

réduire. Un grand nombre d'acides décompose les sulfites à la température ordinaire, et en dégage l'acide sulfureux. Tous les sulfites, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont insolubles dans l'eau. On les obtient par double décomposition; ceux qui sont solubles s'obtiennent directement en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution de potasse, de soude ou d'ammoniaque. On prépare l'acide sulfureux en chauffant dans un matras de l'acide sulfurique affaibli, sur de petits morceaux de bois. On doit éviter d'employer la sciure de bois, parce qu'elle détermine sur-le-champ la formation d'une trop grande quantité d'acide sulfureux qui peut occasionner la rupture des vases. Dans les sulfites, la quantité d'oxygène de l'oxide est à la quantité d'oxygène de l'acide, dans le rapport de 1 à 2, et à la quantité d'acide dans le rapport de 1 à 4,048. Dans les sulfates neutres, la quantité d'oxygène de l'oxide est à la quantité d'oxygène de l'acide, dans le rapport de 1 à 3; en sorte qu'un sulfite peut, en absorbant l'oxygène, passer à l'état de sulfate, sans changer d'état de saturation.

SULFITE D'AMMONIAQUE. Sel incolore, d'une saveur fraîche et piquante, soluble dans son poids d'eau froide, et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Sa solution absorbe très-facilement l'oxygène de l'air, et au bout d'un certain temps, ne contient que du sulfate; si au lieu de l'abandonner ainsi à elle-même, on la soumet à l'évaporation, on obtient des cristaux de sulfite qui sont des prismes à 6 pans terminés par des pointemens à 6 faces souvent altérées par des tronçatures. Il existe aussi un sulfite acide très-volatil, que l'on obtient en décomposant le sulfite ordinaire par la chaleur.

SULFITE DE CHAUX. Blanc, pulvérulent, insoluble,

absorbe assez facilement l'oxygène de l'air quand on en fait une bouillie avec de l'eau que l'on agite de temps en temps. On l'obtient par double décomposition. Il est employé pour mêler différens sucres que l'on veut conserver.

SULFITE DE POTASSE. Ce sulfite est blanc, susceptible de cristalliser en prismes aciculaires qui décrépitent quand on les expose à l'action du calorique. Il est aussi très-soluble dans l'eau, puisqu'il se dissout dans son poids d'eau froide. On le prépare directement.

SULFITE DE SOUDE. Moins soluble que celui de potasse, cristallise plus facilement en prismes à 4 pans terminés par deux faces culminantes. S'obtient comme le précédent.

SULFITES (HYPO-). Ce que l'on sait sur les hypo-sulfites est principalement dû à M. Herschell. Ce sont des sels qui se rapprochent beaucoup des sulfites; cependant ils se décomposent moins facilement: exposés à l'action de la chaleur, tous sont détruits, mais à des températures différentes; ceux qui ont beaucoup d'affinité pour l'oxygène, absorbent le gaz, abandonnent une partie du soufre qu'ils contiennent, et se changent en sulfates; si le sulfate formé est décomposable par la chaleur, il peut en résulter un sulfure ou même un oxide; mais quand le métal a peu d'affinité pour l'oxygène, l'acide hypo-sulfureux se décompose en acide sulfureux qui se dégage; et en soufre qui forme souvent un sulfure avec le métal. Beaucoup d'hypo-sulfites se dissolvent dans l'eau, et peuvent cristalliser par une évaporation ménagée. La plupart des acides décomposent leur solution, dégagent l'acide sulfureux, en précipitent du soufre, et donnent naissance à un nouveau sel qui se précipite avec le sou-

fre s'il est insoluble, ou qui reste en dissolution s'il est soluble dans l'eau. Les hypo-sulfites se combinent facilement entre eux, et forment des sels doubles. Il paraît que l'acide hypo-sulfurique peut se combiner en diverses proportions avec les bases salifiables; car il existe des hypo-sulfites dans lesquels la quantité d'oxygène de l'oxide est à la quantité d'oxygène de l'acide dans le rapport de 1 à 2; d'autres dans lesquels ces mêmes corps sont comme de 1 à 1, et d'autres enfin dans lesquels la quantité d'oxygène de l'oxide serait à la quantité d'oxygène de l'acide, dans le rapport de 1 à 3. On obtient plusieurs hypo-sulfites en faisant bouillir les sulfites avec du soufre en poudre. On peut en obtenir aussi par double décomposition, ou en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers un hydro-sulfure alcalin.

