monium, il reste dans l'appareil à l'état de solution plus ou moins concentrée. Pour le recueillir, il suffit de chauffer légèrement, afin de vaporiser le liquide, qui laisse des cristaux.

Le sulfocyanate d'ammonium obtenu de ses solutions aqueuses concentrées se présente sous forme de cristaux tabulaires, anhydres et très-déliquescents. Ce produit est très-soluble dans l'eau. Si on le mélange dans une proportion convenable avec du chlorure de sodium et qu'on dissolve le tout dans l'eau, il se produit un notable abaissement de température. Le sulfocyanate d'ammonium est également soluble dans l'alcool. Si l'on porte ce sel à une température de 150° environ et qu'on élève progressivement la chaleur de la masse jusqu'à ce point, il se produit de la sulfocarbamide. Une réaction inverse se produit si l'on chauffe ce dernier composé à 160° environ. Mais, en ce dernier cas, il se produit une série de composés très-complexes et dont nous n'avons pas à nous occuper ici.

Si, au lieu de s'arrêter vers 160°, on porte la température du sulfocyanate d'ammonium à 180° et même 185° et qu'on maintienne cette température pendant quinze à dix-huit heures environ, ce sel se décompose presque complétement et donne du sulfocyanate de guanidine et du dithiosulfocarbonate d'ammonium. Enfin, quand on soumet le même sulfocyanate à la distillation sèche, il se produit tout d'abord un dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque en même temps qu'il se forme du sulfure de carbone. Il reste comme résidu du mélam qui, si l'on continue d'élever la température, se transforme en hydromellon. Il faut noter que le premier de ces produits résulte évidemment de la décomposition du sulfocyanate de guanidine qui s'est formé vers 185°, comme nous l'avons dit ci-dessus. Dans la distillation du sulfocyanate d'ammonium, il se forme donc, suivant la température à laquelle le produit est porté, des composés distincts. Claus, qui a particulièrement étudié cette intéressante question, nous apprend que, lorsque le sulfocyanate d'ammonium est porté à 200°, il se forme déjà du mélam, dont la formule, d'après Gerhardt, est $2C^3H^6Az^6$. Il fait observer, toutefois, que la formation de ce produit marche très-lentement à cette température. Cette production augmente si l'on chauffe à 250°, et elle est d'autant plus active que la température est plus élevée. La production de sulfure de carbone suit la même marche ascensionnelle. En dessous de 200°, la décomposition du sulfocyanate d'ammonium ne présente plus les mêmes caractères; les produits obtenus diffèrent essentiellement et sont généralement volatils; parmi ces derniers, on peut citer l'acide sulfocyanurique.

Quand on traite le sulfocyanate d'ammonium par une solution éthérée de chlorure manganique, il se produit une belle coloration rouge. Avec le chlorure de cobalt, une solution de sulfocyanate d'ammonium se colore en bleu si l'on ajoute quelques gouttes d'éther. Enfin, l'acide molybdique, dissous dans l'acide chlorhydrique, prend une belle teinte rouge si l'on ajoute du sulfocyanate d'ammonium. Si ce mélange est additionné d'éther, ce liquide s'empare du produit coloré et peut être retiré de la masse teinté de rouge. Toutes ces colorations disparaissent si l'on ajoute aux solutions qui les présentent un fluorure alcalin. Le sulfocyanate d'ammonium en solution aqueuse présente des réactions analogues à celles des sulfocyanates sodiques et potassiques.

L'éther azotique décompose le sulfocyanate d'ammonium et met en liberté de l'azote, du protoxyde d'azote, et il reste du persulfocyanogène dont la formule est $C^3HAz^3S^3$.

Le sulfocyanate d'ammonium donne plusieurs sels doubles. Si on le mélange avec une solution de cyanure mercurique, ou mieux si l'on mélange des solutions de ces deux sels, il se forme un produit qui a pour formule $CAzS(AzH^4)+(CAz)^2Hg$ et qui se présente en belles aiguilles blanches. On obtient encore des sels doubles en portant à l'ébullition des solutions concentrées de sulfocyanate d'ammonium, auxquelles on a ajouté une quantité convenable d'oxyde de zinc, de cobalt, d'argent, de magnésium, etc. Il se produit un dégagement d'ammoniaque et il reste du sulfocyanate double d'ammonium et de zinc, d'ammonium et de cobalt, etc. Le sulfocyanate d'ammonium dissout les sels d'argent.

— *Sulfocyanate de potassium* CAzSK. On prépare ce composé: 1° en faisant un mélange de 17 parties de carbonate de potassium et de 32 parties de soufre; on introduit le tout dans une marmite de fer, puis on fond le mélange et on y introduit 46 parties de cyanoferrure de potassium bien sec. On chauffe le tout jusqu'au moment où ce dernier produit est complétement décomposé. On retire alors du feu, puis on ferme hermétiquement le vase et l'on maintient à une température relativement modérée pendant quelques heures. L'hyposulfite de potassium qui s'était formé tout d'abord se décompose. On retire alors la masse et on la reprend par l'eau. On filtre le produit, puis on ajoute de l'acide sulfurique, et enfin on enlève le produit au moyen de l'alcool, dans lequel on le fait cristalliser plusieurs fois afin de l'obtenir pur. Une méthode voisine de la précédente est celle qu'emploie Troehde et qui consiste à fondre 3 parties d'hyposulfite de potassium bien sec avec 1 partie de ferrocyanure de potassium. Ce produit est repris par l'eau, puis par l'alcool, d'où il cristallise très-pur.

