

celle de l'*Émélique*. Le traitement par le sulfure d'antimoine est aussi nécessaire dans le cas où l'acide sulfhydrique doit être exempt d'hydrogène; car le sulfure de fer artificiel renferme souvent quelques particules de fer qui, ayant échappé à l'action du soufre, donnent de l'hydrogène lorsqu'on les soumet à l'influence de l'acide.

La solution aqueuse d'acide sulfhydrique saturée à la température ordinaire était anciennement désignée sous le nom d'*Eau hydro-sulfurée*.

SULFURES ALCALINS.

Le soufre peut se combiner en plusieurs proportions avec les corps simples métalliques: il forme avec les métaux alcaligènes des composés nombreux, remarquables par leur solubilité et par l'odeur hépatique qu'ils répandent au contact de l'air. Plusieurs de ces combinaisons constituent des médicaments précieux.

Le premier degré de combinaison d'un métal alcalin avec le soufre constitue le monosulfure ou le protosulfure de ce métal; ce monosulfure correspond au protoxyde, et renferme un équivalent de métal et un équivalent de soufre. Les deux éléments sont dans les mêmes proportions que dans le sulfate neutre, de sorte qu'en leur fournissant la quantité d'oxygène nécessaire pour changer l'un en protoxyde et l'autre en acide sulfurique, il en résulte un sulfate neutre. Inversement, en désoxygénant le sulfate neutre, il se produit un monosulfure correspondant au premier degré d'oxydation.

Les protosulfures alcalins sont susceptibles de se combiner avec 1, 2, 3, 4 équiv. de soufre, et de former, tantôt par la voix ignée, tantôt par la voix humide, des sulfures bi, tri, quadri ou quintisulfurés. Tandis que les solutions aqueuses des protosulfures sont incolores, celles des composés polysulfurés sont colorées en jaune orangé d'autant plus foncé que la proportion de soufre y est plus grande.

Quand on verse un acide dans une dissolution de monosulfure, le métal se substitue à l'hydrogène de l'acide, tandis que le soufre du sulfure se combine à l'hydrogène et se dégage à l'état d'acide sulfhydrique. Ainsi, un monosulfure est décomposé intégralement par un acide hydraté en sel alcalin neutre et en acide sulfhydrique.

Si l'on fait réagir un acide sur un polysulfure, la décomposition est la même pour 1 équivalent de soufre qui passe à l'état d'acide sulfhydrique, mais le soufre excédant le monosulfure est précipité. Supposons que l'on opère sur le bisulfure de potassium, on obtiendra le développement d'un équivalent d'acide sulfhydrique et le dépôt

de 1 équiv. de soufre: avec les trisulfures, 1 équiv. SH et 2S, enfin, avec le quintisulfure, 1 équivalent SH et 4 équivalents S. Les phénomènes ne se passent pas de la même façon quand, au lieu de faire l'affusion de l'acide dans le sulfure, on verse peu à peu le sulfure dans l'acide; dans ce dernier cas, il se dégage seulement des traces d'acide sulfhydrique et il se dépose un composé liquide HS², *Bisulfure d'hydrogène*, lequel retient en dissolution une partie du soufre précipité avec lui.

Cette différence des phénomènes dépend de la nature du milieu dans lequel la réaction s'opère; en effet, un acide versé dans un polysulfure donne toujours du bisulfure d'hydrogène, mais ce composé n'est stable qu'en présence des liqueurs acides, et son dédoublement en *soufre* et en acide *sulfhydrique* est presque immédiat au contact des sulfures alcalins. Au contraire le polysulfure versé par petites quantités dans l'acide donne lieu immédiatement par sa décomposition à du *soufre* et à du *bisulfure d'hydrogène*, qui se conserve en présence de la liqueur acide.

Une dissolution incolore de monosulfure alcalin abandonnée au contact de l'air prend peu à peu une teinte jaune, qui va en se fonçant de plus en plus; puis, une fois que le maximum de coloration est atteint, la liqueur se décolore graduellement et finit par devenir tout à fait incolore; elle contient alors un hyposulfite. L'oxygène et l'acide carbonique de l'air sont nécessaires pour l'accomplissement de ces phénomènes successifs. Dans une première période, sous l'influence combinée de ces agents, le monosulfure alcalin se transforme en carbonate et en bisulfure; dans la seconde, l'oxygène réagit sur le bisulfure qu'il convertit en hyposulfite.

