

on obtiendrait ainsi des cristaux fusibles à  $10^{\circ},5$ , et le point d'ébullition de ce nouvel acide serait à  $338^{\circ}$ .

**Composition.** — On peut déterminer la composition de l'acide sulfurique en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant, qui le transforme en acide sulfurique. On ajoute dans la liqueur un poids également connu d'oxyde de plomb; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique, et il reste un mélange de sulfate de plomb, qui est un sel anhydre, et d'oxyde de plomb, qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxyde de plomb donne la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec le soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique supposé anhydre sont formées de :

40,00 soufre;
60,00 oxygène.
100,00

Ce qui correspond à :

16 = 1 équivalent de soufre;
$\frac{24}{40}$ = 3 équivalents d'oxygène.
40 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

La méthode que nous venons d'indiquer conduit difficilement à un résultat exact, car l'attaque du soufre par l'acide azotique étant lente, il faut faire bouillir cet acide, ce qui occasionne la perte d'une certaine proportion d'acide sulfurique entraînée par les vapeurs d'acide azotique.

Aussi vaut-il mieux, pour déterminer la composition de l'acide sulfurique, faire passer des vapeurs de cet acide anhydre dans un tube chauffé au rouge; on recueille un mélange gazeux formé de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène, ce que l'on vérifie en introduisant dans ce mélange une solution alcaline qui absorbe l'acide sulfureux : après l'absorption, le volume est réduit au tiers. Or, si l'on ajoute

2,234, densité de l'acide sulfureux,
0,553, demi-densité de l'oxygène,
2,787, densité de vapeur de l'acide anhydre.

Donc l'acide anhydre est composé de 2 vol. d'acide sulfureux et de 1 vol. d'oxygène, condensés en 2 vol., et comme 2 vol. d'acide sulfureux sont formés par 1 vol. de vapeur de soufre et 2 vol. d'oxygène, on peut dire que 2 vol. de vapeur d'acide sulfurique anhydre contiennent 1 vol. de vapeur de soufre et 3 vol. d'oxygène.

On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un

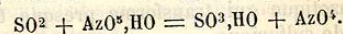
excès d'oxyde de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 49 d'acide monohydraté perdent très-sensiblement 9 d'eau, ou 18,3 pour 100, ce qui correspond à la formule  $SO^3,HO$ .

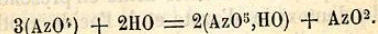
**Fabrication de l'acide sulfurique.** — La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

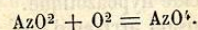
1° L'acide sulfureux décompose l'acide azotique; il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique :



2° L'acide hypoazotique, mis en présence de l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :

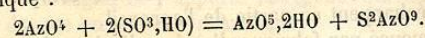


3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypoazotique :

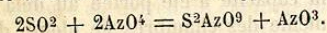


Ces trois réactions fondamentales suffisent pour expliquer la formation de l'acide sulfurique et la régénération de l'acide azotique. Toutefois, nous indiquerons encore les suivantes, qui offrent de l'intérêt :

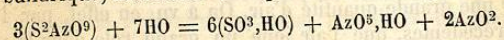
4° L'acide hypoazotique peut aussi réagir sur l'acide sulfurique, en donnant naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :



5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypoazotique :



6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :



La production de l'acide azotosulfurique (cristaux des chambres de plomb) ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de

l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

On peut rendre ce fait évident en faisant arriver dans un grand ballon dont les parois sont mouillées, du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfureux; le deutoxyde d'azote se change au contact de l'air en acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azotique et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique forme avec l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique qui produisent de l'acide azotosulfurique; on voit, en effet, les parois du ballon se recouvrir de cristaux blancs qui disparaissent quand on chauffe avec quelques charbons l'eau qui s'est rassemblée au fond du ballon, et qu'alors la vapeur se répand dans tout l'intérieur.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxydé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en acide hypoazotique, et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote, mis en contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypoazotique.

On voit donc qu'en faisant arriver d'une manière continue dans un appareil contenant une certaine quantité d'acide azotique, de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'air, qui ne se renouvellerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'entraîne toujours une opération en grand, et, de l'autre, donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxygène a été absorbé. Cet écoulement ne peut se faire sans que les composés oxygénés de l'azote s'échappent en partie de l'appareil.

