sept secondes.

Je ne crois pas que l'on puisse donner de ce phénomène une autre explication que celle qui précède. On ne saurait prétendre, par exemple, que la durée de l'intermittence est le temps employé par la vapeur de phosphore pour se reformer; car la vapeur de phosphore se produit très-facilement, et la preuve, c'est que, toutes les conditions restant les mêmes, si l'oxygène affluait en plus grande quantité, on aurait une phosphorescence continue.

Voici, d'après cela, comment j'envisagerais la marche du phénomène.

Considérons un morceau de phosphore dans un espace fermé, de température constante et tout d'abord absolument vide. Cet espace se saturera de vapeur de phosphore, et la force élastique de ces vapeurs restera invariable pendant tout le cours de l'expérience, quels que soient les gaz introduits plus tard dans cet espace, à la condition qu'ils n'exercent aucune action chimique sur les vapeurs de phosphore.

Cela posé, faisons entrer dans l'espace en question de l'oxygène d'une manière lente et progressive, et de telle sorte qu'à chaque instant le mélange gazeux puisse être considéré comme homogène. Tout d'abord la quantité d'oxygène sera *trop petite* pour la quantité de phosphore, et l'inflammation n'aura pas lieu. La pression de l'oxygène croissant progressivement, il arrivera un moment où l'inflammation se produira dans toute la masse et, à partir de ce moment, le mélange deviendra de plus en plus combustible et passera par un maximum de combustibilité quand la pression de l'oxygène sera le triple de celle de la vapeur de phosphore; puis elle ira progressivement en décroissant jusqu'au moment où, la quantité d'oxygène devenant *trop grande*, on aura dépassé de l'autre côté les limites de la combustibilité. Il y aurait donc pour chaque température deux limites entre lesquelles la combustion du phosphore par l'oxygène serait possible et en dehors desquelles elle ne pourrait avoir lieu.

---

[1] Munck af Rosenchold, *Poggendorff's Annalen*, Bd. XXXII; 1834.

Enfin, en poursuivant cet ordre d'idées, ne serait-il pas permis de se demander si l'on ne se trouverait pas là en présence d'une loi générale et si l'on n'aurait pas sous les yeux, à la température ordinaire, ce qui aurait lieu pour l'hydrogène et l'oxygène, par exemple, à une température de 500 degrés? Ce sont là d'ailleurs des questions très-délicates, sur lesquelles il est difficile de se prononcer.

Quoi qu'il en soit, le phénomène présenté par le phosphore n'est pas un phénomène isolé, et j'ai pu le constater d'une manière certaine pour deux autres corps, le soufre et l'arsenic.

On lit dans Berzélius [1] que si l'on frotte un morceau de soufre sur une brique chaude, mais non suffisamment pour l'enflammer, les traces liquides laissées par le soufre sur la brique sont visibles dans l'obscurité et laissent échapper des nuages lumineux; que d'ailleurs ce phénomène n'est pas dû à une oxydation du soufre, mais à sa transformation en vapeur, etc. Je crois même pouvoir affirmer que c'est cette expérience qui a suggéré à Berzélius sa théorie de la phosphorescence du phosphore. Les deux phénomènes sont en effet identiques, et l'un comme l'autre doit être attribué à l'oxydation.

Si l'on chauffe vers 200 degrés du soufre dans un tube à essai, le soufre reste obscur, mais au-dessus de lui s'élèvent des nuages lumineux.

Si l'on chauffe le soufre jusqu'à l'ébullition, dans un courant d'acide carbonique pur, il n'y a pas trace de phénomène lumineux. Il en est de même si l'on chauffe le soufre dans le vide de la pompe à mercure.

Enfin, dans l'oxygène pur, mêmes résultats que pour le phosphore.

Un tube de verre de 15 millimètres de diamètre, fermé à un bout et suivi à l'autre par un tube plus fin, contient quelques grammes de soufre et communique avec la pompe à mercure. On chauffe le soufre avec un bec Bunsen dont la flamme est convenablement masquée; la température est d'environ 200 degrés. Des nuages phosphorescents s'élèvent dans le tube; on fait le vide, ils disparaissent. On fait rentrer de l'oxygène pur à la pression ordinaire, la phosphorescence reparaît, mais faible; on diminue la pression de l'oxygène, la phosphorescence devient plus vive; enfin elle disparaît quand le vide est à peu près com-

---

[1] Berzélius, *Handbuch der Chemie*, Bd. I, s. 185, 1843. — Édition française, t. I, p. 177; 1845.

plet. On répète plusieurs fois ces alternatives; à plusieurs reprises on augmente la température, et chaque fois une explosion se produit dans le tube.

J'ai obtenu exactement les mêmes effets avec l'arsenic, sauf l'explosion dont je viens de parler en dernier lieu; seulement il faut élever un peu plus la température. Les nuages phosphorescents dans le tube à essai sont très-brillants; pas de trace de phosphorescence dans l'acide carbonique pur et dans le vide; phosphorescence plus vive dans l'oxygène un peu raréfié que dans l'oxygène pur.

Ainsi voilà deux corps simples tout aussi phosphorescents que le phosphore, seulement à une température plus élevée. Je pense qu'il en est de même du zinc, de l'antimoine, du cuivre, et que c'est à cette cause qu'il faut attribuer les nuages lumineux qui s'élèvent au-dessus des deux premiers métaux fondus, mais loin encore de leur température d'inflammation, et que je crois me rappeler avoir vus aussi au-dessus du cuivre; mais, comme ici le phénomène n'a lieu qu'à une température supérieure au rouge, il est bien plus difficile à constater, noyé qu'il est dans la lumière environnante.

Je suis convaincu qu'on ramènerait à la même cause les phénomènes lumineux présentés par un grand nombre de corps classés parmi les corps phosphorescents; mais pas tous évidemment : par exemple, le fluorure de calcium, le seul corps sur lequel j'aie fait des expériences décisives.

Du fluorure de calcium de la variété verdâtre, chauffé dans un courant d'acide carbonique pur passant depuis près de trente heures, et dans lequel un morceau de phosphore restait complétement obscur, devenait aussi lumineux que dans l'air. Il était également lumineux dans le vide. D'ailleurs, l'aspect du phénomène est tout autre qu'avec le phosphore et les corps dont je viens de parler : ce n'est plus une vapeur, c'est la masse totale du corps qui est lumineuse et qui présente la semi-transparence des corps incandescents.

IV. — *Bulles phosphorescentes.*

C'est un fait bien connu que l'eau dans laquelle a séjourné du phosphore donne des lueurs dans l'obscurité quand on l'agite. La plupart

des auteurs refusent, je ne sais pourquoi, au phosphore un degré quelconque de solubilité dans l'eau et attribuent le phénomène en question à des particules, des poussières de phosphore qui se seraient détachées des bâtons. Quand dans certaines conditions des bulles gazeuses traversent cette eau, ces bulles deviennent lumineuses. M. Müller [1] donne le fait comme nouveau, mais je le trouve signalé d'une manière très-explicite dans un Mémoire de Vauquelin [2] et dans le Mémoire de Berthollet [3] dont il a déjà été question. Je vais décrire les expériences que j'ai faites sur ce sujet : elles continueront à éclaircir les faits qui précèdent.

Il s'agissait d'abord de pouvoir produire à volonté des bulles de gaz très-pur et absolument dépouillé d'oxygène. J'ai employé avec beaucoup d'avantage l'appareil à azote décrit précédemment.

D'un autre côté, j'ai disposé sur le mercure plusieurs séries d'éprouvettes, de 20 millimètres de diamètre et 200 à 300 millimètres de hauteur, remplies à moitié de mercure, à moitié d'eau, dans diverses conditions.