Les monosulfures alcalins sont susceptibles de se combiner avec l'acide sulfhydrique, et de donner naissance à des composés dans lesquels le sulfure d'hydrogène et le sulfure alcalin renferment la même quantité de soufre; ce sont des sulfosels analogues aux hydrates alcalins: le sulfure d'hydrogène joue le rôle d'acide, et le sulfure alcalin celui de base. Ces composés dégagent par les acides deux fois autant d'acide sulfhydrique que les monosulfures, et ils ne donnent pas de dépôt de soufre. Les sulfhydrates sont décomposés par le soufre, qui déplace l'acide sulfhydrique et forme un polysulfure.

Les sulfures alcalins possèdent les propriétés thérapeutiques générales du soufre; comme ils sont très-solubles, leur absorption est très-rapide, et l'on ne doit les employer qu'avec une extrême prudence.

Pris à l'intérieur et à très-faibles doses (10 à 50 centigr.), les sul-

fures alcalins agissent énergiquement comme agents stimulants et résolutifs, ils donnent souvent lieu à une excitation qui oblige toujours à surveiller leurs effets, et souvent à en interrompre l'usage. C'est surtout à l'état d'eaux minérales sulfurées qu'ils sont administrés à l'intérieur.

A l'extérieur, sous la forme de bains, ils excitent la peau et produisent la plupart des effets généraux résultant de leur administration interne. On les prescrit dans les maladies de la peau, les rhumatismes, les scrofules, les ulcères chroniques, les plaies d'arme à feu. (*Voyez EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.*)

SULFURES DE SODIUM.

MONOSULFURE DE SODIUM : $\text{NaS} + 9\text{HO}$. — Syn. : *Protosulfure de sodium.*

Le monosulfure de sodium cristallisé contient 67 p. 100 d'eau; ce sel est incolore à l'état de pureté; il est extrêmement soluble dans l'eau et déliquescent, il se dissout à peine dans l'alcool. Exposé à l'air, il absorbe l'humidité, et, sous l'influence de l'oxygène et de l'acide carbonique, se transforme en un mélange de carbonate, de polysulfure, et enfin d'hyposulfite de soude; il doit être conservé dans des vases de petite capacité et bouchés avec grand soin.

Pour préparer le monosulfure de sodium, le moyen le plus commode consiste à faire passer un excès d'acide sulfhydrique dans une

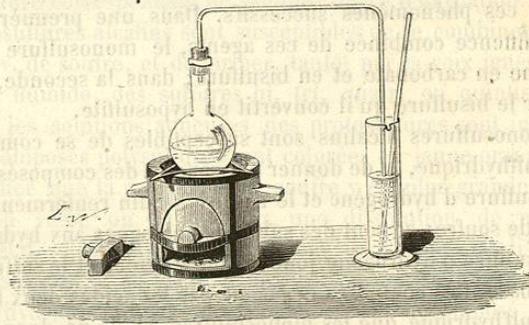


Fig. 60.

dissolution de soude caustique marquant $1,33 = 36^\circ \text{B.}$, jusqu'à ce qu'elle cesse d'absorber ce gaz. A mesure que la dissolution alcaline se transforme, elle laisse déposer des cristaux de monosulfure de sodium. Si l'on veut les obtenir plus volumineux, il faut, quand la saturation est terminée, les redissoudre, par une légère élévation de

température, dans la liqueur qui les surnage, et laisser refroidir la solution.

On peut obtenir des cristaux par l'évaporation de l'eau mère; celle-ci retient du sulfhydrate de sulfure de sodium trop soluble pour cristalliser. Portée à la température de l'ébullition, cette dissolution dégage de l'acide sulfhydrique, et laisse déposer de nouveaux cristaux de monosulfure.

