

H. F. 115167.
(2.11, 42)

DE LA

PRÉPARATION ET DE LA COMPOSITION

DES

SULFURES MÉTALLIQUES.

THÈSE DE CHIMIE,

Présentée et soutenue à la Faculté des Sciences, le août 1840.

PAR

EDMOND BECQUEREL,

Aide au Muséum d'histoire naturelle.



PARIS,

TYPOGRAPHIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, 56.

1840.

PROFESSEURS.

MM. BIOT (*doyen*).
THÉNARD.
LACROIX.
FRANCOEUR.
DE MIRBEL.
GEOFFROY SAINT-HILAIRE.
POUILLET.
PONCELET.
DE BLAINVILLE.
CONSTANT PRÉVOST.
DUMAS.
AUGUSTE SAINT-HILAIRE.
LIBRI.
DESPRETZ.

BEUDANT.

SUPLÉANTS.

MM. LEFÉBURE.
I. GEOFFROY SAINT-HILAIRE.
STURM.
AD. DE JUSSIEU.
PELIGOT.
MASSON.
DUHAMEL.
LAURENT.
DELAFOSSÉ.
ADOLPHE BRONGNIARD.

A mon Père,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE,
PROFESSEUR ADMINISTRATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE, ETC., ETC.

HOMMAGE DE MON RESPECT ET DE MA RECONNAISSANCE.

DE LA

PRÉPARATION ET DE LA COMPOSITION

DES

SULFURES MÉTALLIQUES.

LES sulfures métalliques sont intéressants à étudier, non-seulement en raison des combinaisons bien déterminées que le soufre forme avec les métaux, mais encore à cause du grand nombre de doubles produits que les sulfures peuvent former entre eux. Les sulfures se présentent très-fréquemment dans la nature, et la plus grande partie des minerais d'où l'on extrait le cuivre, l'argent, le plomb et le mercure, sont des combinaisons de soufre et de ces métaux.

Lorsque les sulfures métalliques naturels n'ont pas eu une origine ignée, dans certaines circonstances, l'électricité doit avoir joué un rôle important lors de leur formation; c'est ce motif qui m'a engagé à passer en revue la formation des sulfures métalliques par les procédés chimiques ordinaires et par les procédés électro-chimiques que mon père a découverts, puis à examiner la composition des sulfures formés par ces derniers moyens. Les forces électriques faibles agissant avec beaucoup de lenteur, les produits formés sont presque

toujours cristallisés, et, par exemple, le bi-sulfure de fer (pyrite de fer) représenté sous la forme de dodécaèdres à faces pentagonales de 1 à 2 millimètres de côté.

Je me bornerai ici à décrire les sulfures des métaux des quatre dernières sections, voulant seulement mettre en regard les procédés de préparation de quelques sulfures et par la chimie et par l'électro-chimie.

En général, les métaux se combinent facilement avec le soufre, et l'acte en vertu duquel cette combinaison s'opère ressemble beaucoup à une oxydation. Les sulfures produits correspondent, pour la plupart, aux oxydes, mais ils s'en distinguent parce qu'ils sont conducteurs de l'électricité. Les métaux ont quelquefois plusieurs degrés de sulfuration; mais ordinairement il n'y a qu'un seul sulfure de chaque métal qui puisse supporter la chaleur rouge dans un appareil distillatoire sans se décomposer; à ce degré de sulfuration répond le degré d'oxydation, qui donne la base la plus énergique.

Parmi les sulfures, les uns sont des sulfobases très-énergiques, comme les sulfures des métaux alcalins, et d'autres sont des sulfures qui, dans les combinaisons, jouent le rôle d'acide. De même que les sulfures s'unissent entre eux, de même quelques-uns peuvent s'unir avec l'oxyde de leur radical. On connaissait depuis longtemps une combinaison de ce genre, celle du sulfure d'antimoine avec l'oxyde; mais M. Arfwedson a montré qu'on obtenait également des oxysulfures de manganèse, de zinc et de cobalt, en exposant les sulfates de ces métaux dans un courant d'hydrogène à une température élevée. Un sulfure métallique peut se réduire de la même manière qu'un oxyde métallique, lorsqu'on le

chauffe avec un métal qui a plus d'affinité que lui pour le soufre. Le procédé le plus simple est de réduire le sulfure en oxyde au moyen du grillage, et de réduire celui-ci par les procédés connus. Tous les sulfures métalliques ne se trouvent pas dans la nature. Il n'y en a que treize, savoir : ceux d'argent, de zinc, de fer, de manganèse, d'étain, d'arsenic, de molybdène, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, de plomb, de mercure, et de cobalt (voyez *Chimie* de Thénard); et quelques sulfures alcalins dans les eaux minérales.

Il y a plusieurs méthodes générales qui servent à la préparation des sulfures; nous allons les décrire avant de parler des sulfures métalliques en particulier.

Lorsque le métal est très-fusible, si on le mêle en quantité convenable avec du soufre dans un creuset, et qu'on chauffe assez pour volatiliser l'excès de soufre, il se forme un sulfure; mais il y a des précautions particulières à prendre pour la préparation de chaque sulfure.

Au lieu de chauffer le métal avec du soufre, on peut chauffer l'oxyde du métal avec le soufre : alors il y a formation d'acide sulfureux et de sulfure métallique. On peut ainsi former la plupart des sulfures métalliques, excepté ceux des métaux alcalins ou terreux, et ceux de manganèse, de chrome, de tantale et de titane, et de quelques autres, tels que l'or, qui laissent dégager le soufre à une température plus élevée.

Par ce procédé et les suivants, on obtient des sulfures sous forme d'une poudre, dont les particules sont amorphes, ou en une masse fondue qui n'offre pas de cristallisation. Cependant M. Wöhler est parvenu à obtenir le persulfure de fer en grains cristallisés, comme nous le verrons plus loin.

Le sulfure de carbone décompose aussi les oxydes métalliques lorsqu'on fait passer ce corps en vapeur sur les oxydes portés à une température plus ou moins élevée dans un tube de porcelaine ; il en résulte de l'acide carbonique et un sulfure métallique, quelquefois dépôt de soufre et formation d'acide sulfureux.

Il y a encore un procédé pour former les sulfures par la voie sèche : c'est-à-dire par la décomposition des sulfates. Le charbon est capable, à une haute température, de désoxygéner l'acide et l'oxyde de tous les sulfates. Si donc on mélange intimement du charbon avec un sulfate, et qu'on élève la température suffisamment, il y aura formation d'acide carbonique et production d'un sulfure, à moins que le métal ne puisse retenir de l'oxygène. Ces faits, qui étaient connus depuis longtemps, ont été de nouveau examinés par M. Berthier (*Annales des mines*, tome I^{er}), qui a examiné avec grand soin la nature des différents sulfures que l'on pouvait obtenir ainsi. Il a produit, par ce procédé, de doubles sulfures que l'on retrouve dans la nature ; du reste, nous reviendrons sur ce procédé en parlant de chaque sulfure en particulier.