A, eau absolument privée d'air et un bâton de phosphore;
B, eau ordinaire aérée et un bâton de phosphore;
C, eau ayant séjourné au contact du phosphore.

Pour obtenir les éprouvettes A, contenant de l'eau absolument privée d'air, je m'y prends de la manière suivante : de l'eau est mise en ébullition dans un ballon muni d'un tube adducteur; après que la vapeur est sortie en jet pendant une demi-heure environ, l'extrémité du tube est enfoncée dans le mercure; puis la cloche exactement remplie de mercure est amenée au-dessus du tube; la vapeur y pénètre en se condensant et en donnant lieu à des soubresauts violents, mais sans danger pour la cloche si on la tient solidement. Quand celle-ci est pleine d'eau, on la reverse sous le mercure et on la remplit de nouveau, mais seulement jusqu'à moitié. Quand l'eau est refroidie on y introduit un bâton

---

(1) MÜLLER, *Sur la lumière du phosphore* (*Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, 1870; *Ann. Pogg.*, t. CXLI.

(2) VAUQUELIN, *Rapport fait à la Société philomathique sur l'eudiomètre de Seguin.*

(3) BERTHOLLET, *Journal de l'École Polytechnique*, 3e cahier, p. 277.

de phosphore préparé à l'instant et démoulé sous le mercure même de la cuve.

L'azote introduit bulle à bulle dans la cloche A ne donne lieu à aucun phénomène : pas d'oxygène, pas de phosphorescence.

Dans B et C chaque bulle est vivement lumineuse; quand elle crève à la surface de l'eau, elle se continue sous forme d'un petit nuage lumineux.

Les expériences ayant été répétées un grand nombre de fois, le mercure finit par être refoulé de l'éprouvette A, et l'eau vient se répandre en couche mince à la surface du mercure; elle y forme immédiatement une très-belle nappe lumineuse d'où s'élèvent des nuages phosphorescents.

Dans B et C les bulles finissent par n'être plus lumineuses, l'oxygène finissant par être épuisé dans B; et dans C soit l'oxygène, soit le phosphore.

Si, au lieu de prendre de l'azote parfaitement pur, on fait passer dans une autre série de cloches de l'hydrogène, de l'azote, de l'acide carbonique provenant d'un appareil monté avec soin dans les conditions ordinaires, chaque bulle, même dans A, est vivement phosphorescente.

Si l'on fait passer de l'air ordinaire, aucune bulle n'est phosphorescente, mais des nuages se forment au-dessus du liquide.

Avec l'oxygène pur, les bulles ne sont pas phosphorescentes, et il ne se forme pas de nuages phosphorescents au-dessus du liquide.

Ces faits me paraissent parfaitement concluants.

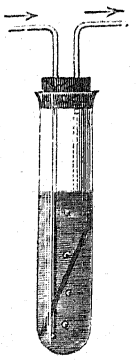
Dans chaque bulle qui se forme au sein de l'eau se diffuse de la vapeur de phosphore. S'il s'y trouve en même temps de l'oxygène en petite quantité, la phosphorescence a lieu; s'il est en quantité trop grande, elle ne se produit plus. A la température ordinaire, la quantité contenue dans l'air est déjà trop grande.

Dans les tubes B et C, chaque bulle d'azote pur formant un vide au milieu du liquide, du phosphore et de l'oxygène s'y diffusent à la fois, et la combinaison a lieu. L'expérience ayant réussi avec de l'eau prise dans un flacon de phosphore bien fermé où elle était depuis plus de six mois, il en résulte que l'oxygène dissous dans l'eau et le phosphore qui s'y trouve, à quelque état que ce soit, ne se combinent pas entre

eux. J'ai cherché à vérifier le fait par une expérience directe. J'ai rempli à moitié d'eau aérée une éprouvette placée sur le mercure, puis j'y ai fait passer un bâton de phosphore préparé à l'instant avec du phosphore très-pur et lavé très-soigneusement. Au bout de deux mois, l'eau ne présentait pas la moindre trace d'acidité, et les bulles d'azote y étaient parfaitement phosphorescentes. Une seconde éprouvette placée en même temps à côté, mais l'orifice en haut et ouvert, a donné au bout de quelques jours des traces très-marquées d'acidité. Je pense donc que l'eau des flacons où l'on conserve le phosphore devient acide de la manière suivante : le phosphore dissous dans l'eau émet des vapeurs à la surface, ces vapeurs se combinent avec l'oxygène de l'air, et le produit acide de la combustion retombe dans l'eau du flacon et s'y dissout.

Ces expériences préliminaires ayant établi rigoureusement la condition de phosphorescence des bulles, je les ai poussées un peu plus loin d'une manière plus simple, en me contentant de faire passer les bulles gazeuses dans un tube à essai faisant fonction de flacon laveur et contenant de l'eau et un petit bâton de phosphore (*fig.* 5).

Fig. 5.



Avec l'oxygène pur ou à peu près : rien, sauf des nuages phosphorescents à la sortie de l'appareil.

Avec de l'oxygène à 20 pour 100 d'azote : même résultat.

Avec l'air : bulles non phosphorescentes, mais nuages lumineux au-dessus du liquide.

Mélange d'azote et d'oxygène contenant 15 pour 100 d'oxygène :

bulles non phosphorescentes, mais les nuages sont plus lumineux qu'avec l'air.

Mélange d'azote et d'oxygène contenant 10 pour 100 d'oxygène : bulles lumineuses, mais non dans tout leur parcours; elles ne le deviennent qu'à 1 centimètre environ de la surface.

Mélange d'azote et d'oxygène contenant 5 pour 100 d'oxygène : bulles très-phosphorescentes dans tout leur parcours; elles présentent un maximum d'éclat vers le milieu de la colonne liquide.

Ainsi, à la température des expériences, qui était de 12 à 13 degrés, il ne commençait à y avoir de bulles lumineuses qu'avec l'azote contenant au plus 10 pour 100 d'oxygène, et encore la quantité de phosphore diffusée ne devenait suffisante qu'à une petite distance de la surface.

Dans l'azote contenant 5 pour 100 d'oxygène les bulles sont magnifiques et présentent un maximum d'éclat dans le milieu de leur parcours. Plus bas, la quantité de phosphore diffusée est insuffisante; plus haut, elle devient trop grande pour la quantité d'oxygène qui reste.

Les phénomènes s'expliquent donc dans leurs plus petits détails. Voici encore une expérience que je trouve dans le *Traité de Chimie* de Berzélius (1).

« L'eau dans laquelle on conserve du phosphore possède la singulière propriété de luire dans une bouteille bien bouchée, toutes les fois qu'on l'agite, et de répandre quelquefois, sans cause apparente, une lueur qui se dissipe instantanément. Lorsqu'on découpe une figure dans un morceau de papier noir et qu'on le colle ensuite sur la bouteille, on voit, chaque fois qu'on agite le flacon dans l'obscurité, la figure se dessiner en traits lumineux. Si l'on enlève le bouchon ou si on ne l'ajuste pas bien, l'eau perd de suite sa propriété de luire et ne la recouvre qu'après que la bouteille est restée bouchée pendant quelque temps. C'est là encore un phénomène dont nous n'avons point l'explication. »

L'explication est bien simple : il n'y a de lueurs que quand on agite, car c'est alors seulement, au sein des bulles, que le phosphore en vapeur peut se rencontrer avec l'oxygène. Si le flacon est ouvert,

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. I, édition française, p. 188.

c'est de l'air qu'on a au-dessus du liquide, de l'azote à 21 pour 100 d'oxygène, qui ne donne pas de bulles phosphorescentes. Si le flacon est resté quelque temps fermé, l'oxygène de l'air a disparu en tout ou en partie, et alors les bulles sont phosphorescentes, aux dépens de l'oxygène qui reste dans l'air du flacon et de celui qui se trouve dissous dans l'eau.