SULFITES SULFURÉS. Voy. *Sulfites (hypo-)*.

SULFO-CYANURES. Voy. *Cyano-sulfures*.

SULFURE. Combinaison du soufre avec les corps combustibles. De toutes les combinaisons que les corps combustibles simples peuvent former entre eux, il n'en est aucune qui joue un plus grand rôle dans la nature que les sulfures. En effet, il en existe un grand nombre à la surface de la terre, et la chimie peut en créer un bien plus grand nombre encore. Il paraît certain qu'un métal, par exemple, peut se combiner avec le soufre en autant de proportions qu'il se combinerait avec l'oxygène, et qu'il existera de même des rapports simples entre les différentes quantités de soufre qu'il contiendra, ainsi qu'entre les quantités de soufre qu'il contient et les quantités d'oxygène qu'il contiendrait s'il était à l'oxide. Il existera par conséquent des proto, des deuto et des trito-sulfures, comme il existe des proto, des deuto et des tri-

toxides. M. Berzélius, prenant pour exemple les nombreuses combinaisons du potassium et du soufre en proportions définies, pense qu'il pourrait exister de même une grande quantité de sulfures d'un même corps; mais comme ces corps n'ont pas à beaucoup près autant d'affinité pour le soufre que n'en a le potassium, il en résulte que les sulfures, ou ne peuvent se former, ou se forment réellement, mais se détruisent peu de temps après. C'est ainsi qu'il a obtenu un sulfure de plomb d'un beau rouge de sang, composé de 1 atome de plomb et de 10 atomes de soufre; mais cette combinaison fut bientôt détruite et transformée d'elle-même en sulfure ordinaire et en soufre. Non-seulement les sulfures sont toujours formés en proportions définies, mais ces proportions sont les mêmes que celles qui existent dans les sulfates; ainsi, en ajoutant par un moyen quelconque à un proto-sulfure une quantité d'oxygène suffisante pour acidifier le soufre au maximum, et pour faire passer le métal à l'état de protoxide, il en résultera un sulfate neutre. Les sulfures peuvent encore se combiner entre eux, et former des composés en proportions définies. En sorte que la quantité de soufre de l'un est à la quantité de soufre de l'autre dans un rapport donné; de même que dans un sel, la quantité d'oxygène de l'oxide est à la quantité d'oxygène de l'acide dans un rapport qui est également constant pour tous les sels du même genre, et au même état de saturation. Ces sortes de composés sont très-fréquents dans la nature, et quand il se trouve des circonstances favorables, il arrive souvent qu'ils absorbent de l'oxygène et se transforment en sulfates. Les propriétés physiques des sulfures sont trop différentes pour que nous essayions de les généraliser.

Nous examinerons seulement la manière dont ils se comportent quand on les expose à l'action de la chaleur. On peut presque toujours prévoir ce qui aura lieu dans ce cas, en se rappelant l'affinité du métal pour l'oxygène, et observant en même temps que si le métal a beaucoup d'affinité pour ce corps, il en a également beaucoup pour le soufre, en examinant si le soufre est au minimum ou à son maximum de sulfuration, et connaissant le degré de chaleur auquel ils doivent être soumis. Si l'opération a lieu sans le contact de l'air, il en est, tels que ceux d'arsenic et de mercure, qui se volatiliseront; d'autres comme ceux de potassium, de sodium, n'éprouveront aucune altération; ceux qui seront à l'état de per-sulfures abandonneront une portion du soufre qu'ils contiennent, et passeront à l'état de proto-sulfures, qu'une température élevée ne pourra pas décomposer si le métal a beaucoup d'affinité pour l'oxygène comme le fer, ou bien ils se décomposeront en grande partie si le métal est un de ceux qui, comme l'or, le platine, etc., ont peu de tendance à former des combinaisons. Si on soumet les sulfures à l'action de la chaleur avec le contact de l'air, alors ceux dont les métaux ont beaucoup d'affinité pour l'oxygène absorberont bientôt ce gaz, et formeront des sulfates. C'est ce qui aura lieu pour la majeure partie des sulfures, mais à des températures différentes pour chacun d'eux. Ainsi les sulfures alcalins pourront se transformer en sulfates à une température très-élevée, parce que ces sulfates sont indécomposables par la chaleur; mais il n'en sera pas de même des autres sulfures. Cette transformation ne pourra avoir lieu qu'à un degré de chaleur inférieur à celui qui est nécessaire pour opérer la décomposition de ces sulfates. Ainsi, si