Le gaz hydrogène sulfuré ou l'acide sulfhydrique réduit presque tous les oxydes métalliques, excepté les terres ; il en résulte de l'eau et un sulfure métallique proportionnel au degré de l'oxydation du métal. On opère de la même manière qu'en employant le sulfure de carbone en vapeur ; en mettant les oxydes métalliques dans un tube de porcelaine dont on peut élever la température, et le faisant traverser par un courant d'acide sulfhydrique.

On peut produire les sulfures par la voie humide, et sou-

vent la sulfuration est plus complète que par la voie sèche. On dissout alors l'oxyde dans un acide, on en forme un sel soluble, dans la solution duquel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Ce gaz opère la décomposition de l'oxyde, il y a formation d'eau et de sulfure métallique, que l'on recueille sous forme de flocons. On peut encore préparer ces sulfures en versant, dans une solution saline, du protosulfure de potassium; alors il se forme un sel à base de potasse et un sulfure qui se précipite.

Je vais maintenant décrire les méthodes électro-chimiques employées par mon père pour la production des sulfures métalliques.

On prend un tube de verre courbé en U, de 1 décimètre de hauteur et de 1 centimètre de diamètre, au fond duquel on introduit de l'argile humectée d'eau, afin d'éviter le mélange des dissolutions que l'on veut mettre dans chacune des deux branches. Sur l'argile, on place un petit tampon en coton; dans l'une des branches, que nous appellerons A, on place de l'hyposulfite de potasse ($\text{KO} + \text{S}^2 \text{O}^2$), et dans l'autre branche B, une dissolution de nitrate de cuivre ou d'argent. Dans la première branche A, on introduit la lame du métal dont on veut avoir le sulfure cristallisé; et dans B, on plonge une lame de cuivre ou d'argent, suivant le nitrate employé. Cette lame, communiquant avec la précédente au moyen d'un fil métallique, la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, et celle de l'hyposulfite sur le métal employé, déterminent la formation d'une petite pile, dans laquelle la lame qui plonge dans le nitrate est le pôle négatif, et l'autre le pôle positif.

Le nitrate est décomposé par suite du courant produit;

le métal se précipite à l'état métallique ; l'oxygène et l'acide nitrique se portent dans l'autre branche A, où il se forme du nitrate de potasse et un double hyposulfite de potasse et du métal employé.

Ce double hyposulfite, qui cristallise sur la lame métallique, est décomposé ultérieurement, et il y a formation du sulfure du métal que l'on a employé, et ce sulfure est cristallisé. En même temps, l'argent ou le cuivre qui se déposent lentement au pôle négatif cristallisent très-régulièrement.

Si on laisse continuer l'action pendant longtemps, et qu'on n'enlève pas les produits formés, l'acide nitrique et l'oxygène continuant à arriver au pôle positif, le sulfure formé se trouve décomposé, et se change en sulfate. Cette action dure tant qu'il y a du nitrate du côté négatif B; mais dès que celui-ci est entièrement décomposé, alors la lame qui était négative s'attaque à son tour. Les deux lames changent de rôle; celle qui était positive devient négative, et réciproquement. Il se forme, pendant ces réactions, une foule de produits secondaires, qui montrent le parti que l'on peut tirer des procédés électro-chimiques. Les réactions ne cessent que lorsqu'une des deux lames a été entièrement détruite.

Mon père a aussi formé différents sulfures métalliques en employant le protosulfure de potassium au lieu d'hyposulfite de potasse. Alors, dans ce cas, le nitrate qui est dans la branche B est toujours décomposé, l'oxygène et l'acide nitrique se portent du côté A, où il y a formation de nitrate de potasse, et le soufre est mis à nu; ce corps se combine avec la lame du métal que l'on a plongée dans le protosulfure, et forme des sulfures que nous examinerons tout à l'heure.

Ces procédés ne permettent d'obtenir cristallisés que les sulfures des métaux dont on peut avoir des lames, des lingots ou des fils; cependant on peut avoir de même d'autres sulfures en employant, au lieu d'une lame de métal, une lame de platine sur laquelle on a précipité, par les procédés électro-chimiques, une couche du métal que l'on veut soumettre à l'expérience.

Si on réunit plusieurs tubes en U préparés comme précédemment, en attachant deux à deux les pôles de nom contraire, on a une pile que mon père a nommée *pile électro-chimique*, et qui, tout en fonctionnant comme pile, opère des combinaisons dans l'intérieur des tubes qui forment les éléments.

Ces deux méthodes sont les principales : nous parlerons des autres en traitant des différents sulfures métalliques.

Aux généralités que j'ai énoncées pour les sulfures, on peut ajouter les suivantes. Il y en a qui sont décomposés par la chaleur, mais la plupart se décomposent par les acides. L'acide chlorhydrique donne généralement naissance au gaz sulfhydrique et à un chlorure métallique; l'acide nitrique produit souvent un sulfate; lors de la décomposition des sulfures par les acides, il y a quelquefois dépôt de soufre, comme les sulfures de cuivre en sont l'exemple. Les alcalis décomposent aussi la plupart des sulfures métalliques à l'aide de la chaleur, comme l'a montré M. Berthier. Il se forme des sulfures à base de métaux alcalins, qui retiennent un peu des sulfures soumis à l'expérience, et la réduction du métal a lieu. La présence du charbon diminue beaucoup la proportion du sulfure qui reste dans le sulfure alcalin; cette proportion est aussi d'autant moindre que la fusion a lieu

à une température plus élevée. Le charbon empêche aussi l'oxydation du métal.

MÉTAUX DE LA TROISIÈME SECTION.

FER, ZINC, CADMIUM, ÉTAIN, COBALTE, NICKEL, MANGANÈSE (1).

Fer.

Le soufre a une très-grande affinité pour le fer, de telle sorte que si l'on fait chauffer une plaque de fer au rouge blanc, et que l'on place sur cette plaque un morceau de soufre, il la percera sur-le-champ, le sulfure de fer formé étant très-fusible. Le fer a plusieurs degrés de sulfuration; il en a cinq bien déterminés, et de plus une combinaison de protosulfure et de bisulfure, qui est la pyrite magnétique. En outre, ces sulfures se combinent avec d'autres sulfures pour former de doubles combinaisons.

Protosulfure. — Le protosulfure de fer se rencontre quelquefois dans la nature; on le trouve en Saxe. Ses cristaux ont la forme d'un prisme hexaèdre régulier. Il est formé d'un atome de fer et d'un atome de soufre; sa formule est donc FeS .

Pour l'obtenir, on chauffe en vase clos un mélange de soufre et de lames minces de fer. La combinaison se fait avec incandescence, à la température rouge; on laisse l'excès de

(1) Nous avons suivi l'ordre adopté par M. Thénard.

soufre se vaporiser ; après cela , on détache le sulfure de fer des lames auxquelles il est adhérent. Il n'est pas attaqué par l'air sec , mais , par le contact de l'eau et de l'air , il se change promptement en sulfate.