L'éclat des bulles phosphorescentes qu'on obtient avec l'azote mêlé à 4 ou 5 pour 100 d'oxygène et de l'eau ayant séjourné au contact du phosphore me fait penser qu'on aurait dans ces bulles un procédé très-sensible pour révéler la présence du phosphore en nature, et qui, dans certains cas, pourrait être substitué avec avantage au procédé de Mitscherlich. Quand la quantité de phosphore est très-petite, on n'obtient avec l'appareil de Mitscherlich qu'un phénomène fugitif et de l'apparition duquel on n'est pas maître. Au contraire, l'eau qui a séjourné au contact d'une quantité de phosphore incroyablement petite, et qui d'ailleurs n'en a point paru diminuée, peut donner avec le mélange convenable d'azote et d'oxygène des bulles phosphorescentes qu'on peut produire à volonté, et dont on peut laisser passer un très-grand nombre dans le liquide avant que la phosphorescence cesse de se produire.

V. — *Forces élastiques de la vapeur de phosphore.*

Du moment où la question de proportions entre la vapeur de phosphore et l'oxygène joue un si grand rôle dans la combustibilité du mélange, il était intéressant de déterminer, au moins approximativement, la force élastique de la vapeur de phosphore dans le voisinage des températures atmosphériques. Cette détermination n'a, que je sache, jamais été faite; je n'ai trouvé sur ce sujet que des expériences de M. Schrötter [1] pour des températures supérieures à 160 degrés et de M. Hittorf [2] pour des températures encore plus élevées.

L'appareil dont je me suis servi (*fig.* 6) est un tube en U de 1 cen-

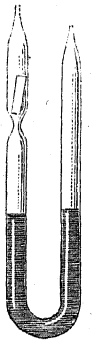
---

[1] Schrötter, *Mémoires de l'Académie de Vienne*, t. I, p. 130; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 406.

[2] Hittorf, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CXXVI, p. 193.

timètre environ de diamètre intérieur et 20 centimètres de hauteur. Une des branches présente un étranglement, et au-dessus de cet étran-

Fig. 6.



glement est placé un bâton de phosphore. Le liquide qui doit servir à mesurer les pressions et le bâton de phosphore étant introduits, l'appareil était mis en communication, par ses deux branches, avec la pompe à mercure, et le vide se faisait simultanément des deux côtés. Quand il avait été amené aussi loin que possible, on fermait les deux branches à la lampe, et quoique ces fermetures fussent successives, comme l'appareil était en ce moment en communication avec l'ampoule vide de la pompe, il ne pouvait en résulter de différence de pression. Le vide était fait sur l'air, et il n'était évidemment pas absolu. L'erreur qui peut en résulter est bien faible; car, en admettant que le vide soit fait seulement à $\frac{1}{2}$ millimètre, la disparition de l'oxygène du côté du phosphore ne peut entraîner qu'une différence de pression de $\frac{1}{10}$ de millimètre.

L'appareil ainsi préparé était placé dans une grande cuve en tôle, d'une capacité de 40 litres, et fermée par une glace à sa partie antérieure. L'eau était agitée constamment, et la différence des niveaux était relevée au cathétomètre.

J'ai d'abord employé le mercure, mais il s'altère très-vite au contact de la vapeur de phosphore : le ménisque correspondant se déprime, et il en résulte des erreurs de capillarité dont la correction, quand il s'agit de quantités aussi petites, entraîne de grandes incertitudes.

J'ai cru parer à la difficulté en remplaçant le mercure par l'acide sulfurique concentré. Sitôt qu'on a fait le vide, l'acide sulfurique a laissé dégager des bulles; pour faciliter leur départ on a entouré le tube d'eau chaude : le vide a été maintenu pendant toute une journée. Les bulles ayant cessé de se dégager, on a fermé l'appareil; mais il s'est présenté un phénomène curieux : l'acide sulfurique montait constamment du côté du phosphore et accusait entre les deux branches une différence de niveau qui allait continuellement en augmentant. Je n'ai donc pu tirer aucun parti de cet appareil.

On ne pouvait guère songer à l'eau : avec un liquide aussi volatil, il suffirait d'une différence de température très-faible entre les deux branches pour amener des erreurs supérieures aux quantités à mesurer. J'ai eu alors recours à la glycérine.

L'appareil a fonctionné très-correctement, et les tensions observées se retrouvaient identiques, soit qu'on élevât, soit qu'on abaissât la température. Il est du reste curieux de voir avec quelle rapidité la force élastique de la vapeur de phosphore prend son état d'équilibre. La moindre quantité d'eau froide ajoutée au bain amenait immédiatement à la surface du tube un dépôt de cristaux de phosphore. Ces cristaux finissent par acquérir des dimensions assez considérables; ils sont tout à fait transparents et présentent un très-grand éclat, qui rappelle celui du diamant.

Voici les nombres obtenus, exprimés en colonnes de glycérine :

Première série.

14°,8	0mm,93
19,1	1,10
23,6	1,59
29,4	2,65
33,7	3,71
39,5	5,31
41,2	5,42
41,6	5,55
42,2	5,69
39,6	5,30
35,4	4,39
33,5	3,65

Première série (suite).

29°,5	2mm,61
25,2	2,24
22,4	1,57
19,10	1,12
17,2	1,02

Deuxième série.

10°,4	0mm,54
10,6	0,57
15,5	0,87
20,14	1,20
25,3	1,91

En voulant modifier l'appareil pour mesurer la force élastique de la vapeur dans le voisinage de zéro, j'ai fait involontairement tomber dans le liquide un petit cristal de phosphore détaché des parois. Quelques instants après il s'était établi une différence de niveau considérable, due au dégagement de quelque gaz résultant de l'action du phosphore sur la glycérine. L'expérience n'a donc pu être continuée.

En prenant la moyenne des résultats fournis par les expériences qui précèdent et réduisant les pressions en colonnes d'eau, on obtient, pour les forces élastiques des vapeurs de phosphore à différentes températures, les valeurs suivantes :

Température.	Force élastique.
5°	0mm,46
10	0,68
15	1,02
20	1,63
25	2,42
30	3,50
35	5,27
40	6,82

Une autre série d'expériences, faites avec un manomètre à mercure, à

des températures supérieures à celle de la fusion du phosphore, a donné les résultats suivants :

Température.	Force élastique.
45°	6,0 mm
50	7,0
55	8,4
60	10,1
65	12,5
70	15,5
75	20,0
80	22,1
85	27,0
90	33,1
95	41,1
100	48,6

Les deux tableaux ne se raccordent pas exactement, mais l'appareil laissait à désirer dans le dernier cas, parce qu'il était resté dans le tube une petite quantité de gaz dont on n'a pu tenir compte que d'une manière approchée, et parce que le niveau du mercure en contact avec le phosphore était difficile à observer. Malgré cette cause d'incertitude sur la valeur numérique des pressions, les nombres du dernier tableau donnent une idée suffisante de la marche du phénomène.

VI. — *Phosphorescence dans l'oxygène pur. Influence de la température.*

J'ai déjà dit que Fourcroy [1] avait le premier signalé ce fait remarquable que le phosphore ne luit pas dans l'oxygène pur à la température et à la pression ordinaires de l'atmosphère.