2° En faisant un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium et 1 partie de fleur de soufre, et en plaçant le tout dans un creuset fermé. On chauffe ce mélange au rouge sombre, et quand la masse est depuis quelques instants en fusion, il s'en dégage des bulles qui s'enflamment et brûlent avec une flamme rouge. Il faut prendre garde, durant cette réaction, de ne point dépasser la chaleur rouge. Il convient également d'atteindre cette température. En effet, si l'on reste au-dessous, une partie du ferrocyanure n'est pas décomposée, et si le point utile est dépassé, une partie du sulfocyanate se décompose et donne du mellonure tripotassique. Quand on juge que le ferrocyanure est complétement décomposé, on arrête le feu, on laisse refroidir durant quelques instants, puis on reprend par l'eau bouillante. La solution est ensuite additionnée de carbonate de potassium, qui précipite le fer, puis le liquide est filtré et soumis à l'évaporation. Le résidu, parfaitement séché, est repris par l'alcool et cette nouvelle solution est abandonnée à l'évaporation lente. On a proposé quelques modifications à cette marche, mais il n'est pas utile que nous insistions sur ce point.

3° Enfin, en décomposant le dithiosulfocarbamate d'ammonium par le monosulfure de potassium. Ce procédé a été indiqué par Gelis, et il est plus économique que tous ceux que nous venons de décrire. Il se pratique comme il suit: on commence par préparer le dithiosulfocarbamate d'ammonium en faisant réagir le sulfure de carbone sur le sulfure d'ammonium. On ajoute au produit une quantité convenable de sulfure de potassium, puis on distille. Il se produit un dégagement d'acide sulfhydrique et de sulfhydrate d'ammonium, et le sulfocyanate reste dans la cornue. Ce produit est repris par l'alcool, dans lequel on le fait cristalliser plusieurs fois afin de l'obtenir bien pur.

Le sulfocyanate de potassium se présente soit en cristaux prismatiques, soit en longues aiguilles. Il a pour densité 1,906 et fond vers 161°. Les cristaux de ce sulfocyanate sont anhydres; ils tombent rapidement en déliquescence au contact de l'air humide et se dissolvent très-facilement dans l'eau, ainsi que dans l'alcool bouillant. Leur solution dans l'eau, si les proportions de sel sont les suivantes: 3 parties de sel, 2 d'eau, détermine un abaissement de température qui peut aller jusqu'à —22°. Le sulfocyanate de potassium possède une saveur fraîche, légèrement acide. C'est un produit qui n'a pas sur l'économie animale d'action délétère. Quand on abandonne au contact de l'air une solution aqueuse de ce sel, il se produit au bout de quelque temps un dégagement d'ammoniaque qui révèle la décomposition du produit. Une solution aqueuse, que l'on porte à 100°, se décompose très-rapidement. La solution alcoolique se conserve plus longtemps; néanmoins elle finit par dégager de l'ammoniaque.

Ce sel fond, comme nous l'avons vu ci-dessus, vers 161°; il constitue alors une masse incolore qui bientôt devient brune, puis passe au bleu. Si on laisse refroidir ce produit et qu'on n'ait point élevé la température au delà du rouge sombre, il reprend sa teinte blanche et se dissout intégralement dans l'eau. Au rouge clair, le sulfocyanate de potassium se décompose et laisse pour résidu un sulfate. Quand on fait passer sur du sulfocyanate de potassium en fusion du gaz chlorhydrique parfaitement sec, ce sel se décompose avec production de sulfure de carbone et d'acide cyanhydrique. Il se sublime du sel ammoniac, en même temps qu'une matière rouge mal définie. Ce dernier produit se dissout facilement dans le sulfure de carbone et dans l'eau chaude, mais il est à peu près insoluble dans l'eau froide.

Si, dans l'expérience qui précède, on remplace le gaz chlorhydrique par un courant de chlore, on voit la masse en fusion se boursoufler, prendre une teinte jaune et, finalement, passer à l'état de solide. Quand la température atteint 350° environ, il commence à se déposer d'épaisses vapeurs rouges qui se condensent sur les parties les plus froides de l'appareil et qui, soumises à l'analyse, donnent près de 68 pour 100 de soufre. Il se dégage également au cours de cette réaction, du chlorure de soufre en même temps qu'il se volatilise du chlorure de cyanogène solide. Il reste comme résidu du chlorure de potassium et du mellon impur.

Quand on fait réagir sur une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium soit de l'acide azotique de 1,42 de densité, soit de l'eau de chlore concentrée, le sel se décompose et il se forme du persulfocyanogène.

Le sulfocyanate qui nous occupe peut servir, comme nous l'avons vu plus haut, à la préparation de l'acide *sulfocyanique*. Il suffit, en effet, de traiter la solution aqueuse par l'acide sulfurique étendu. Il reste en solution dans la liqueur et, par une distillation bien conduite, on peut l'obtenir, car il passe avec les vapeurs aqueuses. Enfin, le sulfocyanate de potassium en solution donne, si on le chauffe avec des chlorures, bromures ou iodures alcooliques, des éthers *sulfocyaniques*. On obtient le même résultat si on le distille avec les sels de potassium des éthers sulfuriques acides dérivés des alcools.