l'on chauffe lentement et modérément du proto-sulfate de fer, le fer s'oxidera, le soufre passera à l'état d'acide sulfurique, et l'on obtiendra du proto-sulfate de fer; mais si on l'expose de suite à une température élevée, le soufre ne pouvant former de l'acide sulfurique, puisqu'il est décomposé à cette température, se dégagera à l'état d'acide sulfureux, et le métal restera à l'état de tritoxide. Les sulfures dont les métaux ont très-peu d'affinité pour l'oxygène, se comporteront dans l'air comme dans un vase fermé; ils se décomposeront partiellement ou totalement, et le métal sera réduit. Cette décomposition des sulfures dont les métaux sont très-oxidables, et leur transformation en sulfates a souvent lieu naturellement ou artificiellement à la température ordinaire. L'eau favorise beaucoup cette transformation quand elle peut dissoudre le sulfate qui se forme; il est probable qu'il y en a une petite quantité de décomposée, et que son oxygène sert à brûler le soufre et le métal. Comme elle dissout le sulfate, elle agit aussi en mettant à nu la surface du sulfure et facilitant l'accès de l'oxygène. On trouve dans la nature des sulfures de fer qui ont perdu le soufre qu'ils contenaient et dont le métal s'est oxidé. Ce fait est d'autant plus remarquable, que souvent cette décomposition a commencé par le centre des cristaux, et que la croûte extérieure est encore à l'état de sulfure. L'acide nitrique agit sur presque tous les sulfures quand ils sont convenablement divisés; il leur cède de l'oxygène, se transforme en deutoxide, et les change en sulfates. On trouve dans la nature un assez grand nombre de sulfures. Quoique nous ayons beaucoup de peine dans les laboratoires à les obtenir cristallisés, presque tous se trouvent sous cet état dans la nature. Leur forme

dépend presque toujours du système cristallin régulier; c'est-à-dire du cube et de ses dérivés, tant qu'ils conservent l'éclat métallique; mais quand ils ne jouissent pas de cet éclat, leurs formes alors peuvent être très-variées, et s'éloigner plus ou moins du système régulier. Plusieurs de ces sulfures se combinent entre eux, et forment, comme nous l'avons déjà dit, des composés en proportions définies, soumis à des lois analogues à celles qui régissent la composition des sels; en sorte que l'un des sulfures est toujours électro-négatif par rapport à l'autre, et représente l'acide; tandis que l'autre électro-positif représente la base. Presque tous les sulfures peuvent s'obtenir directement, ou bien en faisant passer un courant d'acide hydro-sulfurique à travers la solution saline du métal dont on veut obtenir le sulfure. On les obtient encore par d'autres procédés, que nous indiquerons en parlant des sulfures alcalins.

SULFURES ALCALINS. On donne le nom générique de sulfures alcalins aux combinaisons du soufre avec les métaux des alcalis. Comme ces sulfures présentent des caractères qui leur sont particuliers, nous avons préféré en parler séparément. Depuis la découverte du potassium et du sodium, on sait que l'on peut combiner directement le soufre à ces métaux, et former des sulfures qui jouissent de propriétés particulières. On a cru aussi pendant long-temps que le soufre pouvait se combiner aux oxides de ces métaux, et former des sulfures d'oxides; mais les dernières expériences de M. Berzélius ont démontré que le soufre ne pouvait pas se combiner avec un corps oxidé, et que par conséquent il n'existait pas d'alcalis sulfurés, et que lorsqu'une base salifiable prenait du soufre par la voie sèche, sa réduction s'opérait