Il se produit du protosulfure de fer hydraté dans la réaction du soufre sur le fer en contact avec de l'eau à la température ordinaire , réaction qui donne lieu au phénomène que l'on avait nommé *volcan de Lemer*i. Cet hydrate de protosulfure en contact avec l'air se change rapidement en sulfate , et cette réaction est si rapide , que quelquefois la matière devient incandescente. On peut obtenir l'hydrate de protosulfure très-pur , en précipitant un sel de protoxyde de fer par le protosulfure de potassium.

Nous verrons , en parlant du bisulfure , comment on le rencontre cristallisé par suite de réactions lentes.

Mon père a obtenu ce sulfure cristallisé par le premier procédé électro-chimique que nous avons indiqué plus haut , en mettant dans la branche positive du tube en U , c'est-à-dire , dans celle qui contient de l'hyposulfite de potasse , une lame de fer ; il se forme d'abord sur la lame un double hyposulfite qui , bientôt est décomposé et , peu de temps après , apparaissent sur la lame de fer des cristaux de protosulfure. Ces cristaux sont brillants , jaunâtres , et se décomposent rapidement au contact de l'air humide.

Sesqui-sulfure. — Ce sulfure peut s'obtenir en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique , à la température ordinaire , sur du sesqui-oxyde de fer artificiel.

Ce sulfure est jaunâtre , sans action sur l'aiguille aimantée ; il se grille au contact de l'air : sa formule atomique est Fe^2S^3 .

Il est décomposable à la température rouge; une partie du soufre se dégage, et il se convertit en pyrite magnétique. Il est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique, qui en dégagent de l'hydrogène sulfuré, en donnant naissance à du bisulfure de fer qui se précipite.

Bisulfure de fer ou *persulfure*. — On lui donne généralement le nom de pyrite de fer; il est formé de 100 de fer et de 118,02 de soufre, c'est-à-dire, qu'il a pour formule $Fe S^2$. Il est très-répandu à la surface du globe. Il paraît qu'il existe deux bisulfures isomériques. Le premier, qui est jaune, affecte un très-grand nombre de formes, soit cristallines, comme le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre pentagonal, soit lorsqu'il se présente sous forme de stalactites. Le second est d'un blanc jaunâtre, et a pour forme primitive un prisme à bases rhomboïdales.

Le bisulfure n'est pas magnétique. Il se grille au contact de l'air en se changeant en sesqui-oxyde.

On obtient le persulfure de fer en exposant l'hydrate de peroxyde dans un courant d'acide sulfhydrique à une température supérieure à 100°. Si on substitue à l'hydrate de peroxyde des cristaux de proto-carbonate de fer, ces derniers se décomposent sans perdre leurs formes; on obtient ainsi du bisulfure de fer sous une forme qui n'est pas la sienne; le cristal conserve aussi ses clivages.

Une épigénie inverse se manifeste dans la nature, car l'on trouve souvent du persulfure de fer transformé en peroxyde sans que sa forme soit changée. Cette transformation s'effectue principalement dans les pyrites qui renferment de l'or; aussi est-il probable que c'est par un effet électrique résultant de la présence de ces deux métaux, que le sou-

fre est totalement chassé du cristal , tandis que l'oxygène vient prendre sa place comme par une espèce de cémentation.

M. Wöhler a obtenu de petits cristaux de persulfure de fer par le procédé suivant. Il a fait chauffer un mélange de tritoxyle de fer , de soufre et de sel ammoniac , jusqu'à ce que celui-ci fût tout à fait sublimé ; alors , en lavant le résidu , il vit , au fond du vase dans lequel il opérait le lavage , de petits octaèdres et tétraèdres pesants. La présence du sel ammoniac est indispensable à la production des petits cristaux. Il peut se faire que dans cette circonstance il se forme d'abord une double combinaison de sulfure de fer et de sulfhydrate d'ammoniaque , et que cette combinaison , se détruisant postérieurement , donne naissance aux cristaux de sulfure de fer. L'emploi du sel ammoniac se retrouve dans la préparation du deuto-sulfure d'étain.

M. Wöhler a analysé ces cristaux : il les a trouvés formés de persulfure de fer. J'ai recommencé les expériences de M. Wöhler et je les ai trouvées parfaitement exactes. J'ai soumis à l'analyse une partie des cristaux que j'ai obtenus , et j'ai trouvé dans une expérience :

Poids du sulfure employé	0, ^{gr} 845.
Sesqui-oxyde formé par le grillage	0, ^{gr} 556.

Comme le sesqui-oxyde est formé de 2 atomes de fer et de 3 d'oxygène , on a :

		Par le calcul on trouve	Atomes
Fer	0,385 100	100	1 × 395
Soufre	0,460 119,4	118,6	2 × 201

On voit que c'était du persulfure de fer qui s'était formé.

Mon père a obtenu ce bisulfure cristallisé dans une circonstance particulière : il avait abandonné dans un vase un mélange de sulfate de fer, de sulfate de chaux, et d'une matière grasse, qui était de l'huile; au bout de quatre à cinq ans, il retrouva ce mélange, et il vit qu'il était rempli de cristaux de persulfure de fer. Ces cristaux étaient des dodécaèdres à faces pentagonales, et quelques-uns avaient jusqu'à deux millimètres de diamètre. Il paraît que dans cette circonstance l'oxygène de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer s'est porté sur la matière organique, et le sulfure de fer s'est déposé lentement de manière à cristalliser. Du reste, un fait observé par M. Fournet est venu confirmer cette explication; il a trouvé des cristaux de protosulfure de fer sur un morceau de fer provenant de l'arbre d'une roue hydraulique dont il servait à fixer le tourillon. On était dans l'usage d'enduire l'extrémité du tourillon avec des matières grasses purifiées par l'acide sulfurique. Aussi la réaction de ces matières et de l'acide sulfurique sur le fer a déterminé la formation du protosulfure cristallisé : quelques années ont suffi pour cela.

La formation du sulfure de fer s'opère journellement dans la réaction des matières organiques sur les sulfates de fer. Aussi, retrouve-t-on du persulfure de fer cristallisé dans la tourbe et quelques eaux minérales.

Il y a environ deux ans, l'on a trouvé dans la Seine une ancre qui y avait séjourné pendant au moins trois siècles; le bec de cette ancre était entré dans un morceau de bois dont la partie ligneuse n'était pas encore tout à fait décomposée. Une partie de ce bois était changée en un mélange de carbonate de chaux, de pyrite magnétique et de bisul-

fure de fer (d'après l'analyse de M. Berthier). Cette transformation s'est probablement effectuée dans la réaction du sulfate de chaux contenu dans l'eau, sur le fer et la matière organique, ou le bois.