C'est lui aussi qui, dans le Mémoire fait en commun avec Vauquelin [2] et déjà cité, a fait voir que la phosphorescence, qui n'a pas lieu

---

[1] Fourcroy, *Mémoires de l'Académie des Sciences pour* 1788.
[2] Fourcroy et Vauquelin, *loc. cit.*

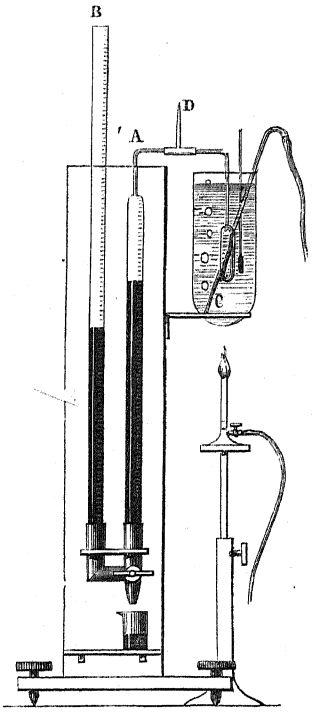
à la température ordinaire, apparaît à 22 degrés R. (27°,5 C.) et se maintient aux températures supérieures.

Plus tard Bellani [1] montrait qu'on pouvait faire paraître la phosphorescence sans élever la température, en raréfiant l'oxygène.

Enfin je lis dans une Note de Schweigger [2] que plus l'oxygène est raréfié et plus basse est la température à laquelle la phosphorescence commence.

J'ai voulu préciser un peu mieux la pression limite à laquelle commence la phosphorescence à chaque température et pour cette recherche je me suis servi de l'appareil suivant (*fig.* 7).

Fig. 7.



C'est un manomètre à air libre, semblable aux manomètres de M. Regnault. Les deux tubes, de même diamètre (20 millimètres environ),

(1) Bellani de Munza, *Bulletin de Pharmacie*, 5e année, p. 489, 1813.
(2) Schweigger, *Schweigger's Journal*, t. XL, p. 70.

reliés inférieurement par un robinet à trois voies, sont gradués en millimètres. Le tube A communique par un tube capillaire avec un réservoir cylindrique de 20 millimètres de diamètre et 150 millimètres de hauteur, contenant un bâton de phosphore. Ce réservoir est placé au milieu d'un cylindre en verre rempli d'eau. Ce cylindre peut être chauffé par la partie inférieure et l'eau maintenue dans un état d'agitation constante au moyen d'une soufflerie dont le vent s'échappe au fond du cylindre.

L'appareil est d'abord mis, par la tubulure latérale D, en communication avec une pompe à mercure. On fait le vide, puis on laisse rentrer de l'oxygène pur; quand cette opération a été répétée trois ou quatre fois, on ferme définitivement le tube D à la lampe.

Pour faire une observation, on verse du mercure par le tube B, de manière à avoir dans l'appareil un excès de pression relativement à la température à laquelle on opère ; puis, la température étant bien stationnaire, on fait écouler très-doucement le mercure du tube A, jusqu'à ce qu'on voie apparaître la phosphorescence. On lit la division à laquelle le mercure s'est arrêté dans le tube A, puis, en tournant la clef, on rend la pression du côté A, de manière à faire disparaître toute trace de phosphorescence; au bout de dix minutes, on fait écouler le mercure de A, et l'on fait ainsi cinq ou six observations consécutives à la même température. Chaque fois on lit la division à laquelle a affleuré le mercure dans le tube A. Quelquefois les observations sont tout à fait concordantes, d'autres fois on a des écarts de 10 à 15 millimètres. On prend la moyenne des six observations et, en tournant convenablement le robinet, on amène le mercure du tube A à affleurer à la division moyenne, les deux branches du manomètre communiquant entre elles. On lit la division à laquelle le mercure affleure dans chacune d'elles, et la différence donne ce qu'il faut retrancher de la hauteur barométrique ou lui ajouter pour avoir la pression à laquelle la phosphorescence a apparu.

Cette apparition se fait d'une manière très-nette : l'inflammation se déclare en un point, et instantanément envahit tout le tube. Malgré cette netteté de l'apparition, les expériences consécutives, faites à une même température, présentent entre elles de petites différences, qui ne dépassent du reste jamais le $\frac{1}{60}$ de la pression totale. Ces différences

peuvent tenir à de petites variations de température, à la rapidité plus ou moins grande avec laquelle on a fait écouler le mercure; mais je crois qu'il faut les attribuer surtout à la nature même du phénomène qui, comme tout phénomène limite, ne peut jamais, si je puis m'exprimer ainsi, offrir de contours bien arrêtés.

Un point important est de laisser un intervalle suffisant entre deux expériences consécutives, de manière à laisser se dissiper la chaleur produite par l'inflammation précédente. C'est cette circonstance qui rend impossible la marche inverse de celle que j'ai suivie, c'est-à-dire celle qui consisterait à observer la pression à laquelle cesse la phosphorescence. Dans ce cas les observations présentent entre elles des écarts beaucoup plus grands.

Je dois enfin signaler une dernière difficulté que j'ai rencontrée dans ces expériences. En faisant, à des époques différentes, avec le même appareil des séries d'observations tout à fait indépendantes, et dans lesquelles le phosphore et l'oxygène avaient été renouvelés, je n'ai pas retrouvé les mêmes nombres absolus, bien que dans chaque série la marche du phénomène fût très-régulière. La différence venait-elle du phosphore ou de l'oxygène? J'ai toujours préparé l'oxygène de la même manière, avec du chlorate de potasse seul, sans mélange d'oxyde.

Je transcris les deux séries les plus complètes que j'aie obtenues :

I.

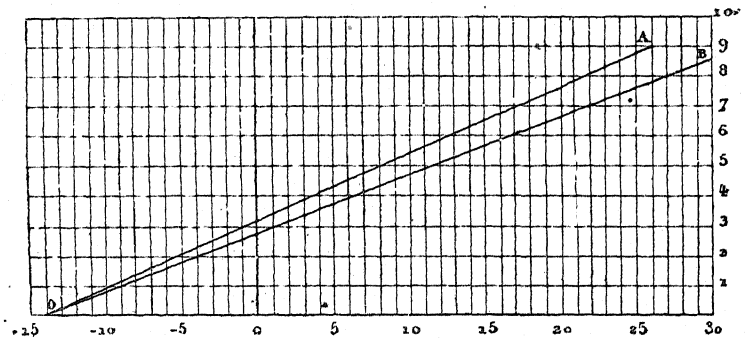
Température.	Pressions observées.	Pressions calculées par la formule $y = 320 + 23,19\,t$.	
1°,4	355	352,5	+ 2,5
3,0	387	389,6	— 2,6
4,4	408	422,0	— 14,0
5,0	428	436,0	— 8,0
6,0	460	459,0	+ 1,0
8,9	519	526,0	— 7,0
9,3	538	535,0	+ 3,0
11,5	580	586,0	— 6,0
14,2	650	649,3	+ 0,7
18,0	730	737,0	— 7,0
19,2	760	765,9	— 5,9

II.

Température.	Pressions observées.	Pressions calculées par la formule $y = 270 + 19,57\,t$.	
1°,4	298	297,4	+ 0,6
2,1	316	311,1	+ 5,0
5,1	366	369,8	— 3,8
7,6	425	418,7	+ 6,3
8,2	432	430,5	+ 1,5
11,0	495	485,2	+ 9,8
15,2	570	567,4	+ 2,6
16,0	595	584,0	+ 11,0

En cherchant à construire par points les courbes qui ont les températures pour abscisses et pour ordonnées les pressions, on reconnaît immédiatement que chacune des deux séries est très-exactement représentée par une droite (*fig.* 8). En prolongeant ces deux droites AO et

Fig. 8.