On peut encore préparer le monosulfure de sodium au moyen de la décomposition du sulfate de soude par le charbon. On fait un mélange de 8 parties de sulfate de soude desséché, de 5 parties de noir de fumée et de 1 partie de charbon, auquel on ajoute un peu d'huile. Le tout est tassé dans un creuset de terre (fig. 61), dont on enduit la paroi interne avec un peu d'huile et de noir de fumée, afin d'empêcher qu'il ne se dissolve de la silice. On chauffe le mélange dans un fourneau à réverbère, durant plusieurs heures. On fait dissoudre la masse au moyen de six à huit fois son poids d'eau dans des flacons que l'on tient remplis. On décante ou l'on filtre promptement et l'on évapore la liqueur dans une cornue de verre, jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour cristalliser. Ce procédé est inférieur au précédent.



Fig. 61.

Le monosulfure de sodium est employé dans la préparation des eaux minérales sulfureuses et des bains sulfureux. (*Voyez EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.*)

SIROP DE MONOSULFURE DE SODIUM.

Pr. : Monosulfure de sodium cristallisé.....	10 cent.
Eau distillée.....	1 gr.
Sirop de sucre.....	99

Dissolvez le sulfure dans l'eau distillée; mélangez la solution avec le sirop de sucre. Le sirop de monosulfure doit être préparé peu de temps avant son administration.

20 grammes de ce sirop contiennent 2 centigrammes de monosulfure cristallisé, ou le tiers de monosulfure anhydre.

Soubeiran donne la formule suivante pour la préparation d'un *Sirop sulfuré de goudron* :

Pr. : Eau de goudron.....	1
---------------------------	---

Saturez l'acide acétique contenu dans l'eau de goudron, au moyen d'une suffisante quantité de carbonate de soude, et ajoutez :

Sucre.....	2
------------	---

Faites un sirop par solution. Pour chaque cuillerée de sirop, ou 20 grammes, vous ajouterez :

Monosulfure de sodium cristallisé..... 10 cent.
dissous dans une petite quantité d'eau.

Il faut préparer une faible proportion de ce sirop.

Les malades prennent sans difficulté ce médicament, dont la saveur sulfurée est masquée par celle du goudron. On administre une cuillerée de sirop deux ou trois fois par jour, dans un verre d'eau chaude. Cette préparation peut remplacer, dans une certaine limite, les eaux minérales sulfureuses artificielles. On substitue quelquefois le sirop de Tolu au sirop de goudron.

Chaussier conseillait l'emploi d'un sirop préparé à l'aide d'une trop forte proportion de sulfure de sodium. Aujourd'hui, à l'hôpital Saint-Louis, on fait usage d'un sirop préparé selon la formule suivante :

Pr. : Sirop de goudron..... 1000 gram.
Foie de soufre (sodique)..... 4

Mêlez.

Cette formule diffère de la précédente, elle contient du foie de soufre sodique au lieu de monosulfure de sodium; de plus, l'acide acétique de l'eau de goudron n'étant pas saturé, il décompose une partie du polysulfure alcalin.

POUDRE ÉPILATOIRE.

Pr. : Sulfure de sodium..... 3
Chaux vive pulvérisée..... 10
Amidon..... 10

Mêlez.

On délaye cette poudre dans une quantité d'eau suffisante pour en faire une pâte que l'on applique sur la peau; au bout d'une à deux minutes, on lave avec de l'eau tiède : l'effet est produit.

SULFURES DE POTASSIUM.

Il existe cinq combinaisons définies du potassium avec le soufre, ce sont : les mono, bi, tri, quadri et quintisulfure de potassium KS, KS², KS³, KS⁴, KS⁵.

Aucun de ces composés n'est employé en médecine à l'état de purté; mais plusieurs font partie des mélanges connus sous les noms anciens de *Foie de soufre* et de *Sulfure de potasse*.

FOIE DE SOUFRE. — Syn. : *Sulfure de potasse sec*, *Polysulfure de potassium impur*.

Pr. : Soufre sublimé..... 200
Carbonate de potasse pur, desséché..... 340

On mélange exactement les deux matières; on les introduit dans un matras à fond plat que l'on chauffe graduellement au bain de sable, jusqu'à ce que toute la matière atteigne la fusion tranquille. On laisse refroidir la masse; on casse le matras; on divise le produit en fragments grossiers qui sont enfermés dans des vases de grès soigneusement bouchés. Lorsqu'on agit sur des quantités considérables de matière, on exécute les mêmes opérations dans des vases de terre cuite munis de couvercles.

