

CHAPITRE V

SOUFRE ET SES COMPOSÉS. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

SOUFRE.

Équivalent S = 16 — 1 vol. Poids atomique S = 32.

210. État naturel. Extraction. — Le soufre est très répandu dans la nature; on le trouve surtout combiné avec les métaux: les sulfures de fer, de cuivre, de plomb et de mercure sont très abondants; il existe aussi à l'état *natif*, soit dans des matières bitumineuses, au milieu des couches de gypse et de calcaire de l'étage crétacé ou tertiaire, comme en Sicile où se trouve son principal gisement, soit disséminé dans des roches qui contiennent du sel gemme, du gypse et du sulfate de strontiane¹; soit enfin dans le voisinage des anciens volcans (*solfa-*

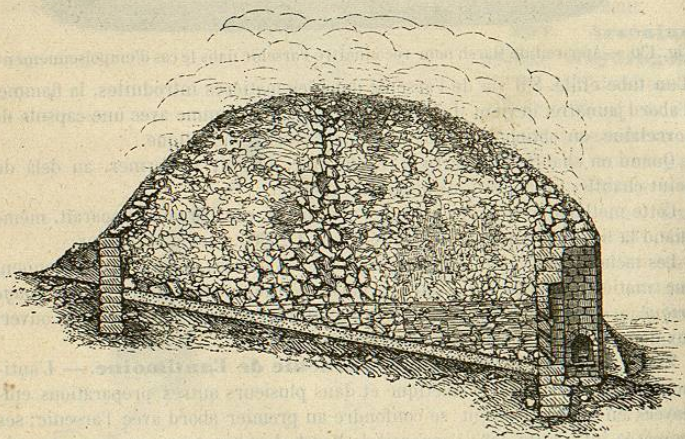


Fig. 151. — Extraction du soufre par fusion en Sicile (procédé des calkeroni).

tares), comme à Pouzzoles. Il est quelquefois pur et cristallisé, mais le plus souvent on le trouve mélangé à des matières terreuses.

On extrait le soufre: 1° des dépôts où il se rencontre à l'état natif; 2° des pyrites.

1. Le soufre qui se rencontre au contact des sulfates paraît être le résultat de la réduction des sulfates par certaines algues, les *sulfuraires*, la *glairine* et la *barégine* des eaux sulfureuses, qui s'assimilent du soufre. (M. Planchud, MM. Etard et Olivier.)

211. Extraction du soufre natif. — Pour séparer le soufre de la terre qui l'accompagne, on le soumet, sur place, à une première opération qui donne le *soufre brut*. Cette opération se fait par des procédés différents en Sicile, à Pouzzoles et à Naples.

1° PROCÉDÉ DES CALKERONI. — Dans les provinces de Catane, Girgenti et Palerme, le mauvais état des routes, et l'absence de bois et de charbon, forcent à extraire le soufre par fusion en formant avec le minerai de grands tas ou meules (*fig. 150*) analogues à celles de nos charbonniers. Une partie du soufre, en brûlant, fournit le combustible nécessaire pour échauffer la masse et déterminer la fusion et l'écoulement du soufre. On dresse ces meules sur des aires circulaires, en pente (*calkeroni*), espèce de charbonnières, de 10 à 20 mètres de diamètre, entourées d'un mur d'enceinte d'une hauteur de 1^m,50 à 2 mètres. A la partie la plus déclive se retrouve pratiquée une embrasure de 1 mètre à 1^m,50 de hauteur, appelée *la morte*, par où se pratiquent les coulées. On place d'abord de gros blocs de minerai, espacés, et formant sur la sole deux rigoles se coupant à angle droit et dont l'une aboutit à *la morte*; on met ensuite par-dessus, des morceaux moins gros, en ménageant au centre une espèce de cheminée formée de gros morceaux de minerai, et on monte le tas en dôme jusqu'à ce qu'il ait une hauteur égale au quart environ du diamètre du calkarone. On termine la charge par du minerai fin tassé, que l'on recouvre de matières terreuses pulvérulentes, résidus d'une opération précédente.