en partie, et il se formait un sulfate et un sulfure métalliques. Ainsi en fondant un mélange de soufre et de sous-carbonate de potasse, $1/4$ de l'alcali sert à former du sulfate, et les autres $3/4$ perdent leur oxygène, et se combinent au soufre de manière à former du sulfure de potassium. Ainsi la préparation connue sous le nom de foie de soufre est un composé de sulfure de potassium et de sulfate de potasse. Le soufre, comme on le voit, peut réduire l'oxide de potassium à une température qui n'est pas excessivement élevée. Mais la réduction a lieu bien plus facilement encore, et le sulfure se forme bien plus facilement aussi en employant l'hydrogène et le carbone comme corps désoxygénans. M. Berzélius est parvenu à obtenir, par ces différens moyens, plusieurs sulfures de potassium en proportions définies. 1° Le *proto-sulfure* (formé de 1 atome de potassium et 2 atomes de soufre), en réduisant le sulfate de potasse par l'hydrogène. 2° Le *bi-sulfure* (formé de 1 atome de potassium et de 4 atomes de soufre), en fondant le carbonate de potasse à la chaleur incandescente, avec une quantité de soufre moindre qu'il ne faut pour le décomposer. 3° Le *tri-sulfure* (formé de 1 atome de potassium et de 6 atomes de soufre), en chauffant lentement le mélange précédent jusqu'à ce qu'il se fonde sans ébullition et sans dégagement de gaz. 4° Le *quadri-sulfure* (formé de 1 atome de potassium et 8 atomes de soufre), en réduisant le sulfate de potasse par le sulfure de carbone. 5° Le *quinti-sulfure* (formé de 1 atome de potassium et de 10 atomes de soufre), en fondant le carbonate de potasse avec un excès de soufre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Les métaux mis en contact avec les sulfures alcalins en fusion s'emparent d'une certaine quantité de

soufre, et forment des sulfures. Ils peuvent, s'ils sont en assez grande proportion, ramener les différens sulfures de potassium à l'état de proto-sulfure. Dans ces doubles sulfures, le nombre des atomes du sulfure métallique qui se produit est déterminé par le nombre des atomes de soufre dans le sulfure de potassium.

Les sulfures alcalins, mis en contact avec l'eau, s'y dissolvent sans dégagement de gaz. Selon M. Berzélius, on peut se représenter la nature de ces dissolutions de deux manières différentes, sans pouvoir cependant décider quelle est celle qui approche le plus de la vérité: 1° ou l'eau est décomposée par le soufre lorsque le corps combustible est dissous par l'alcali, ou elle l'est par le radical de l'alcali lorsque le sulfure métallique est traité par l'eau; 2° ou bien le sulfure métallique se dissout dans l'eau sans être altéré, et l'hydrogène sulfuré, que les acides chassent des dissolutions, ne se forme qu'à l'instant où le potassium s'oxide pour s'unir à l'acide. Dans la première de ces hypothèses, la liqueur contient de la potasse et de l'hydrogène sulfuré; mais alors ce dernier corps ne peut plus être considéré comme étant formé de proportions constantes de soufre et d'hydrogène. Il faudra nécessairement admettre des combinaisons de 2 atomes d'hydrogène avec 1, 2, 3, 4 et 5 atomes de soufre, combinaisons qui seront chacune des composés particuliers, mais que ce célèbre chimiste n'a pu obtenir isolés. Il conclut de là que les dénominations d'*hydro-sulfates*, d'*hydro-sulfates sulfurés*, sont bien moins convenables que celles d'*hydro-sulfures*, *hydro-bi-sulfures*, *hydro-tri-sulfures*, *quatri* et *quinti* ou *per-sulfures*. Mais si l'on admet que les sulfures alcalins soient dissous dans l'eau sans se décomposer, il ne devra pas