Le soufre réagit sur le carbonate de potasse, et déplace à la fois l'acide carbonique et l'oxygène : une partie de ce dernier corps se fixe sur les produits mis en présence et forme de l'hyposulfite de potasse, dans le cas où la température ne dépasse pas + 250°, et du sulfate, si la masse atteint la chaleur rouge.

Le foie de soufre (*Polysulfure de potassium impur*) se présente sous la forme d'une substance homogène, non cristalline, colorée en rouge brun hépatique. Sous l'influence de l'humidité atmosphérique, cette matière se liquéfie peu à peu, absorbe l'oxygène et l'acide carbonique, qui la convertissent graduellement en un mélange d'hyposulfite et de carbonate de potassium; une partie du soufre devient libre pendant cette transformation.

Le foie de soufre non altéré se dissout dans environ deux parties d'eau à la température ordinaire. La solution présente une coloration orangé-brun très-intense; elle dégage par l'affusion des acides de l'acide sulfhydrique et donne lieu à un dépôt de soufre.

FOIE DE SOUFRE LIQUIDE. — Syn. : *Sulfure de potasse liquide*, *Solution de polysulfure de potassium impur*.

On obtient le foie de soufre liquide par deux procédés différents : par la dissolution du foie de soufre dans l'eau, ou au moyen de la réaction du soufre sur une solution bouillante d'hydrate de potasse.

No 1. — Pr. : Foie de soufre solide..... 1
Eau..... S. Q.

Faites dissoudre le sulfure dans la moindre quantité d'eau possible; filtrez rapidement la solution et ajoutez assez d'eau pour que la liqueur marque 1,26 dens. = 30 degrés de l'aréomètre de Baumé.

No 2. — Pr. : Fleur de soufre..... 1
Potasse caustique liquide marquant 1,32 dens. = 35° B. 3

Faites réagir dans une capsule de porcelaine la fleur de soufre sur l'hydrate de potasse, en opérant à la température de l'ébullition.

Cette dissolution doit marquer 1,38 dens. = 40° B; elle contient

environ la moitié de son poids de polysulfure de potassium et une notable proportion d'hyposulfite de potasse. Elle était autrefois désignée sous le nom de *Foie de soufre saturé*.

TRISULFURE DE SODIUM IMPUR. — Syn. : *Sulfure de soude sec*.

Pr. : Carbonate de soude sec et purifié.....	14
Fleur de soufre.....	10

Mélez les deux substances et faites fondre dans un creuset de terre muni de son couvercle. Maintenez la même température tant qu'il se produit une tuméfaction ; lorsque la matière commence à s'affaïsser, augmentez le feu pour la liquéfier complètement. Retirez ensuite le creuset du feu et brisez-le lorsqu'il est refroidi ; divisez la masse en fragments et conservez-les dans des pots de grès bien bouchés.

SOLUTION DE QUINTISULFURE DE SODIUM. — Syn. : *Polysulfure de sodium liquide*.

Pr. : Monosulfure de sodium cristallisé.....	240
Fleur de soufre.....	128
Eau distillée.....	200

Introduisez ces substances dans un matras de verre, et portez le mélange à une température voisine de l'ébullition, en chauffant le vase sur un bain de sable.

Dès que le soufre combiné au sulfure est dissous, filtrez le liquide sur un papier blanc privé de fer, et recevez-le dans un flacon.

Les proportions sont telles, que la solution contient un tiers de son poids de quintisulfure de sodium. La liqueur marque 1,14 dens.

La formule précédente donne un quintisulfure presque pur.

Comme, dans la plupart des cas, la présence de l'hyposulfite est indifférente, on peut préparer plus économiquement le polysulfure de sodium liquide en faisant réagir à l'ébullition 20 part. de fleur de soufre sur 50 p. de soude caustique liquide marquant 1,85 dens. = 37° B.

Ces deux produits sulfurés sodiques sont actuellement substitués aux composés de potassium correspondants.

BAINS SULFUREUX.

Voyez EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.

LINIMENT HYDROSULFURÉ DE JADELOT. — Syn. : *Pommade de Jadelot*.