OB, elles viennent se couper en un même point de l'axe des abscisses, à — 13°,8. Si ce n'est pas une coïncidence fortuite, cela indiquerait qu'à cette température la tension de vapeur du phosphore est absolument nulle. Quant à l'inclinaison inégale des deux droites, peut-être pourrait-on l'expliquer par la supposition que dans les deux cas la force élastique de la vapeur de phosphore n'atteignait pas exactement la même valeur. Je n'ai pas cru nécessaire de calculer par des procédés plus ou moins compliqués l'équation de ces droites. En partant du fait qu'elles se coupent au point qui correspond à $t = -13°,8$ et

que l'ordonnée à l'origine est 320 pour la première OA et 270 pour la seconde OB, j'ai pris les deux équations

$$y = 320 + 23,19\,t,$$
$$y = 270 + 19,57\,t,$$

et j'ai mis en regard des résultats observés ceux qu'on déduit de ces formules. Les dimensions relatives de l'appareil que j'employais ne m'ont pas permis de pousser les expériences au-dessous de zéro ni au-dessus de 19 degrés pour la première série et 16 degrés pour la seconde. Vauquelin et Fourcroy ont trouvé que la phosphorescence commençait dans l'oxygène pur sous la pression normale à 27°,5. Je lis dans le *Traité de Chimie* de Gmelin que Davy avait trouvé 27 degrés dans certaines expériences et des nombres compris entre 16 et 27 dans d'autres. La première des droites donne 19 degrés, la seconde 24°,8. Je lis aussi dans le même Ouvrage que dans une expérience Davy a trouvé qu'à la pression de 1 $\frac{1}{2}$ atmosphère la phosphorescence commençait dans l'oxygène pur au point juste de fusion du phosphore. Or, en prenant pour cette température 44°,2, la seconde formule donne pour y 1135 millimètres, ce qui est exactement le nombre trouvé par Davy.

VII. — *Phosphorescence dans les mélanges gazeux renfermant de l'oxygène.*

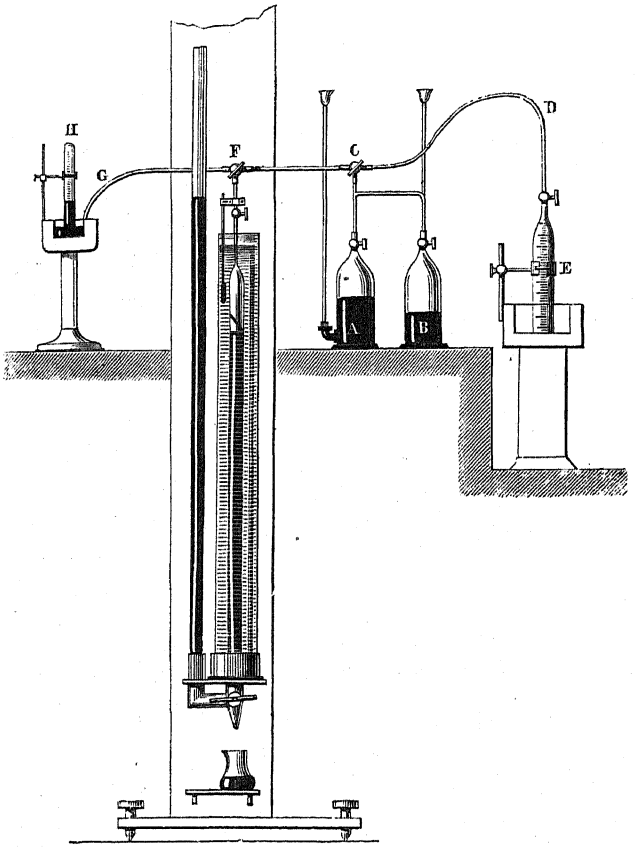
On admet généralement que, lorsque du phosphore est placé dans un mélange d'oxygène et d'un autre gaz sans action chimique sur lui, le gaz inerte n'a d'autre effet que de délayer l'oxygène et que, quelle que soit la composition du mélange, du moment où l'oxygène y possède la pression à laquelle il faudrait le réduire, s'il était pur, pour que la phosphorescence fût possible, la phosphorescence a lieu.

Pour vérifier cette assertion, j'ai employé le procédé suivant (*fig.* 9) :

La partie essentielle de l'appareil est un manomètre analogue à celui qui a déjà été décrit. Les deux tubes sont d'égal diamètre (20 millimètres), tous deux sont divisés en millimètres; le tube ouvert a environ 2 mètres de long; l'autre est fermé par un excellent robinet d'acier de Golaz. Un morceau de phosphore est suspendu à la partie su-

périeure par un fil de platine. Le tube tout entier est renfermé dans un manchon en verre dans lequel circule de bas en haut un courant

Fig. 9.



d'eau continu. Un thermomètre sensible placé à la hauteur du phosphore donne la température qu'on a cherché à conserver la même, autant que possible, pendant tout le cours des expériences faites sur un même gaz. Ces expériences durant nécessairement plusieurs jours, il fallait saisir les occasions favorables.

La marche des expériences est la même que celle qui a déjà été indiquée. Le mélange étant introduit dans le tube, on établit un excès de pression, de manière à empêcher toute phosphorescence. On fait alors couler le mercure du tube fermé jusqu'à ce que la phosphorescence

apparaisse; on rend immédiatement la pression après avoir noté la division où s'est arrêté le mercure. On répète l'expérience cinq ou six fois à des intervalles suffisants. On calcule la position moyenne qu'a prise le mercure et l'on mesure, en mettant les deux branches du manomètre en communication, à quelle pression elle correspond.

La plus grande difficulté était la préparation des mélanges gazeux, leur introduction dans le tube à phosphore et leur analyse. Voici comment j'ai opéré.

L'oxygène et le gaz en expérience, préparés avec tout le soin possible, étaient renfermés dans deux petits gazomètres à mercure A et B, fermés en haut par un robinet en verre. Ces deux gazomètres communiquaient par le robinet à trois voies C et le fil capillaire de cuivre D avec une cloche divisée E, placée sur une cuve profonde. Le robinet C ouvrait aussi la communication du côté du manomètre; enfin en F se trouvait encore un robinet à trois voies permettant de conduire le gaz dans le tube à phosphore ou de le rejeter à l'extérieur par le tube de dégagement G.

On commençait, au moyen du manomètre, par faire le vide dans toute la partie droite de l'appareil; puis, par un jeu convenable des robinets, on faisait dans E un mélange des deux gaz en proportion déterminée. On faisait alors passer une partie de ce mélange dans le tube à phosphore. Une fois les expériences terminées, on refoulait le gaz par le tube abducteur G et on le recueillait dans une petite cloche H ou un eudiomètre, suivant les cas, pour en faire l'analyse. Bien des fois on a fait passer directement une partie du mélange de la cloche E dans la cloche à analyse H. On a pu constater ainsi que, pendant le cours des expériences sur un mélange donné, la composition du mélange ne variait pas d'une manière sensible au contact du phosphore; du reste, comme je l'ai déjà dit, on éteignait la phosphorescence presqu'au moment même où elle commençait à apparaître.

Les résultats obtenus pour chaque gaz étaient portés sur un papier quadrillé, en prenant pour ordonnées les pressions observées et pour abscisses les proportions de gaz inerte contenues dans le mélange. Ainsi l'origine ou l'abscisse zéro correspondait à l'oxygène pur, l'abscisse x au mélange qui, sous un volume 1, contenait x de gaz inerte et $1 - x$ d'oxygène. Si y est la pression observée relative au mélange x,

la force élastique de l'oxygène dans le mélange est évidemment $y(1-x)$: il est donc facile de déduire la courbe des pressions de l'oxygène de celle qui représente les pressions totales.