Le sulfocyanate de potassium donne des sels doubles, parmi lesquels nous citerons le composé qui répond à la formule

$$CAzSK+(CAz)^2Hg+2H^2O.$$

Ce produit s'obtient en mélangeant une solution de sulfocyanate de potassium avec une solution de cyanure mercurique. La solution laisse déposer un précipité d'abord informe, mais au sein duquel on voit bientôt apparaître de belles lamelles nacrées. La forme des cristaux varie, d'ailleurs, suivant que les solutions étaient plus ou moins concentrées. Les lamelles nacrées sont fournies par des solutions concentrées; on obtient avec des solutions étendues de beaux prismes allongés.

Quand on met de l'iodure mercurique dans du sulfocyanate de potassium en solution alcoolique, l'iodure se dissout, et si la quantité ajoutée petit à petit est suffisante pour saturer la liqueur, on voit se déposer un sel double qui a pour formule $2CAzSK+HgI^2+2H^2O$. Ce produit est jaune et tombe en déliquescence au contact de l'air humide. L'eau le décompose rapidement.

— *Sulfocyanate de sodium* CAzSNa. Ce composé présente une grande analogie avec le précédent. Il se prépare notamment comme le sel de potassium, à cela près, bien entendu, qu'on substitue dans les réactions décrites plus haut le sel sodique au sel potassique. Ce produit se présente en cristaux rhomboédriques très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui tombent rapidement en déliquescence au contact de l'air humide. Le sulfocyanate de sodium donne, avec le cyanure mercurique, un sel double qui s'obtient par le simple mélange des deux solutions. Ce produit a pour formule $CAzSNa+(CAz)^2H+2H^2O$; il cristallise en aiguilles d'abord incolores, mais qui, au contact de l'air, perdent une partie de leur eau de cristallisation et deviennent blanches.

— *Sulfocyanate de calcium*

$$(CAzS)^2Ca+3H^2O.$$

Il s'obtient comme le sel de potassium et se présente en aiguilles très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux tombent rapidement en déliquescence au contact de l'air. Le sulfocyanate de calcium donne, comme les précédents, des sels doubles; l'un a pour formule $2(CAzS)^2Ca+(CAz)^2Hg$ et résulte de la combinaison de ce sulfocyanate avec le cyanure de mercure. L'autre présente une constitution sensiblement analogue, mais renferme 2 atomes de cyanure de mercure et $8H^2O$. Le premier cristallise en paillettes blanches, le second en grandes tables douées d'un vif éclat. Si l'on abandonne ces cristaux tabulaires au contact de l'air, ils perdent rapidement $5H^2O$. Quand on les chauffe aux environs de 130°, ils perdent toute leur eau.

— *Sulfocyanate de baryum* $(CAzS)^2Ba2H^2O$. Obtenu comme le précédent, ce sel se présente en longues aiguilles déliquescentes, qui perdent leur eau vers 160° à 170°. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Kékulé a préparé le benzonitrile en distillant ce sulfocyanate avec du benzoate de baryum. Le mélange en parties égales de deux solutions de sulfocyanate et de cyanure de mercure donne un sel double, qui se présente en paillettes cristallines douées d'un vif éclat et qui a pour formule

$$2(CAzS)^2Ba+(CAz)^2Hg.$$

Si l'on mélange à chaud deux solutions étendues du même sel, on peut obtenir un sel double qui ne diffère du précédent que parce qu'il renferme 2 atomes de cyanure de mercure et $4H^2O$. Ce produit cristallise en prismes à 4 ou 6 pans, et ses cristaux ne perdent point à l'air leur eau de cristallisation. Ils sont solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

— *Sulfocyanates de fer.* On en connaît deux, le sel ferreux et le sel ferrique. Le sel ferreux a pour formule $(CAzS)^2Fe + 3H^2O$; il s'obtient en ajoutant à une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* du fil de fer très-pur. Quand le fer a complétement disparu on porte le mélange sous le récipient de la machine pneumatique et l'on évapore. Il se dépose alors de beaux cristaux prismatiques d'un vert très-foncé. Mais quelques instants après qu'on les a mis au contact de l'air, ils se colorent en rouge. Le sulfocyanate ferreux se dissout très-facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Si l'on mélange sa solution avec le cyanure mercurique, et qu'on évapore le tout dans le vide, il se dépose un sel double qui a pour formule

$$(CAzS)^2Fe + 2(CAz)^2Hg + 4H^2O,$$

et qui se présente en cristaux tabulaires. Le sel ferrique s'obtient en faisant dissoudre dans une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* de l'hydrate ferrique récemment préparé. Ce produit a pour formule

$$(CAzS)^6Fe^2 + 3H^2O.$$

La masse prend une belle teinte rouge; mais, après évaporation au contact de l'air, il reste un résidu noir et cristallin. On peut encore obtenir le sulfocyanate ferrique en mélangeant du sulfocyanate de potassium et du sulfate ferrique et en traitant par l'alcool. Ce dernier liquide dissout le sulfocyanate ferrique et l'abandonne en cristaux cubiques par concentration lente. Ce produit est très-peu stable. Il se dissout facilement dans l'eau et mieux encore dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier liquide l'enlève de ses solutions aqueuses en se colorant en rouge. Quand on traite une solution aqueuse de sulfocyanate ferrique par un excès d'eau, il se produit une décoloration rapide, en même temps qu'il se dépose un produit encore mal défini, mais dont les tendances basiques sont évidentes. Il reste dans la liqueur, en même temps que du sulfocyanate ferreux, de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide *sulfocyanique*. Les sulfocyanates ferriques possèdent, comme les autres sels ferriques, mais à un plus haut degré, la propriété de colorer en rouge foncé la solution de sulfocyanate de potassium.