Pr. : Huile d'oeillette.....	10
Savon blanc.....	5
Foie de soufre pulvérisé.....	1

On ramollit le savon au bain-marie dans une petite quantité d'eau, on ajoute l'huile par parties, et enfin le sulfure.

Cette préparation a été longtemps employée dans le traitement de la gale.

SULFURES DE CALCIUM.

Il existe plusieurs combinaisons définies du soufre avec le calcium ; les mieux connues sont : le monosulfure CaS ; le bisulfure CaS² ; le tétrasulfure CaS⁴ ; le quintisulfure CaS⁵. Le tétrasulfure et le quintisulfure n'ont pas été isolés, mais leurs combinaisons avec l'hydrate de calcium ont été étudiées par H. Rose.

L'emploi du monosulfure de calcium comme *Épilatoire* a été conseillé par Boettger. Pour préparer ce composé, Boettger dirige un courant d'acide sulfhydrique dans un lait de chaux, jusqu'à ce que l'absorption cesse complètement. La masse prend souvent une coloration gris bleuâtre, due à la sulfuration du fer mélangé à la chaux. Pour épiler une partie du corps, on recouvre le tégument au moyen de cette bouillie, et après deux minutes on l'enlève ; les poils se détachent facilement.

On fait usage en pharmacie de diverses préparations dans lesquelles le calcium existe à l'état de polysulfure. Ces mélanges sont encore désignés par les noms anciens de *Sulfure de chaux liquide* et de *Foie de soufre calcaire*.

SULFURE DE CHAUX LIQUIDE.

Pr. : Chaux vive.....	14
Fleur de soufre.....	39
Eau.....	150

On éteint la chaux, puis on délaye l'hydrate dans l'eau ; on ajoute le soufre et l'on fait bouillir le mélange pendant une heure au moins, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; la liqueur filtrée doit marquer 1,16 dens. = 20° B.

Dans cette solution se trouvent des polysulfures de calcium, de l'hyposulfite de chaux, et probablement quelques-unes des combinaisons oxysulfurées examinées par H. Rose.

Le sulfure de chaux liquide a été employé, de même que les autres sulfures alcalins, pour la préparation des bains sulfureux.

SULFURE DE CHAUX SEC. — Syn. : *Foie de soufre calcaire*.

Pr. : Sulfure de chaux liquide..... Q. V.

Faites évaporer à siccité.

Le Codex préfère le mode opératoire suivant :

Pr. : Soufre.....	1
Chaux éteinte.....	3
Eau.....	5

On mélange ces matières dans une terrine vernissée, et l'on fait bouillir, en agitant la masse, jusqu'à ce qu'elle soit susceptible de se solidifier par le refroidissement. On coule alors la substance sur un marbre, et on l'enferme encore chaude dans un vase que l'on bouche avec soin.

Le produit de cette opération est un mélange de chaux, de sulfure et d'hyposulfite de calcium, qui est solide, amorphe, verdâtre et opaque. Il se dissout en grande partie dans l'eau, et donne une solution jaune orangé.

On trouve dans les ouvrages de chimie des procédés fort différents pour la préparation du sulfure de calcium.

1° On calcine un mélange de 8 p. de sulfate de chaux et de 3 p. de charbon, auquel on ajoute une petite quantité d'huile. Ce procédé donne du protosulfure de calcium pur ou presque pur; mais il exige pour réussir une température très-élevée qu'il n'est pas facile de produire dans tous les laboratoires.

2° On chauffe un mélange de 8 p. soufre et de 14 p. chaux pulvérisée. On obtient un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium uni à beaucoup de chaux. Cela tient à ce qu'une grande partie du soufre se volatilise sans agir sur l'oxyde de calcium.

Le sulfure de chaux est peu usité. Il a été employé contre la gale, sous le nom de *Poudre de Pyhorel*; sa solution, employée en frictions, réussit dans le traitement de cette maladie. Associé à 6 ou 8 parties d'axonge, il forme la base d'une *Pommade antiherpétique*. Les polysulfures de potassium et de sodium entrent plus souvent que lui dans la formule des bains sulfurés artificiels.

SULFURE DE CARBONE : CS².