Les calkeroni contiennent au moins 200 à 250 mètres cubes de minerai; ils peuvent en contenir jusqu'à 1000 ou 1200 mètres cubes. On allume à l'aide de paquets d'herbes sèches et souffrées, par le trou réservé au sommet de la meule; on laisse le feu prendre librement, puis on recouvre avec des résidus terreux pour modérer la combustion. La chaleur se propage peu à peu de haut en bas, le soufre fondu s'écoule d'une manière continue par une ouverture pratiquée dans l'embrasure antérieure du four. L'opération dure de 15 à 30 jours, suivant les dimensions du four. On reconnaît qu'elle est terminée quand il ne s'écoule plus de soufre par la partie inférieure et qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Le rendement est d'environ 10 à 12 pour 100 du poids du minerai; la perte en soufre est de plus d'un tiers. Mais le calkarone a l'avantage de se construire à proximité de la mine et de trouver sur place le seul combustible qui soit à bon marché.

2° PROCÉDÉ PAR DISTILLATION. — A la solfatara de Pouzzoles, on extrait le soufre qui imprègne les sables de l'ancien cratère en les distillant dans des pots de terre A rangés sur deux files, dans des fourneaux de galère (*doppioni*) (*fig. 152*). Ces pots communiquent, par une tubulure latérale inclinée, avec d'autres vases semblables B, placés à l'extérieur et munis à leur partie inférieure d'un petit tube, par lequel le soufre condensé et liquide s'écoule. Il est reçu dans des baquets pleins d'eau

froide, où il se solidifie. On remplit les cornues A de soufre mélangé de terre (20 à 25 kilogr.), et, après avoir fermé l'ouverture supérieure, on chauffe au bois jusqu'à ce que tout le soufre ait distillé (on obtient 7 à 8 kilogr. de soufre). Le soufre brut, ainsi préparé, est loin d'être pur; il contient encore de 5 à 10 pour 100 de matières étrangères; sa couleur est jaune verdâtre.

Ce procédé est employé pour les minerais riches, dans les mines où l'on peut se procurer facilement du bois ou du charbon.

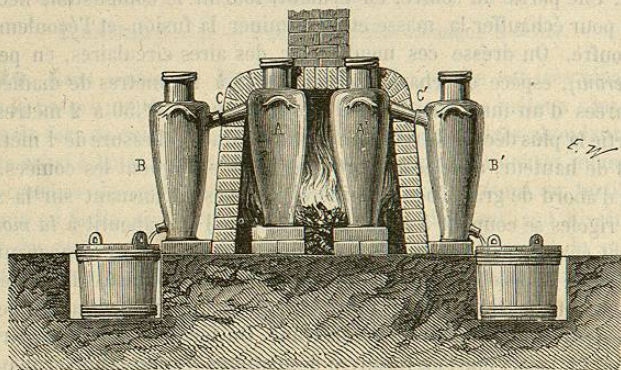


Fig. 152. — Extraction du soufre natif par distillation, à Pouzzoles.

5° PROCÉDÉ PAR LA VAPEUR D'EAU. — On essaye en ce moment avec succès, à Naples, l'extraction du soufre par fusion, à l'aide de la vapeur d'eau à la pression de 4 atmosphères. Le rendement est presque le double de celui que l'on obtient dans les calkeroni, mais il faut transporter le minerai.

4° PROCÉDÉ PAR IMMERSION DU MINÉRAI DANS UNE DISSOLUTION DU CHLORURE DE CALCIUM CHAUFFÉE À 120°. — Deux chaudières horizontales sont placées dans un fourneau qui peut chauffer alternativement l'une ou l'autre de ces chaudières. Le fond de chacune d'elles présente dans le sens de la longueur une rigole inclinée pour permettre l'écoulement et le soutirage du soufre. Cette rigole est d'ailleurs protégée, de chaque côté, par une grille verticale qui maintient le minerai. Quand le minerai est entassé dans une des chaudières on y fait arriver une dissolution du chlorure de calcium bouillant à 120°, et on chauffe; le soufre fond et s'écoule. Quand l'écoulement s'arrête, on fait passer le bain de chlorure de calcium dans la seconde chaudière, préalablement garnie de minerai. On lave la gangue pour recueillir le chlorure de calcium qui l'imprègne, et ce liquide faible sert à compenser l'évaporation de l'eau du bain de chlorure de calcium. On enlève le minerai épuisé, et on procède à une nouvelle charge pendant que la seconde chaudière est en fonction; l'appareil est ainsi tou-

jours en activité. Les minerais qui donnent 10 à 12 0/0 au calkarone rendent 19 à 25 au bain de chlorure de calcium.

212. Raffinage. — Le soufre est expédié de Naples ou de Sicile à l'état de soufre brut. A son arrivée en France, on le raffine à l'aide de l'appareil suivant (fig. 155).