M. Paillette a formé des pyrites dans une circonstance analogue à une de celles que l'on retrouve dans la nature. Il a pris un tube de quelques centimètres de long et effilé en entonnoir à sa partie inférieure; à cette extrémité, il a mis de l'asbeste; puis il a rempli le tube aux trois quarts par des couches successives de quartz pilé et de débris de coquilles, et le reste du tube, avec une solution de protosulfate de fer. Le sulfate de fer s'est infiltré peu à peu dans la masse; lorsqu'il est parvenu aux coquilles, il s'est désoxydé; il en est résulté des cristaux de sulfure de fer tapissant les coquilles. Ce sulfure n'a pas été analysé.

M. Berthier a obtenu par la voie sèche le bisulfure de fer, en calcinant dans un creuset brasqué, soit le protosulfate, soit le persulfate de fer; les deux sulfures formés étaient identiques.

Pyrite magnétique. — Ce sulfure n'étant pas un simple sulfure, mais un sulfure double, représenté dans sa composition par un atome de bisulfure uni à six atomes de protosulfure, c'est-à-dire, $FeS^2 + 6 FeS$. C'est cette combinaison qui se produit lorsqu'on chauffe en vase clos jusqu'au rouge cerise, ou le bisulfure, ou le sesquisulfure, ou bien encore, en chauffant fortement le soufre avec le fer.

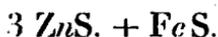
Il existe encore deux sulfures de fer: un sulfure biferré Fe^2S que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène à travers du sulfate de protoxyde de fer chauffé dans

un tube de porcelaine; et un sulfure octoferré Fe^8S , qui se forme lorsque; dans l'expérience précédente, on remplace le sulfate de protoxyde de fer par le sous-sulfate de sesqui-oxyde,

Mais l'existence de ces deux derniers sulfures comme combinaisons bien déterminées, n'est peut-être pas bien certaine, car, d'après les expériences de M. Berthier, il en résulterait que le sulfure de fer peut, comme le carbure de fer, contracter des mélanges avec ce métal.

Zinc.

Il n'y a qu'un sulfure de zinc nommé *blende* par les minéralogistes, et qui a pour composition : ZnS . Ce sulfure existe en grande quantité dans la nature; quelquefois il se présente combiné avec le sulfure de fer; ainsi, à Marmato, il y a une combinaison :



Le sulfure de zinc peut se former en dirigeant le soufre en vapeur sur du zinc incandescent, ou en chauffant de la limaille de zinc avec du persulfure de potassium ou de mercure. On peut l'obtenir aussi, d'après M. Berthier, en calcinant le sulfate de zinc dans un creuset brasqué. Ce sulfure est jaune terne, solide, moins fusible que le zinc, inaltérable par la chaleur seule, mais décomposable, à une haute température, par le charbon, avec production de sulfure de carbone.

On le forme, en électro-chimie, avec l'appareil simple déjà décrit plus haut, et en plongeant, dans la branche positive

du tube en U, renfermant de l'hyposulfite de potasse, une lame de zinc; il se forme de doubles combinaisons analogues à celles dont nous avons déjà parlé; et le sulfure de zinc cristallise au bout de quelque temps.

M. Cross, douze ans après les expériences de mon père, a aussi obtenu le sulfure de zinc, en décomposant une solution de sulfate de zinc, mais en se servant d'une pile de soixante éléments, chargée avec de l'eau distillée. Alors la pile fonctionnant avec une très-faible action, l'oxygène du sulfate de zinc a formé de l'eau avec l'hydrogène qui arrivait sans cesse, et le sulfure de zinc s'est déposé sur l'électrode négative en cristaux jaune terne.

Le sulfure de zinc peut se combiner avec l'oxyde de zinc, de manière à former l'oxysulfure $ZnS + ZnO$ comme M. Arfwedson l'a obtenu en décomposant le sulfate de zinc par un courant d'hydrogène, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge naissant.

Cadmium.

Le sulfure de ce métal CdS est d'un jaune orangé. Il est fusible à la température rouge, et cristallise par le refroidissement en lames transparentes et micacées, d'une couleur jaune très-fixe. Ce sulfure s'obtient difficilement en chauffant le métal avec du soufre, et mieux, en décomposant l'oxyde par le soufre. On peut aussi l'obtenir par la voie humide, en précipitant un sel de cadmium par un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure ainsi préparé est soluble à froid dans l'acide hydrochlorique pur, sans dépôt de soufre.

Mon père l'a produit par un procédé électro-chimique aussi fécond que ceux dont j'ai parlé plus haut. Voici en quoi il consiste :

On prend un tube d'un décimètre de long et de cinq ou six millimètres de diamètre, et fermé par un bout; dans la partie inférieure, on met du sulfure noir de mercure, environ deux à trois centimètres de hauteur, on verse dessus du chlorure de magnésium, on plonge dans le liquide jusqu'au fond du tube une lame de cadmium, on ferme le tube à la lampe, et on l'abandonne aux réactions électro-chimiques. Un mois, six semaines après, on commence à voir sur la paroi du tube, au-dessus du sulfure, une couche très-mince d'un précipité brillant qui s'en détache facilement: c'est du sulfure de cadmium cristallisé qui est ainsi formé; le mercure a été réduit à sa partie inférieure où il s'est amalgamé avec la lame. Nous expliquerons ces résultats en traitant du sulfure de plomb (galène).

Étain.

L'étain forme trois combinaisons déterminées avec le soufre, le protosulfure le sesqui-sulfure et le bisulfure.

Protosulfure. — Le protosulfure d'étain S_nS est cristallisable en lames brillantes d'un gris métallique. Il se grille à une température élevée. Il se combine avec les sulfures des métaux négatifs. On le trouve dans la nature, mélangé au sulfure de cuivre. On l'obtient en faisant chauffer dans un creuset un mélange de soufre et d'étain, et chauffant doucement jusqu'à volatilisation de l'excès de soufre; alors on le pulvérise et on le sulfure une seconde fois, car il pourrait conserver de l'étain, une de ses propriétés étant de se dissoudre dans l'étain.

Ce sulfure est soluble sans résidu dans l'acide chlorhydrique.

Mon père l'a obtenu par les procédés électro-chimiques en plongeant une lame d'étain dans le côté positif d'un tube en U, contenant de l'hyposulfite de potasse. Alors il se présente sous l'aspect d'aiguilles brillantes et grisâtres.

Il faut, pour que la cristallisation ait lieu, que le courant électrique soit très-faible.

Sesqui-sulfure. — Le sesqui-sulfure Sn^2S^3 s'obtient en chauffant un mélange de protosulfure avec un tiers de son poids de soufre. On chauffe au rouge obscur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de soufre. Soumis à l'action d'une température élevée, il se reforme du protosulfure.

Bisulfure. — Le bisulfure d'étain SnS^2 , vulgairement nommé *or mussif*, cristallise en lames jaunâtres d'un gris sale. Chauffé au rouge blanc, il donne du protosulfure; l'eau régale l'attaque, et le transforme en sulfate.

On le forme en faisant réagir le soufre sur l'étain; mais on opère sur un amalgame de mercure et d'étain, et on mêle le tout avec du sel ammoniac, en chauffant avec précaution. Le mercure sert à rendre le produit cassant, et le sel ammoniac, qui est indispensable à la production du sulfure, paraît empêcher la trop grande élévation de température.