Avant d'en venir aux résultats de l'expérience, il ne sera pas inutile d'examiner quelle serait la configuration de la courbe ainsi construite dans l'hypothèse énoncée en tête de ce chapitre, savoir que l'oxygène doit avoir dans le mélange exactement la force élastique à laquelle il faudrait le réduire s'il était pur, pour que, la température restant la même, la phosphorescence eût lieu. Soient a cette force élastique et y celle du mélange qui contient x de gaz inerte : la force élastique de l'oxygène dans le mélange est $y(1-x)$, et cette force élastique doit être constante et égale à a; on a donc l'équation

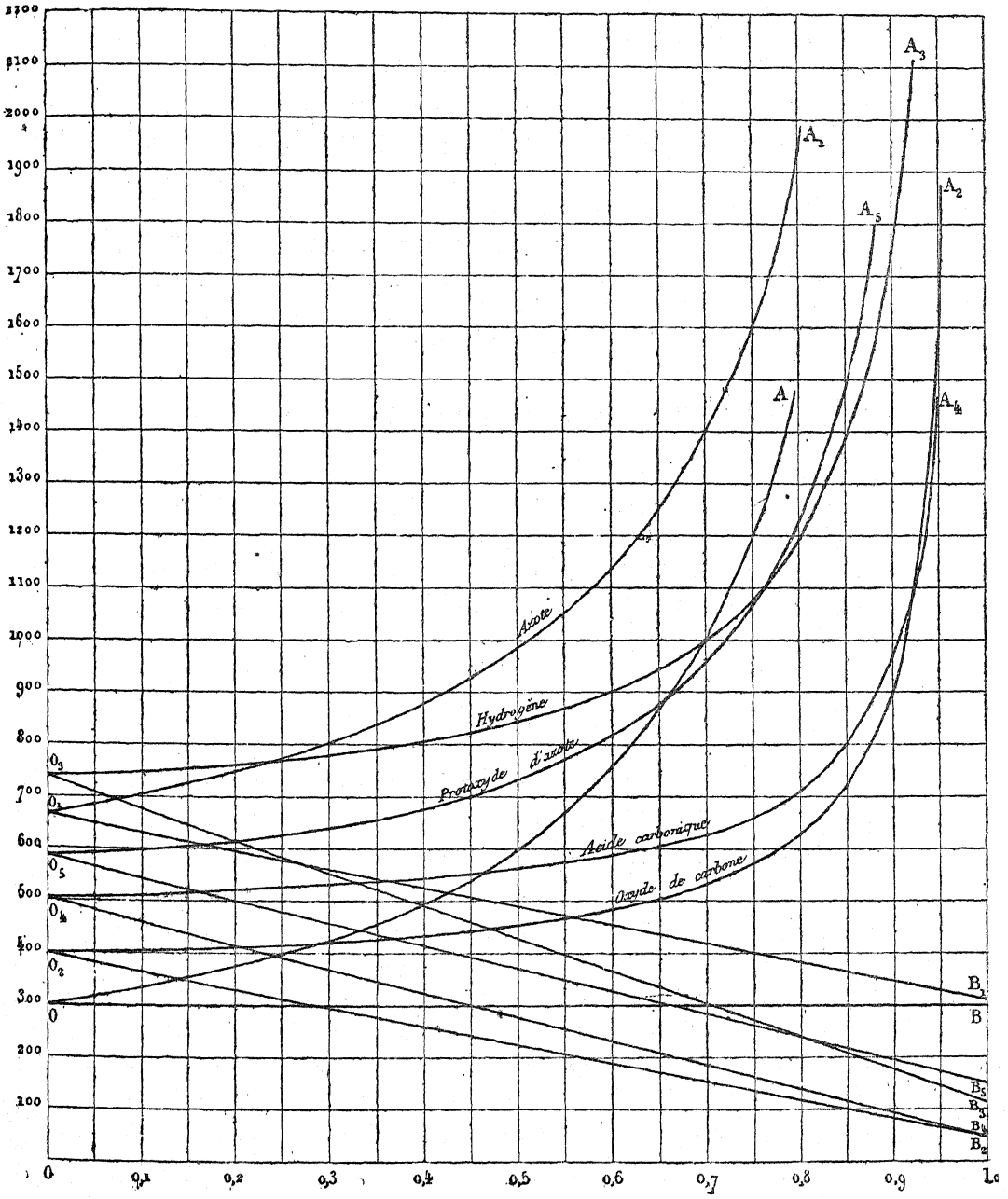
$$y(1-x)=a,$$

équation d'une hyperbole équilatère OA (*fig.* 10) ayant pour asymptotes l'axe des x et la droite $x=1$. Cette hyperbole coupe en O l'axe des y, et le coefficient angulaire de la tangente en ce point a également pour valeur a; quant à la pression de l'oxygène dans le mélange, elle est évidemment représentée par une parallèle OB à l'axe des x, menée à la distance $y=a$.

Je n'ai trouvé ce résultat pour aucun gaz. Les pressions totales sont bien toujours représentées par des hyperboles équilatères; mais ces hyperboles n'ont plus pour asymptote l'axe des x, mais une parallèle à cet axe. La pression de l'oxygène dans le mélange est bien représentée par une droite, mais cette droite n'est pas parallèle à l'axe des x; elle a toujours un coefficient angulaire négatif, et s'approche par suite de l'axe des x à mesure que x augmente. Elle n'a pas du reste la même inclinaison pour les différents gaz essayés, ce qui prouve que la nature du gaz a une influence; laquelle? C'est ce que je n'ai pu encore apercevoir.

Il eût été désirable, pour faciliter les comparaisons, que les courbes relatives aux différents mélanges gazeux fussent toutes rapportées à une même température. Il eût fallu pour cela, ou que toutes les expériences fussent faites à une même température, ce qui est évidemment impossible, ou que pour chaque mélange on fît plusieurs séries d'observations à des températures notablement différentes, de manière à

Fig. 10. — *Limite supérieure des pressions auxquelles se produit la phosphorescence dans un mélange d'oxygène et d'un gaz sans action sur le phosphore.*



pouvoir, pour chaque mélange donné, construire la courbe des pressions en fonction de la température; mais il eût fallu, pour cela, multiplier dans une proportion énorme, et peut-être sans aucun profit, les observations. Or ces expériences ne tardent pas à devenir très-fastidieuses : l'obligation de rester de longues heures dans une obscurité absolue, de ne pouvoir commencer les observations qu'après un assez long séjour dans l'obscurité, jusqu'à ce que l'œil ait acquis une sensibilité suffisante; la nécessité, pour faire les lectures ou les diverses manipulations, de ne s'éclairer qu'avec une lumière extrêmement faible sous peine de perdre beaucoup de temps à recouvrer cette sensibilité, sont des conditions de travail peu favorables et pour l'esprit et pour la santé, et à plus d'une reprise j'ai été contraint de m'arrêter.

VIII. — *Résultats obtenus avec les différents gaz.*

Mélange d'azote et d'oxygène. — Tous les observateurs ont remarqué que la phosphorescence est plus vive avec l'azote qu'avec tout autre gaz : aussi est-ce pour ce mélange que les expériences ont été le plus faciles. On déterminait la composition du mélange en absorbant l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse.

Les expériences ont été faites à des températures comprises entre 15 et 16 degrés. Elles ont donné les résultats suivants :

Composition du mélange.	Pression observée.	Pression calculée.	Différence.
x	y		
	mm	mm	mm
0,000	670	670	0
0,050	685	685	0
0,200	730	747	— 17
0,293	790	798	— 8
0,450	945	925	+ 20
0,500	1010	990	+ 20
0,600	1129	1135	— 6
0,700	1389	1397	— 8
0,792	1895	1895	0
		Somme =	+ 1

Les nombres de la troisième colonne sont les ordonnées de l'hyperbole $O_1 A_1$ (*fig.* 10) qui a pour équation

$$y(1-x) + 360x - 670 = 0.$$

Leur accord avec les nombres observés est tout à fait satisfaisant, surtout si l'on considère que ces nombres ne correspondent pas exactement à une même température et que les deux observations qui présentent l'écart positif le plus grand sont celles qui ont été faites à la plus haute température.