On a commencé par fabriquer l'acide sulfurique dans des ballons de verre qui ont été remplacés ensuite par de vastes chambres de plomb, dont la capacité a été portée au delà de 3000 mètres cubes: il existe même des chambres de plomb de 10000 mètres cubes.

On comprend l'utilité de vastes chambres de plomb pouvant contenir une grande quantité d'air. On a vu, en effet, par les formules précédentes, que l'air joue un grand rôle dans la production de l'acide sulfurique, en transformant le deutoxyde d'azote en acide hypoazotique; il est donc indispensable que la réaction chi-

mique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qu'on faisait brûler en présence de la vapeur d'eau et de l'air; il se formait de l'acide sulfureux, du deutoxyde d'azote et de l'acide hypoazotique, et par suite de l'acide sulfurique.

Dans quelques fabriques on faisait arriver dans la chambre de plomb, où le soufre était en pleine combustion, un mélange de deutoxyde d'azote et d'acide azoteux que l'on produisait en traitant l'amidon par l'acide azotique. Mais lorsque le soufre était brûlé et que l'air était appauvri d'oxygène, on était obligé d'interrompre l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion; de là des pertes nombreuses, qui accompagnent nécessairement les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin l'air se raréfiait; les feuilles de plomb se trouvaient soumises à des mouvements qui les déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très-important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par un *procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent aucune variation de pression ni de température.

Dans le procédé actuellement en usage, l'acide sulfureux est produit, en dehors des chambres de plomb, par la combustion du soufre à l'air, ou par le grillage de la pyrite.

L'acide azotique arrive d'une manière continue sur un appareil de grès placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide sous forme de cascade afin de multiplier les surfaces.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui détermine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un tirage bien réglé, et y apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypoazotique.

La réaction des gaz se produit dans des chambres formées de feuilles de plomb fixées sur des charpentes. Ces feuilles sont soudées sans intermédiaire au moyen du *chalumeau aérhydrique*. On se sert du plomb, parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, on emploie ordinairement cinq chambres de plomb. Les deux premières portent le nom de *tambours en tête*; les deux dernières sont appelées *tambours en queue*. La chambre du milieu,

qui est la plus grande, peut avoir environ 100 mètres cubes; elle porte le nom de *grande chambre* : c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

Voici la description détaillée de l'appareil représenté figure 82 :

A, A, foyers dans lesquels on brûle le soufre; la sole de ces fours est formée de plaques de fonte ou de tôle clouées à plats joints : ils sont surmontés de chaudières qui sont échauffées par la flamme du soufre, et qui donnent la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la réaction. Un générateur supplémentaire B, chauffé par un foyer spécial, peut aussi fournir de la vapeur. M, première petite chambre de plomb, appelée *petit tambour*; L, *deuxième tambour*. C'est dans cette chambre que l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre se trouve en présence de l'acide azotique qui tombe en cascade sur des étagères de grès K; J est la grande chambre où se passe la majeure partie de la réaction; le sol est plus bas que celui des autres chambres, de sorte que tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très-vive; les parois s'échauffent, et si l'on conduisait les gaz immédiatement dans l'atmosphère, il y aurait une perte considérable de vapeurs nitreuses et même d'acide sulfurique en suspension dans l'air. Aussi dispose-t-on à la suite un *troisième tambour* I et même quelquefois un quatrième H, dans lesquels le refroidissement des gaz a lieu et leur réaction se continue. On ajoute souvent à la suite une caisse fermée où se condense beaucoup de liquide acide.

On doit à Gay-Lussac, dans la fabrication de l'acide sulfurique, un important perfectionnement, qui permet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes, et que l'on condense maintenant dans une sixième chambre E, appelée *chambre additionnelle*.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypoazotique dans l'acide sulfurique, Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre sur de l'acide sulfurique divisé par un corps poreux, comme le coke. On fait tomber l'acide sulfurique d'une manière intermittente sur du coke concassé, qui n'est pas attaqué par l'acide sulfurique froid.