— *Sulfocyanate de chrome* $(CAzS)^6Cr^2$. Quand on met en solution dans l'acide *sulfocyanique* aqueux de l'hydrate chromique récemment obtenu, la masse prend une teinte violacée qui, sous l'influence de la chaleur, vire au vert. Si l'on évapore avec quelque précaution, il reste une poudre verte qui constitue le sel qui nous occupe.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de chromosulfocyanate de plomb ou d'argent, on voit la solution prendre une teinte rouge. On constate, au moyen des papiers réactifs, qu'elle est très-acide. Elle renferme en effet un acide que Rœsler a découvert, et qui porte le nom d'acide chromosulfocyanique. Ce produit n'a pu être isolé jusqu'ici, mais on connaît plusieurs de ses sels, dont nous allons dire quelques mots.

Le chromosulfocyanate d'ammonium a pour formule $(CAzS)^{12}Cr^2(AzH^4)^6 + 8H^2O$. Il s'obtient par plusieurs procédés, et notamment en chauffant un mélange de sulfocyanate ammonique et d'hydrate chromique, tous deux en solution. Le chromosulfocyanate de potassium $(CAzS)^{12}Cr^2K^6 + 8H^2O$ se prépare en maintenant à 90° environ, et pendant quelques heures, un mélange formé de 6 parties de sulfocyanate potassique et de 5 parties d'alun de chrome mis en solution peu concentrée. Quand on juge la réaction terminée, on laisse refroidir, puis on ajoute de l'alcool en quantité suffisante pour précipiter les sulfates formés. On décante, puis on reprend le résidu par l'alcool fort et l'on fait cristalliser. Ce sel se présente en cristaux rouges inaltérables à l'air. Si on les chauffe à 110° environ, ils perdent leur eau. Ils sont plus solubles dans l'eau que dans l'alcool. Quand on traite ce produit par l'acide chlorhydrique, il se décompose, mais à chaud seulement, si l'acide était dilué; avec le même acide concentré, la décomposition se fait à froid. Il reste dans la liqueur du chlorure de potassium. Si l'on fait bouillir une solution aqueuse de chromosulfocyanate de potassium avec de la soude ou de l'ammoniaque, ce sel se décompose, et il se précipite de l'hydrate chromique. Les solutions de chromosulfocyanate de potassium sont précipitées rapidement à chaud, lentement à froid, par le sulfate de cuivre. La teinte vineuse de la solution du sel potassique passe au bleu violet, puis il se dépose de l'oxyde cuivreux. Les sels alcalino-terreux, ceux de cobalt, de fer, de nickel et de manganèse sont sans action sur les solutions du chromosulfocyanate potassique.

L'acétate de plomb agit sur cette solution et y détermine un précipité rosé tendre qui, sous l'influence d'un lavage à l'eau, passe au jaune et abandonne à ce liquide un chromosulfocyanate de plomb qui a pour formule $(CAzS)^{12}Cr^2Pb^3 + 4PbH^2O^2 + 5H^2O$. Ce sel est décomposé par l'eau bouillante en sulfocyanate plombique, oxyde de chrome et oxyde de plomb.

Le chromosulfocyanate de sodium

$$(CAzS)^{12}Cr^2Na^6 + 14H^2O$$

s'obtient en chauffant pendant quelques instants un mélange de deux solutions de sulfate de chrome et de sulfocyanate de sodium. Pour recueillir le produit, il suffit de faire cristalliser le résidu d'abord dans l'eau, puis dans l'alcool. Ce composé se présente en lamelles très-minces et qui s'effleurissent rapidement à l'air.

Mentionnons encore le chromosulfocyanate d'argent, qui se présente sous forme d'un précipité brun rougeâtre et qui renferme une très-forte proportion d'eau, qu'il abandonne quand on le sèche sur l'acide sulfurique concentré; et enfin le chromosulfocyanate de baryum, qui s'obtient en faisant bouillir pendant quelques instants un mélange formé de deux solutions de sulfocyanate barytique et de chlorure de chrome. Le produit est séparé par cristallisation du chlorure de baryum qui se forme au cours de cette réaction. Les cristaux obtenus sont des prismes à quatre pans, très-déliquescents à l'air humide, et qui s'effleurissent si on les place au-dessus d'une coupelle renfermant de l'acide sulfurique concentré.