On peut le produire par la voie humide, en dissolvant l'hydrate de potasse dans le sulfure de potassium, et précipitant par l'acide hydrochlorique.

On n'a pas essayé d'obtenir par l'électro-chimie les sulfures des trois métaux dont les noms suivent, cobalt, nickel, manganèse.

Cobalt.

Il existe trois sulfures de cobalt : un protosulfure $Co S$, un sesqui-sulfure, et un bisulfure.

Le cobalt s'unit facilement au soufre, à une température élevée, et passe au premier degré de sulfuration; il vaut cependant mieux traiter l'oxyde de cobalt par le soufre. M. Berthier l'a formé en traitant par le carbonate de soude un arsenio-sulfure de cobalt : on a du sulfate de soude, de l'acide carbonique, un double sulfure d'arsenic et de sodium, et du sulfure de cobalt.

Le sesqui-sulfure $Co^2 S^3$, se produit en chauffant le sesqui-oxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré.

On forme le bisulfure $Co S^2$ en chauffant avec du soufre de l'oxyde de cobalt, obtenu par la calcination du carbonate.

M. Arfwedson a obtenu l'oxysulfure $Co S + Co O$ en réduisant le sulfate par le gaz hydrogène. L'acide sulfurique dissout l'oxyde et laisse le protosulfure.

Nickel.

Le nickel a deux sulfures connus, le protosulfure $Ni S$, et le sous-sulfure $Ni^2 S$. On peut préparer le premier, soit en chauffant un mélange de soufre et de nickel, ou d'oxyde de nickel, ou même de carbonate, soit en précipitant un sel de nickel par du protosulfure de potassium; il est gris jaunâtre, et se dissout dans l'acide hydrochlorique.

M. Arfwedson a obtenu le second sulfure en décomposant le sulfate de nickel par l'hydrogène, et M. Berthier en ré-

duisant le sulfate dans un creuset brasqué. Il est magnétique et fusible.

Manganèse.

On ne connaît qu'un seul sulfure de manganèse $Mn S$, qui se rencontre quelquefois dans la nature. On peut l'obtenir en traitant l'oxyde de manganèse par du soufre dans un creuset; il se présente avec une couleur verte.

On l'obtient à l'état d'hydrate blanc, en précipitant un sel de manganèse par du protosulfure de potassium; il est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, comme le protosulfate de fer.

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION.

1^o MÉTAUX NON ACIDIFIABLES : CUIVRE, PLOMB, BISMUTH, CERIU, URANE.

Cuivre.

Le cuivre a plusieurs degrés de sulfuration.

Protosulfure. — Le protosulfure est solide, couleur gris de plomb, et cristallise en prismes hexaèdres réguliers. Il est plus friable que le cuivre. Il absorbe l'oxygène de l'air à une douce chaleur, et se grille à une haute température.

On l'obtient en chauffant dans un creuset deux parties de cuivre divisé et une de soufre; on concasse la masse et on la résulfure une seconde fois; car presque toujours il y a un excès de cuivre: il a pour formule $Cu^2 S$.

Il existe dans la nature, combiné aux différents sulfures, et

entre autres avec le sulfure de fer, en produisant la pyrite cuivreuse ($\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$.)

Bisulfure. — Le bisulfure CuS est formé d'un atome de cuivre et d'un atome de soufre.

On l'obtient en faisant passer de l'acide sulfhydrique dans une solution de sulfate de bi-oxyde de cuivre; il est noir dans cet état; chauffé fortement en vase clos, il perd la moitié de son soufre; il se grille au contact de l'air, à une haute température.

M. Berthier l'a obtenu par la voie sèche, en calcinant le sulfate de cuivre dans un creuset brasqué.

Mon père l'a obtenu cristallisé, au moyen des deux procédés électro-chimiques que j'ai indiqués au commencement de ce mémoire. Voici comment :

Si dans le côté positif du tube en U qui contient l'hypo-sulfite de potasse, on plonge une lame de cuivre, il se présente les mêmes phénomènes que j'ai déjà décrits; d'abord il y a formation d'un double hyposulfite de potasse et de cuivre, puis ensuite de sulfure de cuivre cristallisé en cristaux aplatis, opaques, à faces triangulaires de deux millimètres de longueur. Ce procédé n'en fournit qu'une faible quantité, de manière que l'on n'en a pu faire l'analyse; mais il est probable, d'après l'analogie qui existe entre ce sulfure et le suivant, que c'est du bi-sulfure.

Si, dans le côté positif d'une tube en U, qui contient du protosulfure de potassium, on plonge une lame de cuivre, alors la formation des cristaux de sulfure de cuivre sur cette lame marche plus rapidement. J'ai déjà exposé la théorie de cette formation.

J'ai analysé le sulfure obtenu par ce procédé, de deux

manières différentes, en dosant le bi-oxyde de cuivre, formé par la voie sèche et par la voie humide, lors de la décomposition du sulfure. J'ai obtenu :

	Moyenne des expériences.	Nombres calculés d'après la formule.
Cuivre. . . .	66,5	66,3
Soufre. . . .	33,5	33,7
	100	100

On peut donc regarder ce sulfure comme du bi-sulfure cristallisé.

Lorsque, dans le tube en U, on remplace le protosulfure de potassium par le persulfure, alors on obtient encore un sulfure de cuivre, mais non cristallisé; de plus, il se forme en quelques endroits de la lame des cristaux de soufre. Ce sulfure de cuivre n'est que le résultat final de l'opération; car au commencement il se forme de longues aiguilles blanches de double sulfure de potassium et de cuivre.

Ce sulfure, soumis à l'analyse, m'a donné de même pour formule, $Cu S$.

On rencontre ce sulfure dans la nature, en plusieurs circonstances. Au Chili, par exemple, il se trouve au-dessus du cuivre sulfuré ordinaire. On le trouve aussi dans les fissures des roches volcanisées: là, le chlorure de cuivre étant volatil, a été primitivement déposé dans ces fissures, puis l'hydrogène sulfuré arrivant, aura décomposé le chlorure, en donnant naissance au bisulfure. Cette formation est peut-être analogue à celle du fer oligiste (peroxyde de fer cristallisé). Ce produit, dans certaines circonstances, a sans doute été formé par l'action de la vapeur d'eau qui s'échappe des vol-

cans sur du chlorure de fer, qui, étant aussi volatil, s'était déposé dans les fissures des roches.

Il y a encore d'autres sulfures de cuivre que l'on obtient en versant dans une solution de sulfate de cuivre, des solutions des différents sulfures de potassium; il en résulte des sulfures dont la quantité de soufre est proportionnelle à celle qui existe dans les sulfures alcalins.

Plomb.

On connaît deux sulfures de plomb, le protosulfure et le persulfure.