L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique se fait

(1) Une grande chambre de 100 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, et par conséquent une production de 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

dans la chambre E. Le gaz, épuisé de vapeurs nitreuses, sort alors par la cheminée, tandis que l'acide sulfurique nitreux, s'écoulant par le tube D, se rend dans le réservoir C, est remonté, au moyen de la pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir N, arrive dans un vase à niveau constant, pour être déversé ensuite sur des tablettes de plomb O établies dans une petite chambre additionnelle placée en tête de l'appareil, où il réagit sur l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Le perfectionnement de Gay-Lussac permet d'absorber ainsi les vapeurs rutilantes que les fabriques d'acide sulfurique déversaient autrefois dans l'atmosphère, qui produisaient des effets très-fâcheux sur la végétation, et rendaient insalubre le voisinage des fabriques; de plus, il fait économiser environ les deux tiers de l'acide azotique, ou de l'azotate de soude, que l'on consomme dans la fabrication de l'acide sulfurique.

On peut éviter d'une autre manière la perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels, lorsque ces produits peuvent trouver un

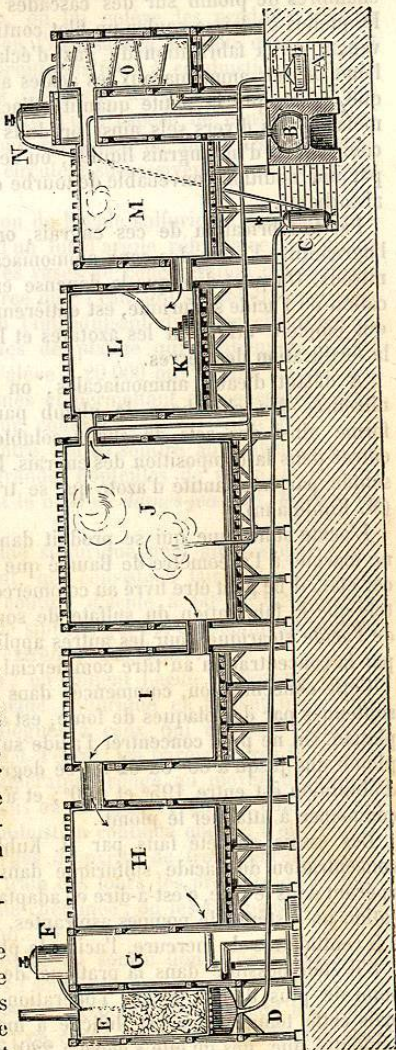


Fig. 82.

placement avantageux. On fait passer les gaz qui s'échappent des chambres de plomb sur des cascades garnies de coke, à travers lesquelles on laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. On condense ainsi à l'état de sels ammoniacaux les acides azoteux, hypoazotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné. Le mélange des divers sels ainsi produits entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition convenable de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

Par la fabrication de ces engrais, on utilise donc au profit de l'agriculture l'azote des eaux ammoniacales et l'azote des composés nitreux. On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

A défaut d'eaux ammoniacales, on fait absorber les vapeurs nitreuses des chambres de plomb par du lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixée à l'état de sel (M. Kuhlmann).

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre de Baumé que 50° ou 55° au plus; dans cet état, il ne peut être livré au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique et de l'acide stéarique. Pour les autres applications, il doit être amené par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des chaudières de plomb soutenues par des plaques de fonte, est achevée dans des vases de platine. On ne peut concentrer l'acide sulfurique dans les vases de plomb que jusqu'à 60° ou 62°. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est entre 195° et 200°; et à cette température l'acide commence à attaquer le plomb.

Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentín de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

S'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer ce point de plus de 15° à 20°, l'opération réussirait complètement; mais cette température est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que, dès qu'elle s'élève à 220° ou 230°, le plomb se dissout sensiblement, et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Pendant que l'acide sulfurique se concentre dans une première chaudière de plomb, on lui enlève les produits nitreux qu'il retient en dissolution en l'exposant à l'action d'un courant d'acide sulfureux qu'on emprunte au four à combustion, et qu'on fait rentrer ensuite dans les chambres de plomb. La chaudière de concentration est recouverte d'une espèce de couvercle plongeant, divisé par des cloisons verticales en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz circulent successivement en traversant le liquide.