Avant d'en finir avec les sels chromosulfocyaniques, il nous faut mentionner toute une série de composés ou sels doubles de chromammonium et d'autres métaux. Ces produits ont pour formule générale

$$(CAzS)^4(Az^2H^5Cr)HM'.$$

Le plus intéressant de ces composés est le

sel double de chromammonium, d'ammonium et d'hydrogène. Il a pour formule

$$(CAzS)^4(Az^2H^5Cr)H(AzH^4)$$

et s'obtient en additionnant petit à petit de dichromate de potasse du sulfocyanate d'ammonium maintenu en fusion, puis en traitant le produit par l'eau et en ajoutant au liquide filtré des morceaux de sel ammoniac. Ce composé est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dépose de ses solutions aqueuses en écailles brillantes et rouges. C'est un produit peu fixe et qui se décompose sous l'action de l'eau chaude et des alcalis. Chauffé à sec jusqu'à 120° environ, il se détruit. A l'aide de ce sel, on peut en préparer plusieurs autres, qui appartiennent à la même série. Cette formation résulte de la substitution d'un métal au groupe AzH^4 qui figure dans la formule donnée plus haut. On obtient, notamment, le sel potassique, qui se forme quand on traite le sel ammoniacal par une lessive de potasse concentrée. Il se forme des cristaux cubiques ou lamellaires, qu'on purifie par une cristallisation dans l'eau bouillante. Ce produit est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

— *Sulfocyanate de nickel*

$$(CAzS)^2[Az^2H^4Ni(AzH^4)^2].$$

Ce produit s'obtient en ajoutant à une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* de l'hydrate de nickel en quantité suffisante pour saturer tout l'acide. Ce produit se présente en cristaux bleus, qui s'effleurissent rapidement à l'air et sont solubles dans l'ammoniaque, qu'ils colorent en bleu. En mélangeant deux solutions de sulfocyanate de nickel et de cyanure mercurique, on obtient un sel double analogue à ceux que nous avons eu l'occasion de décrire au cours de cet article.

— *Sulfocyanate de zinc* $(CAzS)^2Zn$. Ce produit s'obtient comme le précédent par la saturation de l'acide *sulfocyanique* en solution aqueuse au moyen de l'hydrate de zinc. C'est un produit très-soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool. Il se dépose de ce dernier liquide en cristaux anhydres. Quand on met ce composé en solution dans l'ammoniaque aqueuse et qu'au bout de quelques instants on évapore lentement la liqueur, on obtient des cristaux prismatiques de sulfocyanate de zincammonium. Ce produit peut encore être obtenu en ajoutant de l'oxyde de zinc à une solution chaude de sulfocyanate d'ammonium; il a pour formule $(CAzS)^2Az^2H^6Zn$.

— *Sulfocyanate d'étain.* On n'a pu préparer jusqu'ici que le sel stanneux $(CAzS)^2Sn$. On l'obtient en saturant une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* par de l'hydrate stanneux récemment précipité à l'aide du carbonate ammonique. Il se forme un précipité qu'on recueille sur un filtre, puis on abandonne à elle-même la solution filtrée, qui laisse d'abord déposer de l'hydrate stanneux, qui est à nouveau recueilli. On concentre ensuite à une douce chaleur, et l'évaporation donne le sulfocyanate cherché. C'est un produit très-instable.

— *Sulfocyanates de plomb.* On en connaît deux, le sel neutre et le sel basique. Le premier a pour formule $(CAzS)^2Pb$; il s'obtient en mélangeant à une douce température de l'acétate de plomb avec du sulfocyanate de potassium en solution aqueuse. Il se dépose rapidement des cristaux de sulfocyanate de plomb, ce sel étant insoluble dans l'eau. Ces cristaux sont jaunes, brillants et opaques et ont une densité de 3,82. Si l'on fait passer dans leur solution alcoolique un courant d'hydrogène sulfuré, ils se décomposent, mais avec lenteur. L'eau bouillante les décompose également. Le sel basique a pour formule $(CAzS)^2Pb,PfO^2H^2$ et s'obtient en ajoutant à une solution de sulfocyanate de potassium une quantité convenable de sous-acétate de plomb. Il se forme rapidement un précipité volumineux qui, repris sur un filtre et séché au contact de l'air, devient jaune. Il constitue en cet état une poudre amorphe.

— *Sulfocyanates de mercure.* Le sel mercureux a pour formule $(CAzS)^2Hg^2$. Il prend naissance quand on ajoute du nitrate mercureux en excès à une solution de sulfocyanate de potassium. Il convient que le sel mercureux soit en solution étendue et légèrement acide. On laisse reposer la masse, dans laquelle il se forme tout d'abord un précipité assez abondant du sulfocyanate cherché. Mais il convient d'attendre quelques instants avant de recueillir ce produit, car au début il est souillé de quelques traces de mercure libre et de sulfocyanate mercurique. Quand il ne se forme plus de précipité, on recueille le produit et on le sèche; il constitue une poudre blanche, complétement insoluble dans l'eau. Si on le chauffe vers 60° seulement, il se détruit. L'acide chlorhydrique chaud et le sulfocyanate de potassium en solution décomposent également ce produit.