Le sulfure de carbone, découvert en 1796 par Lampadius, est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur infecte très-désagréable. Sa densité est de 1,29 à 0° et de 1,271 à +15°. Il bout à +46°,2. Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins son odeur; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, dans les hydrocarbures, et dans plusieurs huiles grasses et essences.

Le sulfure de carbone dissout en grandes proportions l'iode, le soufre et le phosphore normal; il est le meilleur dissolvant du caoutchouc, surtout lorsqu'il est mélangé avec une petite proportion d'alcool.

Pour préparer le sulfure de carbone, on prend une cornue en terre tubulée C (fig. 62), et l'on y adapte un tube de porcelaine b, qui descend jusque vers le fond. On remplit la cornue de charbon et on lute la jointure a avec du lut argileux. On adapte une allonge et un flacon contenant un peu d'eau.

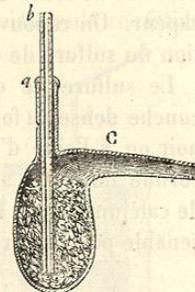


Fig. 62.

Quand le charbon contenu dans la cornue est incandescent, on introduit de temps à autre un fragment de soufre par la tubulure b, qu'on referme aussitôt.

La fabrication du sulfure de carbone est aujourd'hui exclusivement industrielle; cependant, si l'on voulait le préparer dans un laboratoire, on devrait donner la préférence à l'appareil suivant (fig. 63). On introduit des fragments de braise dans un tube de porcelaine AB chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère

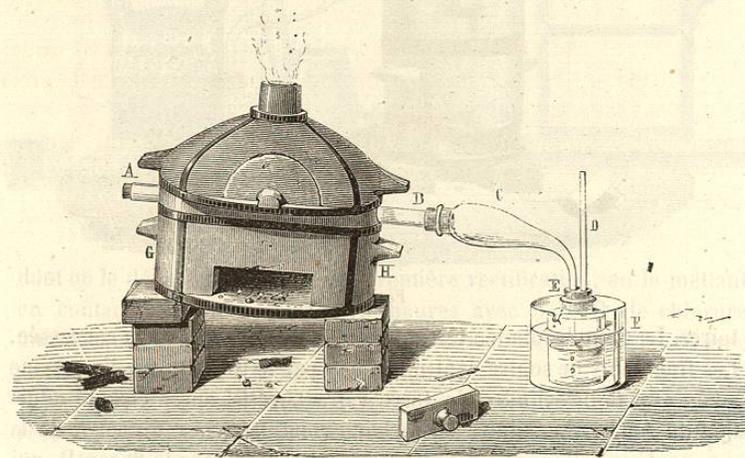


Fig. 63.

allongé CH. On imprime, au moyen de briques, une légère inclinaison au fourneau et au tube de porcelaine chargé de charbon.

L'extrémité B du tube est en communication avec une allonge de verre C, dont le bec recourbé se rend dans un récipient E renfermant de l'eau, et plongeant dans de l'eau froide ou de la glace; l'autre extrémité se ferme à volonté, au moyen d'un long bouchon de liège.

On introduit, par le bout A du tube, des fragments de soufre qui,

sous l'influence de la chaleur du fourneau, entre en fusion, s'écoule dans la partie la plus chaude du tube, s'y volatilise et se combine avec les couches de charbon incandescent qu'il traverse à l'état de vapeur. On renouvelle l'addition de soufre à mesure que la production du sulfure de carbone se ralentit ou cesse.

Le sulfure de carbone se condense dans le flacon et forme une couche dense au fond de l'eau; il est séparé de celle-ci sur un entonnoir ou à l'aide d'une pipette, et rectifié au bain-marie dans une cornue de verre, après avoir été déshydraté, au moyen du chlorure de calcium fondu. L'appareil suivant (fig. 64) est également très-convenable pour la préparation du sulfure de carbone dans les labora-