Protosulfure. — Le protosulfure de plomb $Pb S$ est solide, brillant, insipide et inodore, moins fusible que le plomb; il absorbe l'oxygène au rouge naissant, pour se changer en sulfate. L'hydrogène et le charbon le désulfurent à une haute température. Ce sulfure est volatil; car dans les cheminées des hauts fourneaux, où l'on traite le sulfure de plomb, on trouve, adhérents aux parois, des cristaux assez gros de sulfure de plomb, ressemblant aux cristaux naturels.

Ce sulfure de plomb, appelé *galène*, se rencontre dans la nature en de grandes proportions; il constitue la majeure partie des minerais de plomb. Il peut se combiner avec d'autres sulfures.

On obtient le sulfure par la plupart des procédés chimiques que nous avons indiqués, mais surtout par la combinaison directe du soufre et du plomb, à l'aide de la chaleur. Mon père l'a obtenu cristallisé, par deux procédés différents.

En mettant une lame de plomb dans le côté positif d'un tube en U, renfermant du protosulfure de potassium, on

voit, au bout de quelque temps, des petits cristaux de galène se déposer au fond du tube.

On obtient ce composé en jolis cristaux tétraèdres réguliers, en suivant une marche semblable à celle qui nous a servi pour la formation du sulfure de cadmium. On met au fond d'une éprouvette de cinq à six millimètres de diamètre, du sulfure noir de mercure, on verse dessus du chlorure de magnésium, et on plonge une lame de plomb jusqu'au fond du tube; alors la galène ne tarde pas à cristalliser sur les parois du tube, au-dessus du sulfure de mercure. Voici ce qui a lieu : le plomb étant en contact avec un chlorure alcalin, tel que celui de magnésium, il se forme un double chlorure de magnésium et de plomb, et de la magnésie est mise à nu. Par suite de cette réaction, le plomb étant attaqué, devient négatif et la solution positive, et la circulation du fluide électrique s'opère par l'intermédiaire de la paroi du verre. Dans la même circonstance, le sulfure de mercure se dissolvant dans le chlorure, se trouve soumis à l'action d'une petite pile; le mercure se porte au pôle négatif, à la partie inférieure du plomb, et le soufre sur la lame de plomb à la partie supérieure où le double chlorure est décomposé; il se forme du sulfure de plomb qui cristallise et du chlorosulfure de magnésium. En continuant l'opération pendant longtemps, la partie adjacente au sulfure de mercure prend une teinte rougeâtre, qui est probablement due à la présence du chlorure de soufre. Du reste, ces différentes réactions chimiques n'ont pas été soumises à un examen chimique approfondi.

Persulfure. — Il existe un persulfure de plomb que l'on obtient en versant du persulfure de potassium dans un creuset de plomb : ce sulfure est noir; mais bientôt il se décompose en galène et en soufre.

Bismuth.

Le sulfure de bismuth Bi S se trouve rarement dans la nature; on le forme par la combinaison directe du soufre et du bismuth.

Ce sulfure est gris jaunâtre, brillant, cristallisable en aiguilles; il se grille à une température élevée, en produisant de l'oxyde de bismuth.

On n'a pas encore produit ce sulfure par l'électro-chimie; mais il est probable qu'en plongeant un barreau de bismuth dans le côté positif d'un tube en U, préparé comme il a été dit précédemment, et en le mettant en communication avec l'autre pôle, on l'obtiendrait cristallisé.

Cérium.

Le cérium s'enflamme dans la vapeur de soufre, en produisant le sulfure Ce S .

On peut aussi l'obtenir par l'action de la vapeur du sulfure de carbone sur l'oxyde de cérium, dont on élève la température. Ce sulfure, ainsi produit, est rouge jaunâtre; il s'enflamme promptement à l'air, en produisant de l'acide sulfureux et un sous-sulfate. En général, tous les acides, excepté ceux qui abandonnent facilement leur oxygène, le dissolvent avec dégagement d'acide sulfhydrique.

On peut l'obtenir aussi sous l'aspect de lamelles jaunâtres brillantes, en fondant de l'oxyde de cérium dans un grand excès de persulfure de potassium, et enlevant le sulfure de potassium qui reste avec de l'eau.

Il existe un sesqui-sulfure que l'on n'a pu parvenir à isoler, mais qui existe en combinaison avec d'autres sulfures.

On produit l'oxysulfure de cérium en distillant du carbonate de cérium avec du soufre, ou en traitant ce carbonate par un courant d'hydrogène sulfuré à une haute température.

Urane.

L'urane ne se sulfure point directement : on obtient son protosulfure par l'action du carbone de soufre en vapeur sur l'oxyde d'urane fortement chauffé.

Le persulfure se produit en fondant l'oxyde d'urane avec un persulfure alcalin, ou en précipitant un sel de deutoxyde d'urane par un sulfhydrate alcalin.

L'oxysulfure s'obtient en exposant à l'air le persulfure hydraté et le tenant toujours humide; en quelques semaines il prend une couleur orangée.

MÉTAUX ACIDIFIABLES.

ARSENIC, MOLYBDÈNE, CHROME, VANADIUM, TUNGSTÈNE,
TANTALE, ANTIMOINE, TITANE, TELLURE.

Arsenic.

Les procédés électro-chimiques n'ont pas été appliqués à la fermentation des sulfures de ces métaux, si ce n'est à l'antimoine; car mon père a formé l'oxysulfure d'antimoine cristallisé.

Il paraît que l'arsenic peut se combiner en plusieurs proportions avec le soufre.

Protosulfure. — On connaît dans les arts le protosulfure $Ar^1 S^2$, sous le nom de *réalgar*; c'est un corps solide, insipide, d'une couleur rouge orangé et diversement cristallisé, suivant les dérivations du cube; à une température élevée, il se grille, et se change en acide arsénieux et acide sulfureux. On peut obtenir le *réalgar*, en fondant dans un creuset l'arsenic et le soufre en proportions atomiques égales.

Sesqui-sulfure. — Le sulfure d'arsenic nommé *orpiment* s'obtient en traitant l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique, par un courant d'hydrogène sulfuré; on peut aussi l'obtenir en mélangeant de l'arsenite de potasse, de l'acide chlorhydrique et du protosulfure de potassium.

Ce sulfure, comme le précédent, se rencontre dans la nature.

En faisant passer du gaz sulfhydrique dans une solution chaude d'acide arsénique, on obtient un sulfure $Ar^1 S^5$, correspondant à l'acide arsénique. Ce sulfure est d'un jaune plus clair que l'orpiment.

Ces sulfures peuvent s'unir avec d'autres sulfures métalliques; ils peuvent aussi entrer en combinaison ou se dissoudre dans l'arsenic et dans le soufre, ce qui fait croire à l'existence d'autres sulfures d'arsenic.

Molybdène.

Bisulfure.—Le molybdène forme trois sulfures : d'abord le bisulfure $Mo S^2$, qui est le sulfure naturel; il appartient aux terrains primitifs; il est indécomposable par la chaleur; pour le produire, on chauffe en vase clos le trisulfure.