Le sel mercurique a pour formule

$$(CAzS)^2Hg.$$

Il s'obtient hydraté en traitant l'oxyde mercurique par l'acide *sulfocyanique*, et à l'état anhydre en additionnant de chlorure mercurique une solution de sulfocyanate de potassium. Dans le premier cas, il se présente en aiguilles longues et brillantes, qui se déposent de sa solution par simple évaporation. Dans le second, il se présente sous forme de précipité blanc, formé d'aiguilles analogues à celles du sel hydraté. Ce produit est peu soluble dans l'eau bouillante, mais il se dissout assez bien dans l'alcool. Si on le laisse se déposer par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante, il se présente en lamelles nacrées, douées d'un vif éclat. Quand on chauffe ce produit à une température relativement modérée, il se boursoufle et se décompose en donnant un dégagement de vapeurs mercurielles. Il se produit en même temps du sulfure de carbone, du cyanogène et de l'azote. Ce sulfocyanate, en raison même du volume que prend son résidu quand on le chauffe et des formes bizarres qu'il affecte, a été utilisé pour la fabrication d'un artifice bien connu sous le nom de serpent de pharaon. Les produits de décomposition du sulfocyanate rendent ce jouet très-dangereux.

Le sulfocyanate de mercure forme une grande quantité de sels doubles, parmi lesquels nous citerons: 1° le sulfocyanate de mercure et de potassium, qui a pour formule $(CAzS)^2Hg + CAzSK$ et qui se prépare soit en additionnant une solution chaude de sulfocyanate de potassium d'une quantité convenable de sulfocyanate mercurique, soit en précipitant une solution de sulfocyanate mercurique par le sel correspondant de potassium. Dans ce dernier cas, il convient d'ajouter du sel de potassium jusqu'à ce que le précipité qui se forme tout d'abord se soit intégralement transformé en une masse jaune cristalline. Ce sel double est soluble dans l'eau chaude, mais il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther. L'eau froide en petite quantité ne le décompose pas; mais si l'on arrose le sel double d'une forte quantité de ce liquide, on régénère les deux sels primitifs.

2° Le sulfocyanate de mercure et de fer, qui a pour formule $(CAzS)^2Hg+(CAzS)^2Fe$ et qui s'obtient en mélangeant des solutions de chlorure ferreux et de sulfocyanate de mercure et en abandonnant le tout sous la cloche de la machine pneumatique. Le vide amène la formation d'une poudre cristalline, soluble dans l'eau et qui constitue le sel cherché.

3° Le sulfocyanate de mercure et de nickel, qui s'obtient par le mélange de solutions renfermant les sulfocyanates de mercure et de nickel. Ce produit cristallise en aiguilles petites et d'un beau bleu. Elles sont solubles dans l'eau bouillante.

4° Enfin, les sulfocyanates de mercure et d'ammonium. On en connaît deux: l'un se présente en prismes incolores et a pour formule $(CAzS)^2Hg + CAzS(AzH^4)$; l'autre présente une formule semblable à la précédente, à cette différence près toutefois qu'il renferme 2 atomes de sulfocyanate d'ammonium au lieu d'un seul. Ce dernier sel se présente en cristaux volumineux.

—*Sulfocyanate mercurammonique.* Ce composé se prépare en laissant tomber petit à petit dans une solution alcoolique bouillante de sulfocyanate d'ammonium de l'oxyde jaune de mercure. La réaction se fait avec violence; aussi convient-il de prendre certaines précautions; il se dégage une grande quantité d'ammoniaque. On cesse d'ajouter de l'oxyde de mercure lorsque ce dernier ne disparaît plus, puis on filtre, et on abandonne la solution au refroidissement; il se dépose alors des cristaux dont la formule est difficile à fixer, car le produit se décompose rapidement en perdant une quantité notable d'ammoniaque. Quand on met ce produit en solution dans l'eau et qu'on porte le tout à l'ébullition, il se produit un dégagement abondant d'ammoniaque et, tandis qu'une quantité notable de sulfocyanate ammonique reste en solution, on voit se précipiter une poudre jaune qui constitue un sulfocyanate de mercurammonium, dont la formule est

$$(CAzS)^2Hg + 3HgO.$$

Ce produit est très-instable et se décompose sous l'action d'une chaleur relativement modérée.

— *Sulfocyanate d'argent* CAzSAg. Ce produit se prépare de plusieurs façons, et notamment en ajoutant à une solution bouillante de sulfocyanate de potassium un excès d'oxyde d'argent; on maintient la température d'ébullition tant qu'il se produit un dégagement d'ammoniaque; quand ce dégagement a cessé, on filtre, et, par refroidissement, il se dépose un sel double d'argent et d'ammonium. Il suffit de traiter ce sel par l'eau pour le dédoubler. On obtient également le sel qui nous occupe en faisant dissoudre l'oxyde d'argent récemment précipité dans une solution d'acide *sulfocyanique*. Ce composé est insoluble dans l'eau, mais il se dissout très-facilement dans l'ammoniaque. Quand on fait agir sur ce sel un courant de chlore sec, il se décompose en donnant du chlorure d'argent, du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène solide. Avec le gaz chlorhydrique, on obtient, en outre, un sublimé rouge. On obtient un sulfocyanate d'argentammonium

$$CAzSAg,AzH^3$$

en mettant du sulfocyanate d'argent en solution dans du sulfocyanate d'ammonium et en ajoutant à la masse une quantité convenable d'ammoniaque. Ce composé est d'une grande instabilité; il perd son ammoniaque au contact de l'air et se décompose spontanément si on le met en présence de l'ea Le sulfocyanate d'argent forme plusieurs sels doubles, un notamment avec le potassium; on le prépare en faisant dissoudre le sel d'argent dans celui de potassium, puis on évapore la solution dans le vide, ou mieux sur l'acide sulfurique; il reste des cristaux orthorhombiques, fusibles à 140°, et que l'eau dédouble très-rapidement. Ce sel double a pour formule CAzSK + CAzSAg.