On termine la concentration de l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut d'argile réfractaire, ou mieux dans des vases de platine. Les vases de concentration ont la forme d'appareils distillatoires, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide; on l'utilise en l'introduisant dans les chambres de plomb. Le prix des cornues de platine qui contiennent 150 à 200 kilogrammes d'acide s'élève à 20 000 ou 25 000 francs; une cornue pesant 80 kilogrammes et permettant de concentrer 4 000 kilogrammes d'acide par jour, coûte plus de 80 000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, on le soutire au moyen d'un siphon de platine, dans de grandes bouteilles de verre, et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeannes*, *bonbonnes* ou *tourilles*.

La concentration de l'acide sulfurique peut aussi s'opérer par un procédé non intermittent, qui consiste à faire pénétrer dans le vase de platine un filet continu d'acide à 60° ou 62°; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure.

Depuis quelques années, on obtient l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique en faisant brûler des pyrites dans des fours analogues à ceux qui ont été établis à Chessy, près de Lyon, par MM. Perret; les parois de ces fours sont d'abord amenées à une température rouge au moyen d'un combustible qui peut être le bois ou la houille; on les charge alors de pyrite concassée, et la combustion continue ensuite d'elle-même. On ajoute de nouvelles charges de pyrite de trois heures en trois heures. Pendant la mise en train des fours, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée; on les fait passer ensuite dans les chambres de plomb.

Cette substitution de la pyrite au soufre donne de l'acide sulfurique à plus bas prix, mais l'acide obtenu est moins pur, car, les pyrites étant d'ordinaire arsenicales, il se forme pendant leur combustion de l'acide arsénieux; ce corps, au contact de l'acide azotique, passe à l'état d'acide arsénique et se mêle à l'acide sulfurique.

Dans beaucoup d'usines, au lieu d'employer l'acide azotique

liquide, on dispose, dans les fours où brûle la pyrite, des chaudières contenant un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur dégagée par la combustion du soufre, l'acide sulfurique, réagissant sur l'azotate de soude, donne de l'acide azotique. Cet acide en vapeur, ainsi que l'acide sulfureux et l'excès d'air entraîné, sont refroidis en passant à travers un tube entouré d'eau froide; ils se rendent ensuite dans les chambres de plomb.

**Purification de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. On reconnaît la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique étendu d'eau par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

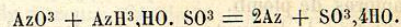
L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont on constate la présence :

- 1° Avec le sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rose ou d'un brun rougeâtre;
- 2° Avec le sulfate d'indigo, qui se décolore;
- 3° Avec du cuivre métallique, qui dégage des vapeurs rutilantes;
- 4° Avec la narcotine, qui prend une coloration d'un rouge très-intense.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit à plusieurs des applications de cet acide, elle empêche l'acide sulfurique d'être employé avec autant d'avantage que s'il était pur, soit pour la dissolution de l'indigo, soit pour la carbonisation de la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le récipient d'une machine pneumatique, et oxydent le cuivre des pistons.

On peut débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il contient en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Il se forme, dans ce cas, de l'eau et de l'azote :



(Pelouze.)

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique, comme l'a reconnu M. Dupasquier. Il est facile de constater dans l'acide sulfurique la présence de

l'arsenic, soit en faisant passer dans cet acide étendu d'eau un courant d'acide sulfhydrique qui donnera un précipité jaune de sulfure d'arsenic, soit encore en l'introduisant dans un appareil de Marsh.

L'emploi d'un acide sulfurique arsenical présente des inconvénients très-graves, soit dans les recherches de médecine légale qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par la distillation du bois.

M. Dupasquier a proposé, comme moyen de purification de l'acide sulfurique arsenical, de traiter cet acide par le sulfure de baryum, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide.

Ce procédé est employé à Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile.

**Usages de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique a des usages très-nombreux; il est employé dans presque toutes les industries chimiques. Pour donner une idée de son importance, nous dirons que la France en consomme annuellement plus de 70 millions de kilogrammes.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides, tels que : acides azotique, chlorhydrique, carbonique, acétique, etc.

La plus grande partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude; de plus, cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de tous les autres éthers, des bougies stéariques, à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

Les autres composés oxygénés du soufre ont une importance bien moindre que ceux dont nous venons de parler. Aussi nous ne nous occuperons que de l'acide hyposulfureux et de l'acide hydro-sulfureux, qui seuls jusqu'ici ont trouvé des applications.