Trisulfure. — Le trisulfure $Mo S^3$ s'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans une solution de

molybdate de potasse ; il se forme un double sulfure, que l'on décompose par un acide ; alors le trisulfure de molybdène se précipite. Il correspond à l'acide molybdique.

Quadrissulfure. — Le quadrissulfure $Mo S^4$ n'a pas encore été bien examiné. On l'obtient en saturant une solution de double sulfure de potassium et de molybdène par du trisulfure, et en faisant bouillir pendant quelque temps ; il s'en précipite une poudre noire, qui est du quadrissulfure.

Chrôme.

Le chrôme s'unit difficilement avec le soufre. Il faut, pour produire ce sulfure, chauffer fortement en vase clos un mélange de persulfure de potassium et d'oxyde de chrôme ; on lave ensuite dans l'eau pour enlever le sulfure alcalin, et le sulfure de chrôme se précipite. On ne peut le former par la voie humide.

Sa composition est $Cr S^3$. Il est blanc grisâtre, et se grille facilement à l'aide de la chaleur.

Le chrôme a encore deux sulfures, qui se décomposent, peu de temps après leur formation.

Vanadium.

Le vanadium forme deux sulfures : le bisulfure VS^2 , que l'on obtient en chauffant fortement le protoxyde de vanadium dans un courant d'acide sulfhydrique, ou bien par la voie humide, en traitant un sel de bi-oxyde de vanadium par le sulfure de potassium ; il se forme un double sulfure, que l'on décompose par un acide.

Le trisulfure VS^3 s'obtient en décomposant une solution d'un vanadate neutre par l'acide sulfhydrique.

Tungstène.

Il existe de même deux sulfures de tungstène : le proto-sulfure WS^2 , qui s'obtient en chauffant dans un creuset un mélange de sulfure de mercure et d'acide tungstique, ou bien en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sur de l'acide tungstique, élevé à la température rouge. Il se grille à une température élevée, en reproduisant l'acide tungstique.

Le persulfure WS^3 s'obtient en dissolvant l'acide tungstique dans de l'hydrosulfate d'ammoniaque, et versant un excès d'acide hydrochlorique; il se forme une double combinaison par l'acide chlorhydrique décomposé; le sulfhydrate d'ammoniaque décomposé, dégage de l'acide sulfhydrique, et le persulfure de tungstène se dépose.

Tantale.

Il n'y a qu'un seul sulfure de tantale T_2S^3 , que l'on obtient, soit en chauffant le métal au rouge naissant dans de la vapeur de soufre, soit en traitant l'acide tantalique chauffé au rouge, par un courant de sulfure de carbone.

Ce sulfure a l'aspect de la plombagine; il est conducteur de l'électricité; il se grille par la chaleur en produisant du sulfate. Il absorbe le chlore, en donnant naissance à du chlorure de soufre, et le métal est mis à nu.

Antimoine.

L'antimoine, par sa combinaison avec le soufre, donne naissance à trois sulfures et à un oxysulfure.

Protosulfure. — Le protosulfure $Sb^2 S^3$ s'obtient en chauffant dans un creuset parties égales de soufre et d'antimoine. Ce sulfure est très-répandu dans la nature; il est solide, brillant, d'une couleur gris bleuâtre; il cristallise en aiguilles irrégulières.

Il se grille à une basse température. L'hydrogène, le carbone, le chlore et beaucoup de métaux le décomposent à une haute température.

L'acide chlorhydrique le dissout en produisant le protochlorure.

Le deutosulfure $Sb^2 S^4$ ou $Sb S^2$, qui est d'un rouge orangé, s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique, à travers une solution d'antimonite de potasse, dans l'acide chlorhydrique. Le persulfure $Sb^2 S^5$ est d'un jaune orangé, plus clair que le précédent; on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène dans du perchlorure d'antimoine, que l'on mêle d'une solution d'acide tartrique.

Oxysulfure. — On donne à cet oxysulfure le nom de *Kermès*.

Le kermès est employé à différents usages et à plusieurs modes de préparation; c'est par conséquent un mélange à proportions variables de protosulfure et d'oxyde d'antimoine.

On rencontre cet oxysulfure dans la nature ($2Sb^2S^3 + Sb^2O^3$). On a donné à ce minerai le nom de *kermès naturel*; il se présente en cristaux soyeux d'une belle couleur jaune.

Quand on réduit le protosulfure d'antimoine en poudre, qu'on le grille jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte gris de cendre, puis, qu'on le fonde et qu'on le coule immédiatement après, il en résulte un produit vitreux composé d'oxyde et de sulfure; il possède plus ou moins de sulfure.

Mon père a préparé le *kermès* cristallisé en employant un tube en U, préparé, comme il a été dit précédemment, avec du nitrate de cuivre et de l'hyposulfite de potasse; il plonge dans le nitrate une lame de cuivre, et dans l'hyposulfite un petit barreau d'antimoine, puis il fait communiquer ensemble ces deux métaux. Au bout de quelque temps, on voit sur l'antimoine, qui est le pôle positif, se déposer de petits cristaux octaèdres rouges et des lames cristallisées de la même couleur. Ces cristaux et ces lames sont du *kermès*.

Titane.

Le sulfure de titane TiS^2 se prépare en faisant passer du carbone de soufre en vapeur à travers de l'acide titanique exposé dans un tube de porcelaine à un feu très-violent. Ce sulfure vert foncé brûle au contact de l'air, en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide titanique.

Tellure.

Il y a plusieurs sulfures de tellure. D'abord un protosulfure, que l'on obtient par l'action de l'acide sulfhydrique sur une solution d'un sel de tellure.

Il se forme un persulfure par l'action d'un persulfure alcalin sur un sel de tellure.

Le soufre et le tellure s'unissent en toutes proportions, par fusion.

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION.

MERCURE, OSMIUM.

Mercure.

Le mercure a plusieurs degrés de sulfurations, le protosulfure et le bisulfure.

L'existence du protosulfure est révoquée en doute par quelques chimistes. Quoi qu'il en soit, on prépare ce que l'on nomme le protosulfure en versant du protosulfure de potassium dans une solution de protoxyde de mercure. Ce sulfure est noir; sa formule atomique est Hg^2S .

Le bisulfure HgS , que l'on nomme *cinabre*, peut se présenter sous des caractères extérieurs différents; préparé par l'action du protosulfure de potassium sur un sel de bi-oxyde de mercure, il est noir; mais il passe bientôt au rouge, qui est la couleur sous laquelle on l'obtient, quand on le prépare par sublimation en chauffant du soufre et du mercure.

Il existe dans la nature en amas considérables; c'est, du reste, le minéral d'où l'on extrait le mercure.

Osmium.

On forme un sulfure d'osmium en chauffant du soufre sur de l'osmium. Quand le soufre est presque volatilisé, la masse devient incandescente, et il se produit un sulfure. L'osmium paraît avoir autant de degrés de sulfuration que d'oxydation; tous ses chlorures sont décomposés par l'hydrogène sulfuré, et donnent des sulfures qui se ressemblent un peu entre

eux. Tous sont solubles dans l'eau, en lui donnant une couleur jaune intense.