exister alors une telle série de sulfure d'hydrogène; mais lorsqu'on versera un acide (indécomposable par l'acide hydro-sulfurique) dans une solution de sulfure, l'acide hydro-sulfurique qui se produira sera formé par la présence de cet acide, qui décomposera une portion d'eau par sa tendance à se combiner avec l'oxide formé. Cet effet a lieu tout aussi-bien sur le sulfure sec qu'en employant sa solution; aussi M. Berzélius penche pour cette dernière théorie. Il ne l'adopte cependant pas exclusivement pour le sulfure de potassium, qui est déliquescent; mais il semble l'adopter pour le sulfure de calcium. Il s'appuie sur ce que de l'eau bouillante, versée sur du sulfure de calcium, n'en dissout qu'une très-petite quantité. Ce qui est insoluble ne change ni de couleur ni de composition. Il a conservé pendant plusieurs mois du sulfure de calcium dans un flacon bouché, rempli d'eau, sans que cette substance ait été décomposée; et si cette décomposition devait réellement se faire par l'eau, il lui semble qu'elle aurait dû avoir lieu, quand même l'hydro-sulfure de chaux qui se forme serait peu soluble dans l'eau, d'autant plus que, par exemple, le baryum, le calcium, le manganèse, etc., décomposent l'eau, et en dégagent l'hydrogène, quoique l'oxide qui se forme en même temps n'y soit pas soluble. La solution de sulfure de calcium que l'on obtient est incolore. Evaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle dépose sur les parois du vase des cristaux blancs feuilletés, qui, légèrement chauffés, cèdent leur eau, et passent à l'état de sulfure de calcium, comme un sel avec de l'eau de cristallisation, ou comme des cyanures doubles de fer avec le potassium, la baryte, ou la chaux. Et il lui paraît aussi vraisemblable que le sulfure de calcium se dis-

se dissout dans l'eau sans éprouver d'altération, et puisse se combiner avec de l'eau de cristallisation, que d'être décomposé par l'eau et changé en hydro-sulfure.

La dissolution d'un sulfure alcalin exposée à l'air en absorbe peu à peu l'oxygène, et passe à l'état d'hypo-sulfite. Mais si le sulfure n'est pas à son plus haut degré de sulfuration, il reste dans la liqueur une quantité de potasse libre d'autant plus grande que le sulfure est moins sulfuré. Les acides, comme nous l'avons déjà vu, détruisent la solution des sulfures alcalins. Si l'on a admis d'abord la décomposition de l'eau et la formation d'un hydro-sulfure, l'acide ne fera que prendre la place de l'acide hydro-sulfurique qui se dégagera. Mais si l'on admet la solution du sulfate, sans la décomposition de l'eau, alors celle-ci sera décomposée par la présence de l'acide, en quantité telle que le potassium (si l'on prend une solution de sulfure de potassium) soit transformé en potasse par son oxygène. Son hydrogène alors se portera sur le soufre, et formera de l'acide hydro-sulfurique qui se dégagera, puisqu'il se trouvera en présence d'un acide qui aura plus d'affinité qu'il n'en a pour la potasse. Ainsi, supposons le proto-sulfure de potassium en solution dans l'eau et en présence d'un acide, il en résultera que ce sulfure, formé de 1 atome de potassium et de 2 atomes de soufre, décomposera une quantité d'eau suffisante pour donner 2 atomes d'oxygène, qui se combineront au potassium pour former de la potasse. Comme l'eau est formée de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes d'hydrogène, ces 2 atomes d'oxygène, combinés au potassium pour former la potasse, auront en liberté 4 atomes d'hydrogène, qui se combineront aux 2 atomes de soufre du sulfure de potassium pour for-

