19e LEÇON. — 13 JUIN 1828.

COURS DE CHIMIE.

SOMMAIRE.

Moyen de distinguer les sulfures des hydrosulfates. — Hydrosulfate d'ammoniaque. — Sulfure de potassium ou hydrosulfate de potasse.—Bihydrosulfate de potasse.—Sulfure de barium. — De strontium. — De calcium. — Sulfure de magnesium.— Sulfures et hydrosulfates métalliques. — Ces sulfures préparés par la voie humide sont hydratés. — Proto et deutosulfure d'étain. — Sulfure d'antimoine. — De cobalt. — Hydrosulfates de sulfures ou bihydrosulfates. — Hydrosulfate de sulfure de potassium.— Différentes manières de le préparer.—Ses propriétés. — Peut servir à analyser l'air. — Hydrosulfate de sulfure de sodium.—De barium.—De strontium.—De calcium. — Le potassium forme sept sulfures. — Leur préparation. — Leurs propriétés.

Nous vous rappellerons les caractères que nous avons exposés relativement aux sulfures et aux hydrosulfates.

Quand les sulfures sont dissolubles dans l'eau, ils sont décomposés par les acides, et donnent lieu à un dégagement d'acide hydrosulfurique; mais, selon leur nature, il peut se produire ou non un dépôt de soufre. Quelle que soit leur nature, ils précipitent les substances métalliques; ils sont décomposés par le chlore, l'iode, le brome, parce que ces substances ont plus d'affinité pour les bases que le soufre. C'est d'après ces principales propriétés, c'est-à-dire par la puissance de leurs affinités, que ces substances ont été classées dans l'ordre suivant : chlore, brôme, iode, soufre.

Quand les sulfures sont insolubles, comme les sulfures métalliques, une manière de les reconnaître est de les traiter par l'acide nitrique faible, ou par l'eau régale affaiblie; le soufre est précipité. On pourrait traiter les sulfures par le nitre, puisque l'on obtiendrait un sulfate; mais ce moyen n'est pas aussi sûr; il empêcherait de reconnaître si, au lieu d'un sulfure, on n'avait pas un hydrosulfate, parce que, dans les deux cas, le résultat serait le même.

L'hydrosulfate d'ammoniaque n'a rien d'équivoque dans sa nature ; on l'obtient en faisant arriver dans un même vase, d'un côté de l'hydrogène sulfuré, et de l'autre du gaz ammoniac. Il faut former ce sel sans le contact de l'air, et, si on le volatilise, il faut de même le garantir du contact de l'air, parce que sans cela il se décompose et donne de l'eau ; l'hydrogène de l'acide hydrosulfurique se combine avec l'oxigène de l'air. Sans le contact de l'air, ce sel se conserve très bien ; il est soluble, et la dissolution ne lui fait point éprouver de changement. On le prépare dans les laboratoires en faisant arriver du gaz acide hydrosulfurique dans de l'ammoniaque liquide ; on l'emploie comme réactif. Il faut le garantir de l'action de l'air, qui fait passer cette dissolution à l'état d'hyposulfite d'ammoniaque.

Je passe aux combinaisons formées par les métaux avec l'hydrogène sulfuré, ce qui nous donne des hydrosulfates ou des sulfures ; l'incertitude est la même que pour les chlorures ou les hydrochlorates. Ainsi le sulfure de po-

tassium, dans l'eau, peut être un sulfure ou un hydrosulfate; à l'état sec, il n'y a point d'incertitude.

Les sulfures simples sont formés de 1 atome de soufre et de 1 atome de métal; ce sont les monosulfures. Les hydrosulfates simples sont aussi composés de 1 atome d'acide hydrosulfurique et de 1 atome d'oxide.

Les hydrosulfates se reconnaissent à ce caractère : lorsqu'on verse dessus un acide, il se dégage du gaz hydrogène sulfuré sans précipitation de soufre. En effet, si vous considérez ces composés comme formés d'un acide et d'une base, en versant un acide plus fort, la base se combine avec ce dernier, et l'acide hydrosulfurique, plus faible, doit se dégager.