Les pressions de l'oxygène dans le mélange sont, par suite, données par la formule

$$y = -360x + 670,$$

c'est-à-dire une droite $O_1 B_1$, qui s'abaisse vers l'axe des x avec le coefficient angulaire -360.

Je n'ai pas fait de série d'observations à une autre température; mais j'ai observé avec beaucoup de précision que, sous la pression de 766,5, un morceau de phosphore placé dans un tube de verre de même diamètre que celui du manomètre cessait de luire dans l'air à la température de 7°,2. Or, à cette température, la pression maximum de l'oxygène pur est 440. Si l'on joint par une droite les deux points correspondant à ces données, on a une ligne exactement parallèle à la première, car son coefficient angulaire est $\frac{5}{4}(440 - \frac{1}{5}766,5) = 358,4$ (au lieu de 360). Il résulterait de là que, pour avoir les courbes relatives à l'azote pour les différentes températures, il n'y aurait qu'à modifier le terme constant de l'équation et à le remplacer, dans chaque cas, par la pression maxima de l'oxygène pur correspondant à cette température.

Je vais indiquer comment j'ai obtenu le nombre 7°,2 cité plus haut. Le dimanche 16 février 1873, vers 7 heures du soir, les diverses pièces dépendant du cabinet de Physique du lycée de Montpellier étaient à des températures comprises entre 7°,1 et 8°,7. Un morceau de phosphore, suspendu par un fil de platine, a été porté successivement dans ces pièces et observé à distance, de manière à éviter l'influence de l'observateur. Voici les résultats obtenus :

Pièce à	8°,7,	phosphorescence assez vive, nuages lumineux.
»	8,6,	» moins de nuages.
»	8,5,	phosphorescence très-pâle et intermittente.
»	8,4,	pas de phosphorescence.

La phosphorescence avait donc lieu dans l'air libre à 8°, 5.

On eut alors l'idée d'introduire le phosphore dans un tube à essai fermé à un bout et de même diamètre à peu près que le tube manométrique. Il luisait dans la pièce dont la température était 8°, 4. Il luisait encore très-faiblement dans une pièce dont la température était 7°, 3, mais ne luisait plus dans une autre où elle était 7°, 1. Il est évident que le tube en verre empêchait le refroidissement du phosphore par voie de rayonnement.

Je ferai encore deux remarques sur les mélanges d'azote et d'oxygène. La première, c'est qu'à la pression atmosphérique ordinaire et à la température de 12 à 13 degrés les bulles qui traversent l'eau en contact avec du phosphore ne sont lumineuses que si le mélange contient au moins 90 pour 100 d'azote. Or, à cette température, il faudrait une pression de $2^{atm},7$ pour empêcher le phosphore de luire dans ce mélange, c'est-à-dire une pression 2,7 fois plus grande. Ce résultat semble s'expliquer facilement et même apporter un nouveau témoignage en faveur de la théorie que j'ai essayé d'établir. Il prouverait tout simplement que la vapeur de phosphore qui émane du phosphore dissous dans l'eau a une force élastique qui n'est que $\frac{1}{2,7}$ de la force élastique maxima à la même température, à moins que la vapeur d'eau n'ait elle-même une influence, ce que je ne crois pas.

La seconde remarque, c'est qu'il me semble y avoir une analogie frappante entre les résultats présentés ici pour le phosphore et ceux auxquels M. P. Bert [1] est arrivé pour la respiration des animaux. Le savant physiologiste a montré que, si l'on fait varier la pression à laquelle l'être vivant est soumis, les proportions d'oxygène et d'azote qui constituent l'air cessent d'être les plus favorables à la respiration; que si la

[1] P. Bert, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 mars 1874, p. 911.

pression augmente, l'air est trop riche en oxygène; que si elle diminue, il est trop pauvre, et que si l'on veut que la respiration continue à s'effectuer sans trouble, il faut faire varier la richesse en oxygène de l'air en sens inverse de la pression. Ainsi M. Bert trouve qu'à la pression de 340 millimètres la respiration s'effectue convenablement dans un mélange contenant 0,55 d'azote, et à la pression de 250 millimètres dans un mélange à 0,37; ou, en adoptant les notations déjà employées, à des valeurs de x égales à

$$0{,}37, \quad 0{,}55, \quad 0{,}792,$$

correspondent des valeurs de y

$$250^{mm}, \quad 340^{mm}, \quad 760^{mm},$$

et, par suite, des pressions d'oxygène $y(1-x)$ égales à

$$157^{mm},50, \quad 153^{mm}, \quad 152^{mm},$$

c'est-à-dire que, pour que la respiration s'effectue bien, il faut que l'oxygène ait dans le mélange une pression sensiblement constante et égale à 155 millimètres environ. Ce fait peut s'expliquer très-simplement par les lois de dissolution des gaz : dire que la pression de l'oxygène est constante dans le mélange, c'est dire qu'il s'en dissout toujours dans le sang la même quantité. Toutefois, je ne puis m'empêcher d'être frappé de ce fait, qui me permettra d'exprimer ma pensée en un mot, que si le travail respiratoire consistait à oxyder du phosphore qui serait charrié par le sang, il résulterait de ce qui précède que les choses se passeraient exactement comme elles se passent dans les expériences de M. Bert.

Mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone. — On verra tout à l'heure pourquoi je prends ce mélange à la suite du précédent. La phosphorescence y présente peu d'éclat. Les analyses étaient faites, tantôt en absorbant l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse, tantôt en faisant détoner le mélange et absorbant l'acide carbonique par la potasse. On a employé plusieurs fois les deux procédés simultanément comme vérification.

Les expériences ont été faites à la température de 6°, 5.

Composition du mélange.	Pression observée.	Pression calculée.	Différence.
x	y		
	mm	mm	mm
0,000	400	400	0
0,080	402	404	— 2
0,248	412	416	— 4
0,300	430	422	+ 8
0,420	450	436	+ 14
0,440	460	440	+ 20
0,544	470	460	+ 10
0,655	500	497	+ 3
0,675	512	508	+ 4
0,850	720	700	+ 20
0,895	860	830	+ 30
0,900	892	850	+ 42

Les nombres de la troisième colonne sont les ordonnées de l'hyperbole $O_2 A_2$ (*fig.* 10) qui a pour équation

$$y(1-x) + 350x - 400 = 0.$$

Ils sont généralement un peu faibles, et l'on aurait un accord plus satisfaisant en modifiant de quelques unités le coefficient de x. La pression de l'oxygène dans le mélange est représentée par la droite $O_2 B_2$, ayant pour équation

$$y = -350x + 400,$$

et dont le coefficient angulaire est — 350. Pour l'azote nous avions trouvé — 360. On peut considérer ces nombres comme identiques, et cette remarque présentera de l'intérêt si on la rapproche de cette autre, que l'azote et l'oxyde de carbone ont tous deux la même densité.

Mélange d'hydrogène et d'oxygène. — L'analyse du mélange d'hydrogène et d'oxygène a été faite par l'étincelle électrique quand on était dans les limites de combustibilité; dans les autres cas, en absorbant l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse. Quelques analyses ont été faites par les deux procédés simultanément.