mer l'hydrogène sulfuré qui se dégagera, puisque la potasse se trouvera en présence d'un acide pour lequel elle aura plus d'affinité. Si, au lieu d'employer le proto-sulfure, on emploie le bi-sulfure, le tri, le quadri ou persulfure, ces sulfures contenant tous la même quantité de potassium, c'est-à-dire 1 atome, il est évident que la même chose aura lieu; mais comme la quantité d'eau décomposée sera toujours la même, la quantité d'hydrogène sulfuré produite sera aussi la même, et il y aura par conséquent un dépôt de soufre d'autant plus grand que le sulfure sera à un plus haut degré de sulfuration. Quand on prépare les sulfures alcalins par la voie humide, on peut, comme on l'a vu, admettre la réduction de l'alcali et la combinaison du soufre avec son métal, ou bien dire que l'eau est décomposée, et qu'une partie de la base alcaline s'unit à un composé de soufre et d'hydrogène, tandis que l'autre se combine avec l'acide hydro-sulfureux, qui est produit en même temps. La solution dans l'eau du proto-sulfure de potassium est regardée par M. Berzélius comme un sous-hydro-sulfure, qu'il représente par le signe $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + 2 \text{H}^2 \text{S}$ (K est la lettre initiale de *kali*, qui pour lui est le potassium). Lorsqu'on fait digérer cette solution un peu concentrée avec du soufre en poudre, elle le dissout, et l'on obtient par ce moyen du sulfure de potassium à tous les degrés jusqu'à ce que la solution contienne 4 atomes d'hydrogène et 10 atomes de soufre par atome de potasse, ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \text{H}^4 \text{S}^{10}$, qui est la même combinaison que celle qui se forme lorsque le sulfure de potassium au maximum, ou quinti-sulfure est dissous dans l'eau. Le même chimiste regarde comme hydro-sulfure neutre, celui qui est formé de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + 4 \text{H}^1 \text{S}$, ou qui contient une quantité d'hydrogène

sulfuré précisément double à celle contenue dans le sous-hydro-sulfure. Quand on mêle du soufre en poudre à une solution concentrée de cet hydro-sulfuré neutre, il en résulte une forte effervescence, même à la température ordinaire; il se dégage du gaz hydrogène sulfuré; le soufre se dissout, et la liqueur prend une couleur orangée. Si l'on continue à ajouter du soufre jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse, on finit par obtenir encore la combinaison qui contient le plus de soufre, ou $\text{K} + \text{H}^4 \text{S}^{10}$; en sorte que 8 atomes de soufre chassent 2 atomes d'hydrogène sulfuré, ou la moitié de l'acide hydro-sulfurique contenu dans le sel. Les hydro-sulfures alcalins ont la propriété de dissoudre un certain nombre de sulfures métalliques; et ce sont ceux des métaux dont les oxides sont électro-négatifs ou peuvent jouer le rôle d'acides, comme les sulfures d'arsenic, de tungstène, de molybdène, d'antimoine, etc.; tous sont solubles dans les hydro-sulfures, et aussi dans les alcalins caustiques. Leur solution dans ces derniers (excepté celui des sulfures d'antimoine et de titane) est précipitée par les acides sans dégagement d'hydrogène sulfuré, comme s'ils n'avaient éprouvé aucune altération en se dissolvant.

SULFURE D'ANTIMOINE. — *Proto-sulfure.* D'un gris bleuâtre, brillant, presque toujours cristallisé confusément, et formant des masses plus ou moins volumineuses, faciles à casser, et que l'on peut réduire en poudre. Sa pesanteur spécifique est de 4, 3. Exposé au feu, il entre en fusion bien plus facilement que l'antimoine, et n'est pas décomposé par une température très-élevée. Si on le chauffe avec le contact de l'air, il en absorbe l'oxygène, donne lieu à un dégagement d'acide sulfu-

reux et à la formation d'un sous-sulfate d'antimoine; à moins que la température ne soit trop élevée. Le proto-sulfure d'antimoine existe en assez grande quantité dans la nature, dans les filons de divers minerais, et forme aussi à lui seul des filons assez puissans. On le trouve en masses cristallines composées de prismes aciculaires entrelacés, à l'état lamellaire et à l'état compacte. Quelquefois les cristaux sont mieux séparés, mais toujours très-fins; et réunis par la base, de manière à former des groupes, dans lesquels on peut distinguer la forme des cristaux qui dérivent d'un prisme rhomboïdal. Il forme souvent des combinaisons avec d'autres sulfures, particulièrement avec ceux d'argent et de cuivre. Il est composé de 27 de soufre et de 73 d'antimoine, ou de 1 atome d'antimoine et 3 atomes de soufre. On pourrait obtenir ce sulfure directement, mais on préfère le retirer de ses mines. Comme il est très-fusible, rien n'est plus facile que son extraction. On le place, avec sa gangue, sur la sole un peu inclinée du fourneau à réverbère, et à mesure qu'il fond, il abandonne sa gangue, qui est bien moins fusible, et va se rendre dans un bassin de réception. Il est employé pour préparer plusieurs médicamens très-actifs. On l'emploie même aussi en decoctum, mais il est possible dans ce cas qu'il doive son action à une très-petite quantité de sulfure d'arsenic qui lui serait combiné. *Proto-sulfure hydraté.* La plupart des chimistes s'accordent maintenant à regarder le *kermès minéral* comme un proto-sulfure d'antimoine contenant la quantité d'eau qui serait nécessaire pour transformer le métal en oxide, et le soufre en acide hydro-sulfurique. Ainsi quelques chimistes pensent que c'est un hydro-sulfate. C'est une poudre d'un beau rouge insoluble dans