Les sulfures alcalins sont employés comme réactifs. Voici comment on prépare le sulfure ou l'hydrosulfate de potasse : on prend du sulfate de potasse, et on le décompose, soit par l'hydrogène, soit par le charbon. Par l'hydrogène, il suffit de soumettre le sulfate de potasse à une température rouge obscur, et de

faire passer dessus le gaz qui agit bientôt ; tout l'oxigène de l'acide et de la base s'unit à l'hydrogène et forme de l'eau qui se dégage en abondance ; le sel change de nature et devient d'un rouge de cinabre quand il est refroidi.

On peut préparer le sulfure de potassium d'une autre manière : on enferme le sulfate de potasse dans un creuset brasqué, c'est-à-dire dans un creuset rempli de poussier de charbon, et l'on chauffe ; le charbon décompose le sulfate en enlevant l'oxigène de l'acide.

Voici du sulfure de barium qui a été préparé de cette manière ; c'est une masse blanche, cristalline, formée, d'atome à atome, de soufre et de barium.

On peut aussi préparer l'hydrosulfate de potasse par la voie humide. On sature une dissolution de potasse, d'acide hydrosulfurique, et l'on obtient ainsi un bihydrosulfate de potasse ; on ajoute ensuite une quantité de potasse égale à celle qui était dans la dissolution, et l'on a l'hydrosulfate de potasse simple.

Ces sulfures ou hydrosulfates simples, dont

nous venons de parler, ne nous arrêteront pas; nous signalerons leur existence, et cela suffit.

L'hydrosulfate de potasse ne cristallise pas; le bihydrosulfate cristallise.

On obtient avec le sodium des composés tout-à-fait analogues à ceux du potassium. En mettant du sulfate de soude dans un creuset brasqué, il se transforme en sulfure de sodium. Si, pour décomposer le sulfate de soude par le charbon, on n'employait qu'une température rouge ordinaire, on aurait un *polysulfure*.

Les monosulfures donnent des dissolutions incolores; mais cet état est très précaire, parce qu'ils s'altèrent par le contact de l'air.

Le sulfure de barium s'obtient aussi du sulfate mis dans un creuset brasqué. M. Berthier a fait une série d'expériences sur ces sels; ce sont les résultats de ses travaux que nous allons exposer.

Le sulfure de barium, obtenu dans un creuset brasqué, est une matière blanche. En versant dessus de l'acide hydrochlorique, il y a précipitation de soufre.

En traitant de la même manière le sulfate de strontiane, vous aurez un monosulfure qui peut absorber l'oxigène et repasser à l'état de sulfate. Ce sulfure est une matière blanche à grains cristallins; il se dissout dans l'eau. En opérant sur le sulfate de strontiane, à une température moins élevée, on obtient une substance dont les dissolutions sont colorées.

On produit aussi un monosulfure blanc avec le sulfate de chaux mis dans un creuset brasqué; mais le sulfate ne se fond pas, et le sulfure conserve la forme qu'avait le sulfate que l'on a employé. Ce monosulfure présente les mêmes caractères que les précédens.

Ainsi, avec ces cinq bases, voilà cinq monosulfures qui, mis dans l'eau, restent monosulfures ou deviennent hydrosulfates, et qui donnent des dissolutions incolores.

Il n'en est pas de même avec les métaux.

Ainsi le sulfate de zinc par exemple se décompose par le charbon, et donne du sulfure de zinc.

Tous les sulfates métalliques décomposés par le charbon donnent des sulfures, excepté les

cas où les métaux conservent de l'oxigène.

Avec le plomb, il se forme plusieurs sulfures.

Le charbon lui-même peut se combiner avec le soufre et former un sulfure de carbone. Ainsi, quand on décompose les sulfates métalliques, on obtient quelquefois du sulfure de carbone. Cela arrive avec l'antimoine.

Le sulfate de magnésie, qui se rapproche des sulfates alcalins, traité par le charbon, donne un monosulfure; cependant toute la magnésie ne passe pas à l'état de magnésium. En employant 1000 parties de sulfate de magnésie, il y en a 780 qui ne donnent pas de magnésium.

Les divers sulfures métalliques peuvent être faits d'une manière très simple, par plusieurs procédés. On peut combiner directement le métal avec le soufre. Le fer, le plomb, l'étain, et presque tous les métaux sans exception, se combinent par la voie sèche avec le soufre.