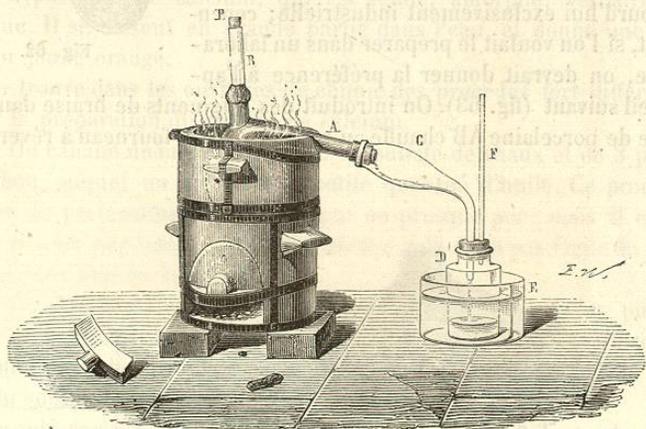


Fig. 64.

toires. La cornue tubulée est en grès et chargée de braise concassée. Les fragments de soufre sont introduits par le tube B, que l'on ferme au moyen d'un cylindre de terre réfractaire P, après chaque addition du soufre. Le sulfure de carbone volatilisé passe du col A de la cornue dans l'allonge C, il finit de se condenser dans le flacon D, qui porte un tube F pour le dégagement des gaz, et plonge dans un vase réfrigérant E.

La fabrication industrielle s'exécute au moyen de l'appareil (fig. 65) dont les pièces principales sont : un cylindre A en fonte, dans lequel se trouve le charbon calciné; un récipient B, où s'opère la condensation du soufre entraîné; des condensateurs refroidis C, D, E. L'introduction du soufre se fait par la tubulure inférieure e, le dégagement des vapeurs du sulfure de carbone par le conduit a b c, la condensation dans le tube d et dans les cylindres C, D, E.; r est le

robinet d'écoulement du sulfure; h, le tube de dégagement des gaz; V, le réfrigérant; f g, le récipient de zinc dans lequel on conserve sous l'eau le sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone peut retenir une combinaison sulfurée fétide,

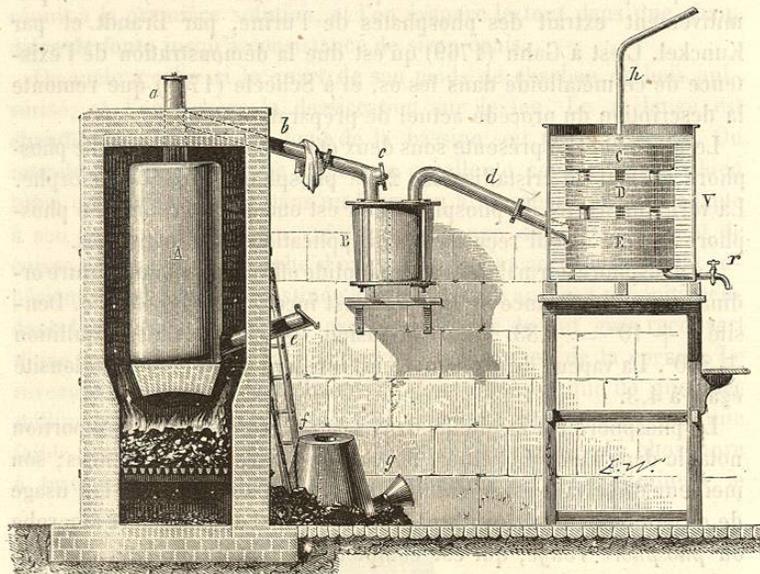


Fig. 65.

dont on le débarrasse après cette première rectification, en le mettant en contact pendant vingt-quatre heures avec 5/1000 de chlorure mercurique finement pulvérisé. Le liquide est décanté, mélangé avec son poids d'une huile inodore, et distillé.

Ce procédé de purification a été indiqué par M. Cloëz; un second, recommandé par Millon, consiste à faire digérer pendant quelques jours le sulfure rectifié sur du cuivre réduit.

Le sulfure de carbone n'a pas reçu d'applications régulières à la thérapeutique; il possède des propriétés anesthésiques qui ne peuvent être utilisées, en raison de son odeur, et surtout des dangers qui résultent de son inhalation. Il a été employé comme agent emménagogue et à titre de médicament antigoutteux. Le froid qu'il produit en s'évaporant a permis de l'appliquer à l'anesthésie locale; il convient de ne pas oublier que son inflammabilité le rend très-dangereux, il prend feu non-seulement au contact des flammes, mais même des corps qui présentent un point en ignition.