l'eau, se divisant très-facilement dans les huiles grasses, en partie soluble dans les alcalis, et entièrement soluble dans l'acide hydro-chlorique avec dégagement d'acide hydro-sulfurique. Si on analyse l'acide hydro-chlorique affaibli, il se forme une certaine quantité de chlorure d'antimoine, et le sulfure passe à un plus haut degré de sulfuration. On prépare le kermès de deux manières, par la voie sèche et par la voie humide. Pour l'obtenir par la voie sèche, on fond dans un creuset 2 parties de sulfure d'antimoine avec 1 partie de potasse; on coule la masse, on la pulvérise, et on la fait bouillir dans 12 fois son poids d'eau; on passe la liqueur bouillante, et le kermès s'en dépose par le refroidissement. Ce procédé est peu employé, parce que le produit que l'on obtient n'est pas aussi beau que lorsqu'on le prépare par la voie humide. Ce dernier procédé est généralement employé. Il n'est pas indifférent d'employer la potasse ou la soude; ce dernier alcali donne un kermès plus beau, sans que l'on sache pourquoi. On dissout dans l'eau 1 partie de sous-carbonate de soude bien pur, on fait bouillir la solution pour la priver du peu d'air qu'elle pourrait contenir, on y ajoute par portions, et en agitant toujours, du sulfure d'antimoine en poudre fine, jusqu'à ce que l'on en ait employé $2\frac{2}{3}$ parties. On fait bouillir la liqueur pendant une demi-heure, et on la verse bouillante sur un filtre. On la recueille dans des terrines, qu'on laisse refroidir lentement, et le kermès se dépose. On le lave avec de l'eau privée d'air, on le soumet à la presse, on le fait sécher à une douce chaleur, et on le passe au tannis de soie pour séparer un peu de papier qui pourrait y rester. On a donné pendant long-temps une théorie très-simple de cette préparation. On disait que l'eau était

décomposée, que son oxygène s'unissait à l'antimoine, et l'oxidait; tandis que son hydrogène acidifiait le soufre en s'y combinant; l'acide hydro-sulfurique formé s'unissait partie à l'antimoine et partie à la soude, et il en résultait par le refroidissement un précipité de sous-hydro-sulfate d'antimoine, et une solution d'hydro-sulfate de soude antimoniee. Si l'on versait un acide dans cette solution, il s'emparait de la soude, dégageait un excès d'hydrogène sulfuré, et donnait lieu à un précipité d'hydro-sulfate d'antimoine. Mais d'après les expériences de M. Berzélius, cette théorie, quoique très-simple, n'est plus admissible. Le kermès est un proto-sulfure hydraté, et le soufre doré d'antimoine est un deuto-sulfure hydraté. Quoique la théorie exposée par ce célèbre chimiste soit assez compliquée, il n'en est pas moins vrai qu'elle donne l'explication de différens faits inexplicables avec la théorie précédente. D'après lui (1), l'antimoine réduit la potasse à l'état de potassium, qui s'empare du soufre de l'antimoine pour former un proto-sulfure de potassium ($K S^2$), et 1 atome de ce composé s'unit à 2 atomes de sulfure d'antimoine indécomposé. L'oxide d'antimoine qui s'est formé en réduisant la potasse, se combine en partie avec le sulfure d'antimoine, lorsque la quantité de celui-ci est en excès, et en partie avec la potasse. Cette dernière portion se convertit à une température plus élevée, en acide antimonieux, soit en s'oxidant à l'air, si l'opération a lieu dans un vase ou-