On peut aussi former les sulfures métalliques par double décomposition. Je suppose que nous prenions du sulfate de cuivre : si nous y versons de l'hydrosulfate de potasse simple, il y aura

échange de base et formation de sulfure. Le cuivre perd son oxigène.

En prenant des sulfates de fer, de zinc, et en versant dessus de l'hydrosulfate de potasse, on a des précipités, parce que les hydrosulfates ou les sulfures de ces métaux ne sont pas solubles.

On reconnaît que l'on a obtenu un hydrosulfate métallique quand, en versant un acide minéral dessus, il y a dégagement d'acide hydrosulfurique; on reconnaît que c'est un sulfure lorsque, dans le même cas, l'acide minéral n'attaque pas la substance. Si c'était un sulfure alcalin, il pourrait y avoir dépôt de soufre. C'est une règle générale.

Je le répète : on fait facilement les sulfures métalliques, soit directement par la voie sèche, soit en versant dans les dissolutions métalliques un hydrosulfate alcalin. Dans ce dernier cas, on aura constamment un précipité; mais ce précipité pourra être de nature différente : ce sera un sulfure ou un hydrosulfate. Ce sera un sulfure quand il ne poura pas se dissoudre dans un excès d'acide minéral. Lorsqu'il pourra se dissoudre,

il y aura équivoque, parce que l'acide hydrosulfurique qui se dégage pourra avoir été formé par la décomposition de l'eau.

Les sulfures obtenus par la voie humide peuvent être considérés comme des hydrosulfates : c'est du moins une opinion que l'on peut soutenir.

Quand on prend ces sulfures, ou précipités obtenus par les hydrosulfates alcalins versés dans les dissolutions métalliques, et qu'on les dessèche à la température ordinaire de l'air, vous finissez par avoir une matière pulvérulente qui paraît sèche; mais si vous la chauffez jusqu'à 50, 100, 150, 200, 300, et même 400 degrés, elle donnera de l'eau à toutes ces températures. Puisqu'il se dégage de l'eau, il faut ou que cette eau existât avec les sels, et alors ce sont des hydrates, ou qu'elle soit formée par l'hydrogène de l'acide avec l'oxigène de l'oxide. Le sulfure de fer ne perd pas toute son eau en le faisant chauffer. Les sulfures obtenus par précipitation peuvent donc être distingués en sulfures hydratés et en hydrosulfates.

Les métaux donnent des précipités diversement colorés.

Le manganèse et le zinc donnent des précipités blancs.

Le fer donne un précipité noir.

Il faut remarquer que quand un métal est susceptible de donner divers degrés d'oxidation, on peut avoir un sulfure pour chacun de ces degrés, ou un sulfure proportionnel au degré de l'oxidation : l'oxigène décompose une quantité d'hydrogène sulfuré correspondante à sa quantité propre. L'étain donne deux sulfures : le protosulfure, d'une couleur chocolat foncée, et le deutosulfure d'une couleur jaune ; c'est l'or musif ou le persulfure d'étain. L'or musif fait par la voie sèche est plus beau ; il sert en peinture pour bronzer.

La dissolution d'arsenic donne un précipité qui est d'un beau jaune ; c'est l'*orpiment*. On le prépare en grande quantité, parce qu'il est employé dans les arts. On le fixe sur les étoffes.

L'antimoine donne un précipité de couleur orangée.

Le cobalt, un précipité noir. Il en est de même du bismuth, du cuivre, du plomb, du mercure, de l'argent, du platine et de l'or.

Ainsi, voilà un grand nombre de corps qui donnent des précipités noirs; si quelques-uns en donnent de blancs, de jaunes et de rouges, c'est un moyen pour reconnaître ces substances qu'il faut ajouter à ceux que l'on a déjà.