Les expériences ont été faites entre 16°, 5 et 18°, 5. Comme elles ont

été très-nombreuses, je transcris seulement celles qui se rapprochent le plus de la température de 17°,5.

Composition du mélange.	Pression observée.	Pression calculée.	Différence.
x	y		
	mm	mm	mm
0,000	732	732	0
0,244	768	768	0
0,374	801	798	+ 3
0,416	802	811	— 9
0,477	835	834	+ 1
0,619	930	915	+ 15
0,820	1252	1243	+ 9

Les nombres de la troisième colonne sont calculés par la formule

$$y(1-x) + 620x - 732 = 0,$$

qui représente encore une hyperbole $O_3 A_3$ et qui conduit, pour les pressions de l'oxygène dans le mélange, à l'expression

$$y = -620x + 732,$$

équation d'une ligne droite $O_3 B_3$ dont le coefficient angulaire est -620, beaucoup plus grand que celui que nous avons trouvé pour l'azote et l'oxyde de carbone.

Mélange d'acide carbonique et d'oxygène. — La remarque à laquelle ont donné lieu l'azote et l'oxyde de carbone rendait intéressantes les expériences faites avec deux autres gaz ayant la même densité. L'acide carbonique et le protoxyde d'azote se présentaient naturellement.

Pour doser les mélanges d'oxygène et d'acide carbonique, on absorbait l'acide carbonique par la potasse; puis, comme vérification, on ajoutait parfois de l'acide pyrogallique pour absorber à son tour l'oxygène.

Voici les résultats d'une série d'expériences faites à la température de 12 degrés.

Composition du mélange. x	Pression observée. y	Pression calculée.	Différence.
	mm	mm	mm
0,000	510	510	0
0,130	512	517	— 5
0,400	526	543	+ 17
0,470	555	560	— 5
0,615	600	592	+ 8
0,670	615	624	— 9
0,700	637	630	+ 7
0,760	663	668	— 5

Les nombres de la troisième colonne sont les ordonnées de l'hyperbole $O_4 A_4$, ayant pour équation

$$y(1-x) + 460x - 510 = 0.$$

Les pressions de l'oxygène dans le mélange sont représentées par la droite $O_4 B_4$, dont l'équation est

$$y = -460x + 510,$$

et le coefficient angulaire -460.

Mélange de protoxyde d'azote et d'oxygène. — L'analyse du mélange était faite en absorbant l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse; dans un cas, on a analysé le résidu en le faisant détoner avec l'hydrogène et l'on a trouvé un résultat concordant.

Les expériences ont été faites à la température de 14 degrés.

Composition du mélange. x	Pression observée. y	Pression calculée.	Différence.
	mm	mm	mm
0,000	580	580	0
0,300	660	646	+ 14
0,450	705	707	— 2
0,690	972	930	+ 42
0,900	1785	1975	— 190

Les nombres de la troisième colonne correspondent à l'hyperbole $O_5 A_5$, ayant pour équation

$$y(1-x) + 425x - 580 = 0.$$

L'accord n'est pas aussi complet que précédemment; mais les expériences ont été aussi moins nombreuses.

La pression de l'oxygène dans le mélange sera représentée par la droite O_5B_5, dont l'équation est

$$y = -425x + 480,$$

et le coefficient angulaire — 425. Nous avons trouvé pour l'acide carbonique — 460. Sans doute ces deux nombres ne diffèrent pas beaucoup l'un de l'autre; mais, comme le résultat obtenu avec l'hydrogène en particulier n'indique pas que ces coefficients suivent l'ordre des densités, il n'y a pas lieu d'insister sur la remarque à laquelle avaient conduit les deux premiers.

Pour être complétement fixé à cet égard, j'avais pensé à expérimenter sur un gaz de grande densité, et j'avais choisi le cyanogène, mais toutes les tentatives que j'ai faites pour opérer avec ce gaz ont été infructueuses; outre que les appareils se salissent d'une façon désespérante, la phosphorescence est toujours tellement faible qu'il m'a été impossible de saisir, comme avec les autres gaz, le moment où elle s'établissait.

Il y aurait maintenant, pour compléter ce travail, à déterminer l'influence des gaz ou des vapeurs qui agissent chimiquement sur le phosphore. Tous ces corps apportent un obstacle plus ou moins grand à la phosphorescence; leur nombre est d'ailleurs très-grand, comme je l'ai déjà indiqué. Le Mémoire de Graham contient un grand nombre de faits et des expériences intéressantes, en particulier, sur l'action de l'hydrogène bicarboné; mais l'esprit se perd au milieu de cette nomenclature de corps d'origine et de propriétés si différentes, et s'épuise en vain à chercher un fil conducteur qui lui permette de se retrouver au milieu de ce dédale. J'ai fait de nombreuses expériences sur ce sujet, mais ce fil je ne suis point encore parvenu à le saisir. Je ne pense pas, du reste, que tous ces corps agissent de la même manière. Beaucoup se combinent évidemment avec le phosphore; d'autres, comme l'éther, les alcools, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine sont des dissolvants du phosphore. Quand on plonge un bâton de phosphore dans un flacon saturé de la vapeur d'un de ces corps, une couche de liquide se condense immédiatement à la surface. Si on le retire au bout de quelques instants et qu'on l'examine dans l'obscurité, on constate que la couche liquide s'évapore, et sitôt qu'un des points est à découvert la phosphorescence

se déclare dans le voisinage de ce point. La couche liquide persiste au contraire dans un espace saturé de vapeur, et elle reste la même quelle que soit la pression des gaz étrangers qui s'y trouvent. Le phosphore émet toujours de la vapeur; mais cette vapeur a une force élastique moindre que celle qu'elle aurait dans le vide ou dans un gaz inerte; elle est dans le même état que la vapeur d'eau en présence d'une dissolution concentrée de sel ou d'acide sulfurique; son état hygrométrique, si je puis m'exprimer ainsi, s'éloigne plus ou moins de l'unité. La tension du phosphore n'étant plus la même, il faut changer aussi celle de l'oxygène pour rester dans les limites de combustibilité et la réduire dans le même rapport; et l'expérience montre, en effet, qu'il suffit d'abaisser la pression pour faire reparaître la phosphorescence.

Aussi, si l'on suspend un bâton de phosphore dans un ballon au fond duquel on a versé assez d'essence de térébenthine pour que l'espace en reste saturé, la phosphorescence apparaît dans l'air quand la pression n'est plus que de quelques centimètres.

Mais, encore une fois, mes études sur ce point ne sont pas encore assez avancées pour que je puisse me prononcer d'une manière définitive et classer les corps qui agissent sur la phosphorescence, en rendant un compte exact du rôle que joue chacun d'eux. Pour quelques-uns, la portée de ces études dépasserait beaucoup l'objet particulier qu'on a ici en vue. Tout le monde sait que le gaz oléfiant, par exemple, qui nuit si énergiquement à la phosphorescence, met aussi obstacle à la combustion de l'hydrogène dans l'eudiomètre (1); qu'il empêche le potassium de s'oxyder dans l'air (2), etc. D'un autre côté, on se heurte à chaque instant, dans ces recherches, à la question de l'ozone qui, par elle-même, n'est point de nature à apporter beaucoup d'éclaircissements.

Ces éclaircissements, peut-être serai-je assez heureux pour les fournir un jour; ils formeraient le complément naturel et nécessaire du présent travail; mais j'espère que l'on voudra bien m'excuser de n'avoir pas attendu ce complément.

---

(1) H. Davy, *Recherches sur la flamme* (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 2e série, t. IV, p. 817.

(2) Graham, *Observations sur l'oxydation du phosphore* (*Quart. Journal*, n° 11. — *Ann. Pogg.*, t. XVII, p. 375; 1829).