(1) Il faut observer qu'en donnant cette théorie, M. Berzélius suppose que l'on prépare le kermès par la voie sèche, et en employant la potasse au lieu de la soude, ce qui revient au même, puisque les mêmes phénomènes se passent dans l'un et l'autre cas.

vert; soit en déposant de l'antimoine à l'état métallique, si le vase est fermé. Mis en contact avec l'eau, le sulfure de potassium se dissout avec une petite quantité de sulfure d'antimoine, et il s'en sépare 1 partie sous forme de poudre brune rougeâtre qui reste indissoute, mêlée avec de l'antimoine de potasse et avec du crocus. (mélange d'oxide et de sulfure d'antimoine). Lorsqu'on fait bouillir ce mélange, le sulfure de potassium dissout une plus grande partie de sulfure d'antimoine, mais elle est précipitée par le refroidissement. Pendant cette opération, l'air oxide à la surface du liquide une portion de potassium dont le soufre fait passer une autre portion du sulfure de potassium à un plus haut degré de sulfuration. Alors cette partie de sulfure de potassium laisse échapper le kermès qu'il tenait en dissolution. Si l'on filtre ensuite le liquide, et qu'on le mêle avec un acide, il se précipite à la fois deux sulfures différens; celui qui contient le plus de soufre est redissous par le liquide qui contient encore du sulfure de potassium, et laisse déposer le proto-sulfure d'antimoine ($S b S^3$), dont la couleur est plus brune; et si l'on filtre le liquide dès que tout le proto-sulfure d'antimoine en est séparé, moment qui est très-difficile à saisir, et qu'ensuite on y ajoute de l'acide, il se forme un précipité d'un plus beau rouge, qui est le deuto-sulfure ($S b S^4$) ou soufre doré d'antimoine, qui devient orangé par la dessiccation. La formation de ce dernier dépend de deux circonstances: 1° de la réduction de l'acide antimonieux par l'hydrogène sulfuré; 2° de la combinaison du proto-sulfure avec le soufre séparé du potassium que l'air a oxidé. En même temps que ce précipité a lieu, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, parce qu'une portion de l'antimonite de potasse

est restée indissoute dans le liquide, et qu'une portion de l'oxide d'antimoine s'est unie au sulfure d'antimoine pour former du crocus également insoluble; substances qui, si elles étaient restées dans la dissolution, auraient été tout juste suffisantes pour décomposer l'hydrogène sulfuré, ou, ce qui revient au même, pour empêcher sa formation. (Berzélius, Ann. de chimie et de physique, p. 239.)

SULFURE D'AMMONIAQUE HYDROGÉNÉ. Liquide épais, d'un brun rouge, d'une odeur et d'une saveur très-désagréables. Exposé à l'action du calorique sans le contact de l'air, il donne lieu à du soufre et à un hydro-sulfate sulfuré qui se volatilise. Si on le traite par l'eau, on obtient les mêmes produits. Il peut absorber une assez grande quantité d'hydrogène sulfuré qui lui donne la propriété de se dissoudre dans l'eau. On obtient le sulfure hydrogéné d'ammoniaque en chauffant dans une cornue un mélange de chaux, de soufre et d'hydro-chlorate d'ammoniaque. Il se forme une liqueur jaunâtre, très-volatile qui va se condenser dans le récipient qu'il est bon de rafraîchir de temps en temps. On recueille ce liquide et on l'agite dans un flacon avec son poids de soufre en poudre; il en dissout une grande partie, se colore, s'épaissit et constitue alors le sulfure hydrogéné d'ammoniaque. Dans cette opération le chlore contenu dans l'hydro-chlorate d'ammoniaque décompose une portion de chaux pour former du chlorure de calcium; l'oxide de la chaux décomposée se combine avec 1 partie de soufre pour former de l'acide hypo-sulfurique qui s'unit à la portion de chaux non décomposée, tandis que le reste du soufre, l'hydrogène de l'acide hydro-chlorique, et l'ammoniaque de l'hydro-chlorate s'unissent pour former un hydro-sulfate sulfuré, que l'on sature en l'a-