Nous allons examiner d'autres combinaisons du soufre avec les métaux, et dans lesquelles l'hydrogène va jouer un grand rôle; je veux parler des *hydrosulfates de sulfures*, ou des *bi-hydrosulfates*. Voici ce que l'expérience nous apprend de positif sur ces combinaisons, et comment elle nous éclaire sur ce qui se passe dans l'union de l'acide hydrosulfurique avec les bases. Je prends de l'acide hydrosulfurique mesuré, et une certaine quantité de potassium; je fais passer le potassium dans le gaz acide hydrosulfurique; je fais chauffer le gaz; le potassium va s'enflammer, et il y aura absorption d'une portion de l'acide, et en même temps décomposition de l'autre. Le gaz hydrogène de cette portion d'a-

cide décomposé sera mis à nu; son soufre sera absorbé; en d'autres termes, la moitié du gaz acide hydrosulfurique se sera décomposé pour produire du sulfure de potassium, qui, jouant alors le rôle de base, se sera uni avec la moitié de l'acide hydrosulfurique pour donner un hydrosulfate de sulfure de potassium. Je suppose que nous ayons pris 100 parties de gaz acide hydrosulfurique, et que nous l'ayons introduit sous cette cloche; nous introduisons ensuite une quantité connue de potassium. Sur les 100 parties, 50 seront décomposées entièrement; le soufre s'unira au potassium, et l'hydrogène sera mis à nu; enfin, le sulfure de potassium que l'on aura se combinera comme une base avec les 50 autres parties d'acide hydrosulfurique. Le sel résultant de cette double combinaison sera formé, ainsi que l'apprend l'analyse, de 1 atome de potassium, 1 atome de soufre et 1 atome d'acide hydrosulfurique, dans lequel il y a 1 atome de soufre et 1 atome d'hydrogène. Ce composé est ce que l'on appelle un *hydrosulfate de sulfure de potassium*. Sa formation justifie son nom.

Ce sel étant mis dans l'eau sera toujours un hydrosulfate sulfuré de potassium, ou, si l'on suppose que l'eau soit décomposée, il y aura formation d'un bihydrosulfate de potasse, l'hydrogène de l'eau se combinant avec le soufre pour faire de l'acide hydrosulfurique, et son oxigène avec le potassium. En effet, l'hydrosulfate de sulfure de potassium est formé d'un atome de gaz acide hydrosulfurique, et d'un atome de sulfure de potassium, en regardant le sulfure de potassium comme analogue à une base; si l'on jette ce sel dans l'eau, et que l'on ne suppose aucune décomposition, il y aura toujours la même chose; si, au contraire, nous admettons la décomposition d'une portion d'eau, il y aura avec l'hydrogène de l'eau et l'atome de soufre du sel, un atome d'acide hydrosulfurique de formé, et puisqu'il en existait déjà un atome, on aura deux atomes d'acide hydrosulfurique contre un atome de potassium passé à l'état de potasse, c'est-à-dire que l'on aura un bihydrosulfate de potasse.

A présent que nous savons quelle est la nature

de ce composé, nous dirons qu'on peut le former de bien des manières.

Si l'on met du carbonate de potasse dans un tube, et si l'on fait passer sur ce carbonate chauffé au rouge du gaz acide hydrosulfurique, il se forme un bihydrosulfate de potasse.

On forme ce sel par la voie humide, en faisant passer dans une dissolution de potasse pure un grand courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. C'est un produit que l'on obtient tous les jours dans les laboratoires, et qui y est connu sous le nom de *bihydrosulfate de potasse.*

Ce sel a quelques propriétés remarquables; on peut l'obtenir cristallisé..... Mais j'oubliais de donner les caractères génériques des hydrosulfates de sulfure.

Ces caractères sont les mêmes, quant à la présence de l'acide hydrosulfurique, que les hydrosulfates simples; mais en les décomposant par un acide, il est évident qu'ils doivent donner une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que donnent les hydrosulfates simples. Les dissolutions de ces sels sont limpides et sans cou-

leur ; les acides en dégagent 2 atomes d'acide hydrochlorique, et ne donnent lieu à aucun précipité.

Quand on les verse dans les dissolutions métalliques, par exemple, dans une dissolution de cuivre, de fer, de manganèse, ces sels ne donnent naissance qu'à des sulfures métalliques simples, parce qu'il y a dégagement de l'acide hydrosulfurique.