— *Sulfocyanates d'or.* Il en existe deux: le sel aureux et le sel aurique; mais ils n'ont pu être isolés jusqu'à ce jour et ne sont connus qu'à l'état de sels auroso et aurico-potassiques. Le sulfocyanate auroso-potassique a pour formule CAzSAu + CAzSK. Il se prépare en ajoutant petit à petit à une solution de sulfocyanate potassique, maintenue à 80°, du chlorure aurique neutre; on ne cesse d'ajouter ce dernier produit que lorsque le précipité rouge qui se forme ne se dissout plus, même en agitant. Le produit se présente en cristaux prismatiques jaune pâle; si on les chauffe à plus de 100°, ils fondent et se décomposent en donnant de l'or, du sulfocyanate de potasse, du soufre et du sulfure de carbone. Ce sel est soluble dans l'eau. Si l'on ajoute à cette solution un sel d'argent, il se forme un précipité blanc, qui constitue un sulfocyanate auroso-argentique. Ce produit est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'ammoniaque; il noircit lentement sous l'influence de la lumière. Quand on ajoute à une solution aqueuse du sulfocyanate auroso-potassique une quantité convenable d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc qui constitue du sulfocyanate d'aurammonium.

Le sulfocyanate aurico-potassique a pour formule $(CAzS)^3Au + CAzSK$. Il se prépare en ajoutant à une solution froide de sulfocyanate de potassium une quantité convenable de chlorure d'or. Si l'on chauffe légèrement la solution où vient de se former le précipité, on le voit se dissoudre, puis cristalliser par refroidissement en aiguilles fines et d'une belle couleur jaune orange; on n'obtient ainsi qu'une petite portion du produit formé, et, si l'on tente d'amener à cristallisation par évaporation de la solution, même à une douce chaleur, le sel aurico-potassique se détruit; il se dégage alors de l'acide *sulfocyanique*, et il reste dans la liqueur un mélange d'or métallique, de sulfocyanate auroso-potassique et de chlorure de potassium. Le sel aurico-potassique est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau le décompose rapidement.

— *Sulfocyanates de platine.* Il existe deux sels résultant de la combinaison de l'acide *sulfocyanique* avec le platine, le sel platinique et le sel platineux. Le premier n'est pas connu à l'état de liberté, mais le second paraît avoir été obtenu par plusieurs procédés que nous allons exposer ici. D'ailleurs, si ces composés n'ont point encore été étudiés d'une façon suffisante, on doit au chimiste Buckton des travaux très-complets sur un grand nombre de sels doubles du platine qui rappellent les chloroplatinates et les chloroplatinites. Nous traiterons de ces sels, les sulfocyanoplatinates et les sulfocyanoplatinites, après avoir dit ce qu'on sait des sels simples du même groupe.

Le sulfocyanate platineux a été obtenu par Buckton au moyen de l'action de l'acide nitrique ou du chlore sur les sulfocyanoplatinites ou les sulfocyanoplatinates. Les produits de cette réaction sont de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfurique et une matière qui présente la composition suivante:

$$(CAzS)^2Pt.$$

On obtiendrait le même produit en portant à la température de l'ébullition des solutions acides de sels sulfocyanoplatineux ou sulfocyanoplatiniques. Le sulfocyanate platineux présente la formule que nous avons donnée ci-dessus. Si on le traite par la potasse, il ne se décompose pas. L'ammoniaque en solution aqueuse le colore en jaune, mais sans le décomposer.

— *Sulfocyanoplatinates.* Ces composés ont pour formule générale $(CAzS)^4Pt,2CAzSM$. L'acide qui leur donne naissance s'obtient en précipitant par une quantité strictement convenable d'acide sulfurique une solution chaude et concentrée de sulfocyanoplatinate de plomb. Il se dépose une liqueur rouge foncé qui donne une réaction très-acide au papier tournesol. Si l'on tente d'évaporer ce liquide sous le récipient de la machine pneumatique, il se dépose une masse cristalline assez mal définie et qui, abandonnée à l'air libre, ne tarde point à se décomposer en laissant un résidu assez mal étudié. Le liquide dont il est parlé ci-dessus décompose les carbonates et dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène.

Le sulfocyanoplatinate d'ammonium a pour formule $(CAzS)^6Pt(AzH^4)^2$. Il se prépare en faisant un mélange d'une solution peu concentrée de sel de potassium et d'une solution de sulfate d'ammonium. On chauffe le tout à la température d'ébullition, puis on évapore la masse. On reprend la masse par l'alcool, puis on abandonne à l'évaporation. Le sel d'ammonium se présente sous forme de lames hexagonales, que l'air n'altère point et qui sont teintées de rouge. Ces cristaux, mis au contact de l'eau bouillante, se décomposent avec dégagement d'acide *sulfocyanique*.