#### Acide hyposulfureux. S<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

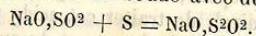
L'acide hyposulfureux, à l'état libre, n'a qu'une existence tout à fait éphémère; il se décompose en soufre et en acide sulfureux dès qu'il est isolé.

Le seul composé important formé par cet acide est l'hyposulfite de soude, que la photographie emploie aujourd'hui en grande quantité. On utilise la propriété que possède ce sel de dissoudre les chlorure, bromure, iodure d'argent, qui n'ont pas subi l'action

de la lumière, et de transformer en sulfure l'argent qui résulte de la décomposition de ces sels sous l'influence des rayons solaires.

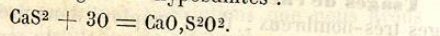
On reconnaît facilement un hyposulfite en versant dans la dissolution du sel un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple. La liqueur reste limpide dans les premiers moments, mais peu après se trouble et fournit un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux :  $S^2O^2 = S + SO^2$ .

L'hyposulfite de soude se prépare ordinairement en faisant bouillir une dissolution de sulfite de soude avec de la fleur de soufre :



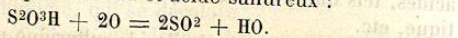
Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient le sel parfaitement cristallisé.

Les hyposulfites se forment encore dans d'autres circonstances. Ainsi, lorsqu'on abandonne au contact de l'air des dissolutions de sulfures des métaux alcalins ou alcalino-terreux, ces sulfures absorbent de l'oxygène et se changent en hyposulfites :



#### Acide hydrosulfureux. $S^2O^2H$ .

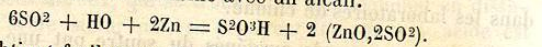
Cet acide est doué d'un pouvoir décolorant plus intense que l'acide sulfureux. En présence de l'oxygène ou de corps pouvant lui en céder, il se décompose en eau et acide sulfureux :



C'est ainsi qu'il transforme l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble. Cette propriété a déjà été utilisée dans l'impression sur tissus.

Il fournit également un moyen facile de doser l'oxygène en dissolution dans l'eau ou dans d'autres liquides.

L'acide hydrosulfureux résulte de l'action du zinc sur l'acide sulfureux en dissolution ou combiné avec un alcali.



Ainsi, on obtient facilement l'hydrosulfite de soude,  $NaO,S^2HO^3$ , en introduisant du zinc en grenaille dans une dissolution concentrée de bisulfite de soude, maintenue à l'abri du contact de l'air dans un flacon complètement rempli (M. Schützenberger.)

#### COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

##### Acide sulfhydrique. HS.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 2 vol.

**Historique.** — La découverte de l'acide sulfhydrique est due à Scheele, qui, ayant reconnu sa composition, lui donna le nom d'*hydrogène sulfuré* (1777). Plus tard Berthollet reconnut son acidité et lui donna le nom d'*acide hydrosulfurique*. Pour se conformer

aux règles de la nomenclature, on l'appelle aujourd'hui *acide sulfhydrique*.

**État naturel.** — L'acide sulfhydrique se dégage de certaines sulfatares, de celle d'Agnano, par exemple.

Lorsque des eaux contenant des sulfates se trouvent en présence de matières organiques, celles-ci réduisent les sulfates à l'état de sulfures, qui sont décomposés par l'acide carbonique et dégagent de l'acide sulfhydrique. C'est ainsi que l'on peut expliquer la présence de cet acide dans certaines eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, comme celles de Barèges, d'Enghien, etc. C'est la même cause qui produit les dégagements infects que l'on constate quand on soulève les pavés de nos rues : la terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur.

Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition des substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre. De là la présence dans les fosses d'aisances de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

Les eaux de pluie dissolvent l'acide sulfhydrique qu'elles rencontrent dans l'atmosphère et rendent au sol le soufre que les végétaux lui avaient emprunté.

**Propriétés.** — Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères, à la température ordinaire, et forme un liquide incolore, très-fluide, qui réfracte fortement la lumière ; la densité de ce liquide est égale à 0,90.

L'hydrogène sulfuré peut être encore liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition  $HS^2$  : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par suite de la pression résultant du dégagement du gaz :  $HS^2 = HS + S$ . Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche, transparente, qui présente l'aspect du camphre (Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200 donne la mort à un cheval.