Citons maintenant quelques-unes des propriétés de ces corps. L'hydrosulfate de sulfure de potassium peut cristalliser; ses cristaux sont des prismes quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre faces, ou des prismes hexaèdres terminés par des pyramides hexaèdres. Sa saveur est alcaline, et en même temps âcre et amère; il tache la peau en brun; il est soluble dans l'eau, et il faut l'amener à la consistance sirupeuse pour le faire cristalliser. Il se dissout dans l'alcool; il est déliquescent; exposé à l'air, il devient jaune et rouge, et il se forme entre ses élémens un autre ordre de combinaisons. Il absorbe l'oxigène si rapidement, que l'on se sert

de ce sel pour analyser l'air. Il suffit de mettre l'air en contact avec l'hydrosulfate de sulfure de potassium, pour qu'en 24 heures l'oxigène soit absorbé; mais ce moyen analytique n'est pas sans inconvénient; le sel tache les mains de celui qui opère, et absorbe une petite quantité de gaz azote. On a d'autres procédés pour analyser l'air.

Le sodium forme exactement à sec, avec le gaz acide hydrosulfurique en excès, un composé analogue à l'hydrosulfate de sulfure de potassium, ou au bi-hydrosulfate. Ce sel, comme le précédent, passe à l'état d'hydrosulfate simple, en ajoutant une quantité de base égale à celle qu'il contient déjà.

Les hydrosulfates de sulfure de potassium et de sodium sont les seuls du genre que l'on puisse faire à sec.

Ceux de barium, de strontium, de calcium, se font en traitant ces bases dans l'acide hydrosulfurique. La chaleur décompose les hydrosulfates de sulfures de barium, de strontium, de calcium, et les ramène à l'état d'hydrosul-

fates simples. Il en est de même de l'hydrosulfate de sulfure de magnésium.

La chaleur ne décompose pas ceux de potassium et de sodium. Leurs dissolutions évaporées jusqu'à siccité, ils ne changent pas de nature; aussi doit-on considérer ces deux sels comme étant véritablement des hydrosulfates de sulfures.

Les autres métaux n'ont pas la propriété de former des bi-hydrosulfates.

Je vais maintenant considérer les combinaisons dans lesquelles il peut y avoir plusieurs atomes de soufre, mais en me bornant à des généralités et en portant votre attention sur les sels à base de potassium, les autres n'ayant pas été étudiés en détail.

M. Berzelius, qui s'est occupé de rechercher la nature des combinaisons que le potassium peut faire avec le soufre, en a admis sept, dont plusieurs sont parfaitement déterminées. Nous avons pour premier degré le monosulfure, et pour terme extrême un sulfure formé de 1 atome de métal et de 5 atomes de soufre; c'est celui que

l'on forme le plus ordinairement dans les laboratoires. Il suffit de mettre du carbonate de potasse avec du soufre en excès, et de faire chauffer à une chaleur modérée. Ce sulfure, qui contient 5 atomes de soufre, se dissout dans l'eau.

La troisième combinaison est incontestable; c'est celle que l'on forme lorsque l'on fond du carbonate de potasse en excès avec du soufre à une bonne chaleur rouge : dans ce cas-là, comme il y a excès de carbonate de potasse, et que l'acide carbonique pour s'en aller exige l'action d'une certaine force, il en résulte qu'on ne peut pas former le sulfure à 5 atomes; on obtient seulement alors un sulfure à 2 atomes de soufre, un *bi-sulfure*.

Quand on forme un sulfure quelconque au moyen de la potasse, on obtient toujours avec le sulfure une certaine quantité de sulfate de potasse ou d'hyposulfite de potasse, et voici comment : dans le sulfate de potasse, il y a 4 atomes d'oxigène, 3 pour l'acide sulfurique et 1 pour la potasse. Par conséquent, si nous prenons 4 atomes de potasse pour les convertir en sulfure, ils don-

neront naissance à 1 atome de sulfate de potasse, et il se produira 3 atomes de sulfure de potassium.

En effet, 4 atomes de potasse renferment 4 atomes d'oxigène et 4 atomes de potassium.

Or, 3 atomes de potasse donnant 3 atomes d'oxigène à 1 atome de soufre, forment 1 atome d'acide sulfurique.