Le sulfocyanoplatinate de potassium a pour formule $(CAzS)^6PtK^2$. Il s'obtient en versant dans une solution concentrée et chaude de sulfocyanate de potasse du chlorure platinique. Le liquide doit être maintenu entre 70° et 80°; au bout de quelques instants, la liqueur se teinte en rouge sombre, puis laisse déposer par refroidissement des cristaux lamelliformes qui constituent du sulfocyanate de potassium. On obtient encore ce sel en traitant par du chloroplatinate de potasse une solution de sulfocyanate du même sel; ce dernier doit être employé à chaud et peu concentré. On fait cristalliser dans l'alcool bouillant le produit obtenu, et l'on a des lamelles hexagonales. Ce sel présente une odeur désagréable; il est peu soluble dans l'eau bouillante et se dissout mieux dans l'eau à 60°. Si on l'abandonne au contact de l'air, il ne se dissout pas; mais une température supérieure à 150° le détruit. Quand on traite le sulfocyanoplatinate par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique, il se décompose très-rapidement. L'acide sulfhydrique le détruit également, avec production de sulfocyanate de potassium, d'acide *sulfocyanique* et de sulfure de platine. Le sulfure ammonique détermine une décomposition analogue. Quand on traite le sulfocyanoplatinate de potassium par du carbonate de potassium et qu'on chauffe le mélange à une douce température, on obtient du sulfocyanoplatinite de potasse.

Le sulfocyanoplatinate de sodium s'obtient en traitant le sulfocyanoplatinate de plomb par du sulfate de sodium. Il se présente sous forme de cristaux tabulaires, qui se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Le sulfocyanoplatinate d'argent a pour formule $(CAzS)^6PtAg^2$. C'est un précipité caillebotté présentant une belle teinte orangé foncé. C'est un produit peu soluble, mais qui se dissout cependant dans l'ammoniaque; si l'on chauffe cette solution, elle se décompose. Quand on additionne de quelques gouttes d'eau une solution de sulfocyanoplatinate d'argent dans le sulfocyanate de potassium, le produit se décompose et il reste du sulfocyanoplatinate de potassium en solution, tandis qu'il se précipite du sulfocyanate d'argent.

Le sulfocyanoplatinate ferreux a pour formule $(CAzS)^6PtFe$; il s'obtient en additionnant une solution de sulfocyanoplatinate de potasse concentré de quelques gouttes d'une solution acidulée de sulfate ferreux. Il se dépose un précipité cristallin noir et complétement insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce composé n'est pas attaqué par les acides dilués, mais il se détruit au contact des acides forts et concentrés. La potasse décompose ce produit à froid et donne de l'hydrate ferrique et un liquide jaune, duquel on peut extraire un sulfocyanate de potasse et un sel de platine.

Le sulfocyanoplatinate mercureux a pour formule $(CAzS)^6PtHg^2$. Il s'obtient en faisant réagir le nitrate mercureux sur le sulfocyanoplatinate de potassium. On obtient ainsi un précipité orangé foncé. Si l'on chauffe légèrement le liquide qui renferme ce produit, il ne subit aucune modification. A la température de l'ébullition, on le voit prendre une teinte plus claire que celle qu'il présente à froid. Enfin, si l'on porte ce précipité à 150°, il se boursoufle et se décompose.

Le sulfocyanate de platosammonium a pour formule $(CAzS)^2Az^2H^6Pt^{11}$. On le prépare soit en faisant réagir une solution aqueuse d'ammoniaque sur le sulfocyanoplatinate de potassium, soit en mélangeant une solution de sulfocyanate de potassium avec une solution de chlorure de platosammonium, et en chauffant le tout à une température modérée. Il se produit en ce second cas une double décomposition.

Quand on fait agir la solution aqueuse d'ammoniaque, il convient de ne point se servir d'un produit concentré.

Le sulfocyanate de platosammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes, qu'on purifie au moyen de plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il se dissout très-peu dans l'eau et un peu mieux dans l'alcool. Ce produit fond vers 100° et se présente alors sous forme de liquide grenat clair; si on laisse refroidir, il se solidifie de nouveau. Si on le chauffe vers 180°, il se décompose et donne en vase clos de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Il donne en plus, au contact de l'air, du platine et de l'anhydride sulfureux. Les acides faibles sont sans action sur ce produit; une ébullition prolongée de la solution du sulfocyanate de platosammonium décompose ce produit, mais lentement. Si l'on ajoute quelques fragments de potasse au cours de cette réaction, on active la décomposition.

Les sulfocyanoplatinites présentent des réactions analogues à celles que donnent les sulfocyanoplatinates. L'acide qui fonctionne dans ces sels s'obtient en traitant par une petite quantité d'acide sulfurique le sulfocyanoplatinite de baryum. Il est très-difficile de le mettre en liberté, car si, après avoir filtré la liqueur, on tente de l'évaporer, l'acide qu'elle renferme se décompose même dans le vide et il se dépose un produit jaune assez mal défini.

Le sulfocyanoplatinite de potassium a pour formule $(CAzS)^4PtK^2$. Il s'obtient: 1° en mettant en solution dans une très-petite quantité d'eau du sulfocyanate de potassium et du chloroplatinite du même sel employés en quantité égale; à peine le mélange est-il fait qu'il se produit une forte élévation de température; on laisse reposer et, par le