MÉTAUX DE LA SIXIÈME SECTION.

ARGENT, PALLADIUM, RHODIUM, PLATINE, OR, IRIDIUM.

Argent.

On ne connaît qu'un seul sulfure d'argent, AgS , correspondant au protoxyde; il est solide, gris, ductile, se laissant facilement couper, et cristallisable en cubes et en octaèdres. Il se grille à l'aide de la chaleur, en produisant de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. Il est formé d'un atome de radical et de soufre, ou de 100 d'argent et 14,88 de soufre.

Ce sulfure est très-abondant dans la nature; il forme des sulfures doubles en se combinant avec différents sulfures.

On le prépare par tous les procédés chimiques indiqués. Les objets d'argent qui sont soumis à l'action de l'acide sulfhydrique noircissent en donnant naissance à du sulfure d'argent. Macquer ayant eu l'occasion d'analyser un vase d'argent trouvé dans des fosses d'aisances, vit qu'il était transformé en sulfure, dont la composition était un atome d'argent et un atome de soufre, ou le sulfure AgS .

Mon père ayant examiné plusieurs pièces d'argent retirées aussi des fosses d'aisances, trouva qu'elles étaient transformées en sulfure d'argent cristallisé en petits octaèdres, mais avec cela de remarquable, que la formation de ce sulfure s'était faite par une espèce de cémentation et sans altérer en rien la forme des pièces. L'argent avait probablement été en con-

tact avec des matières organiques, des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré, et avait servi de pôle positif d'une pile; le transport du soufre s'est opéré lentement sur la lame, et le soufre, arrivant sans cesse par suite de l'action voltaïque continue, il s'ensuit que toute la masse s'est changée en sulfure d'argent cristallisé.

Mon père a reproduit les mêmes phénomènes avec l'appareil déjà décrit pour d'autres sulfures. Il se compose d'un tube en U contenant au fond de l'argile humectée; d'un côté se trouve du protosulfure de potassium, de l'autre, du nitrate d'argent; on plonge dans chaque branche les extrémités d'une même lame d'argent; alors la lame qui plonge dans le protosulfure est le pôle positif d'une petite pile; le nitrate d'argent est décomposé, le métal se précipite au pôle négatif, l'oxygène et l'acide nitrique se portent au pôle positif en produisant du nitrate de potasse, et le soufre du protosulfure, devenu libre, se combine avec l'argent et donne naissance à du sulfure d'argent; comme l'action est très-lente, la lame se transforme en sulfure d'argent cristallisé en petits octaèdres, et cette transformation s'effectue sans changement de forme.

J'ai analysé le sulfure produit ainsi; voici le résultat de mes expériences :

D'abord l'argent employé contenant du cuivre, j'ai dosé le cuivre et l'argent, et j'ai eu :

	1 ^{re} exp.	2 ^e exp.	Moyenne.
Argent	100	100	100
Cuivre	5, 3	4, 5	4, 9

L'argent employé était donc à peu près au titre de 0,049.

J'ai dosé l'argent du sulfure à l'état de chlorure, et j'ai obtenu :

	1 ^{re} exp.	2 ^e exp.	Moyenne.
Argent	84	80, 4	82, 2
Cuivre	4	3, 6	3, 8
Soufre	12	16	14

C'était donc un mélange de sulfure d'argent et d'un peu de sulfure de cuivre ; en séparant le dernier, c'est-à-dire, en retranchant du poids du soufre les 1,9 de soufre qu'il faut pour former du bisulfure de cuivre avec les 3,8 de cuivre, on a :

	Sulfure d'arg. par exp.	Sulf. d'arg. d'après la form. Ag. S.
Argent	82, 2	82, 2
Soufre	12, 1	12, 2

On peut donc regarder le sulfure d'argent cristallisé obtenu par mon père comme le sulfure naturel.

En remplaçant dans le tube en U le protosulfure de potassium par le persulfure, la lame d'argent s'est encore changée en sulfure d'argent, mais pas en sulfure cristallisé. Ce sulfure soumis à l'analyse a donné :

	Sulfure d'arg. par exp.	Sulf. d'arg. d'après la form. Ag. S.
Argent	100	100
Soufre	13, 5	14, 8

Le même sulfure Ag. S s'était donc formé dans les deux cas.

Mon père a obtenu de très-beaux cristaux octaèdres de sulfure d'argent en employant le premier procédé électrochimique décrit, c'est-à-dire, en remplaçant le protosulfure de potassium de l'expérience précédente, par de l'hyposulfite de potasse. Les réactions qui s'opèrent ont déjà été expliquées.

Palladium.

Le palladium forme un sulfure PaS que l'on obtient en chauffant un mélange de soufre et du sel double de chlorure de palladium et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce sulfure se prend au fond du creuset en un petit culot d'un blanc gris. Par un grillage à une température peu élevée, il se convertit en acide sulfureux et en sous-sulfate; à une température plus élevée, il ne donne que du gaz sulfureux, et le potassium devient libre.

Rhodium.

Le sulfure de rhodium, probablement RS , se prépare comme le précédent. Il jouit des mêmes propriétés. On peut aussi l'obtenir en ajoutant un sulfhydrate à la solution de chlorure double de rhodium sesqui-chloruré, et de protochlorure de sodium.

Platine.

Il existe deux sulfures de platine: d'abord, le protosulfure PtS qu'on obtient en chauffant du soufre avec du platine très-divisé, ou avec le chlorhydrate ammoniacal de ce métal; il s'obtient aussi en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans le protochlorure de platine. Ce sulfure jouit des mêmes propriétés que les précédents.

Le bisulfure PtS_2 s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans du bichlorure de platine; il faut le dessécher dans le vide, car à l'air une portion de son soufre passerait à l'état d'acide sulfureux, et on aurait le proto-

sulfure. Une fois desséché, lorsqu'il est chauffé en vase clos, il passe à l'état de protosulfure.

Ces deux sulfures se dissolvent dans les alcalis et les sulfures alcalins.

Or.

L'or forme deux combinaisons avec le soufre : le protosulfure et le trisulfure. On les obtient tous les deux en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de trichlorure d'or : si la dissolution est bouillante, on a le protosulfure : si elle est froide, c'est le trisulfure qui se forme. Ils se décomposent tous les deux par la chaleur, et le soufre se volatilise.

Iridium.

Il y a autant de sulfures d'iridium qu'il y a d'oxydes de ce métal. On les prépare en précipitant par l'acide sulfhydrique les divers chlorures de ce métal.

Ces sulfures sont solubles dans l'eau, dans l'acide nitrique concentré, et jouissent à peu près des mêmes propriétés que ceux des métaux que nous avons décrits auparavant.

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

le 22 juillet 1840 ,

BIOT.

Permis d'imprimer :

L'inspecteur général des études ,

chargé de l'administration de l'Académie de Paris.

ROUSSELLES.