Et cet atome d'acide sulfurique s'unissant à l'atome de potasse non décomposé, donne 1 atome de sulfate de potasse.

Les 3 atomes de potassium s'unissent au soufre.

Le sulfate de potasse est un produit que l'on obtient constamment quand la température est rouge, parce qu'alors il ne peut pas se former d'hyposulfate ou d'hyposulfite ; une température aussi élevée les décomposerait. Mais si, au lieu d'opérer à une chaleur rouge, on opère à une température de 200 à 300°, l'hyposulfite peut se soutenir et se formera.

Calculant aussi l'oxigène nécessaire pour faire 1 atome d'acide hyposulfureux et ceux que peu-

vent donner 3 atomes de potasse que l'on emploierait, vous verrez qu'alors vous obtiendrez 1 atome d'hyposulfite de potasse et 2 atomes de sulfure de potassium.

Après avoir exposé ces faits et examiné ce qui les cause, je poursuis les diverses combinaisons du soufre avec le potassium. 1°. Nous avons d'abord le monosulfure, ou la combinaison d'atome à atome. 2°. Nous avons ensuite le bi-sulfure de potassium, ou la combinaison de 2 atomes de soufre et de 1 de potassium. 3°. En fondant le soufre avec la potasse à une chaleur obscure, celle-ci peut conserver 3 atomes de soufre. 4°. A une chaleur rouge, il se produit un sulfure à 3 atomes et demi de soufre. 5°. On en obtient un à 4 atomes de soufre, en faisant passer du sulfure de carbone sur du sulfure de potasse. 6°. En chauffant le même sulfure avec une autre quantité de soufre, on a un sulfure à 4 atomes et demi. 7°. Le sulfure extrême est, comme nous l'avons dit, de 5 atomes de soufre. Ainsi, voilà les sept combinaisons du soufre avec la potasse.

La sixième, ou celle à 4 atomes et demi, est douteuse.

Vous voyez que ces sulfures sont très variés; il serait peut-être possible qu'il y en eût davantage. Mais pour les explications des faits qui peuvent se présenter dans un cours de Chimie, il est bon de connaître l'existence des sulfures à 2 et à 5 atomes de soufre, parce qu'ils peuvent se présenter fréquemment.

La soude formerait sans doute des sulfures analogues; mais nous ne pouvons pas dire si leurs élémens seraient dans les mêmes rapports.

Nous n'en dirons pas davantage par rapport aux autres sulfures alcalins.

Voyons maintenant ce qui se passe, en mettant dans l'eau les sulfures dont l'existence est bien prouvée.

Prenons le sulfure à 5 atomes de soufre et à 1 de potassium, et supposons qu'en le mettant dans l'eau il en décompose une portion. Quel sera le résultat de cette décomposition? Puisqu'il n'y a que 1 atome de métal, il ne peut y avoir que 1 atome d'eau de décomposé, laquelle donne par

conséquent 1 atome d'oxigène pour former 1 atome de potasse, et 1 atome d'hydrogène, pour former 1 atome d'hydrogène sulfuré avec 1 atome de soufre; et il reste dans la combinaison 4 atomes de soufre.

Si nous avions pris le sulfure de potassium à 2 atomes de soufre, on trouverait facilement qu'il devra se former 1 atome de potasse, 1 atome d'hydrogène sulfuré, et que tout cela sera mis ensemble avec 1 atome de soufre.

Ces sulfures sont faciles à reconnaître.

En dissolution dans l'eau, ils lui donnent une couleur d'un jaune rouge ou d'un jaune verdâtre; en général, leur dissolution sera toujours colorée. Les hydrosulfates et les bi-hydrosulfates donnent des dissolutions incolores.

Quand on les décompose par les acides, ils ne donnent qu'un atome d'hydrogène sulfuré : le reste du soufre se précipite.

Les sulfures de barium, de strontium, peuvent s'obtenir en faisant fondre ces bases avec du soufre. Les sulfures que l'on obtient peuvent cristalliser.

La théorie des sulfures n'offre pas de grandes difficultés; elle est extrêmement utile; et l'on peut dire, quand on la possède, que l'on connaît une des branches importantes de la Chimie.