Une cornue cylindrique horizontale A, exposée à la chaleur directe du foyer F, reçoit le soufre fondu, qui arrive d'une chaudière supérieure C. Celle-ci est chauffée par la flamme, qui se rend à la chemi-

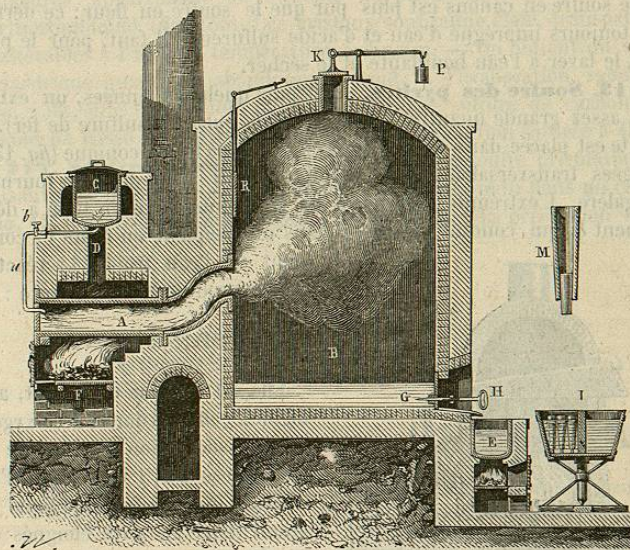


Fig. 155. — Raffinage du soufre à Marseille.

née par les canaux D. C'est dans la chaudière supérieure qu'on place le soufre brut; dès qu'il fond, il se rend, par un tube latéral a, dans la cornue inférieure, où il est bientôt porté à l'ébullition.

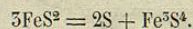
Cette disposition permet de mieux utiliser la chaleur du foyer; elle évite de plus l'inflammation qui se produirait si l'on était obligé d'ouvrir la cornue A pour y renouveler le soufre.

La vapeur se rend dans une grande chambre en maçonnerie B, dont le sol, légèrement incliné, vient aboutir à une ouverture H, qu'on peut déboucher à volonté. Une grande porte, percée dans une des parois latérales, permet de pénétrer dans la chambre au moment convenable, pour y recueillir la fleur de soufre. Une ouverture supérieure K, munie d'une soupape, laisse échapper l'air qui, se dilatant sous l'influence de la chaleur, tend à augmenter la pression intérieure. La vapeur, arri-

vant dans la chambre froide, s'y condense en poussière fine, qu'on appelle fleur de soufre. On n'a que ce produit, si on arrête l'opération avant que les parois de la chambre se soient élevées à 113°, par suite de la chaleur cédée par le soufre. — Si, au contraire, on continue l'opération, le soufre se condense à l'état liquide et forme une couche épaisse sur le sol incliné. On ouvre la rigole H, et le soufre coule dans la chaudière E. Ce soufre, versé dans des moules coniques en buis, I, ou en sapin humide, donne le *soufre en canons*.

Le soufre en canons est plus pur que le soufre en fleur; ce dernier est toujours imprégné d'eau et d'acide sulfureux; il faut, pour le purifier, le laver à l'eau bouillante et le sécher.

213. Soufre des pyrites. — Depuis quelques années, on extrait une assez grande quantité de soufre de la *pyrite* (bisulfure de fer). La pyrite est placée dans des cornues en grès A de forme conique (fig. 154), rangées transversalement, au nombre de 12 à 24, dans un fourneau de galère. L'extrémité inférieure de la cornue porte un tube à dégagement b, qui conduit le soufre dans un récipient en fonte C, contenant de l'eau froide. La réaction qui se produit est la suivante :



Elle est, comme on le voit, analogue à celle qui donne de l'oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse (51, 1°). Ce mode d'extraction du soufre, appliqué en grand dans les pays éloignés des dépôts de soufre natif, tend à se généraliser de plus en plus.

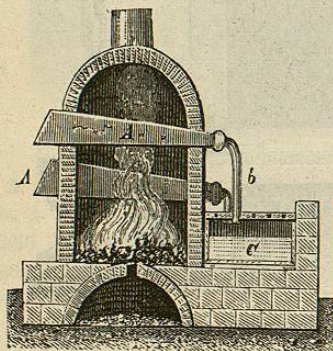


Fig. 154. — Extraction du soufre des pyrites.

214. Propriétés physiques.

— Le soufre possède des propriétés physiques très singulières, qui en

ont un des éléments les plus curieux que nous ayons à étudier.

À la température ordinaire, c'est un corps solide, d'une couleur jaune citron, insipide et inodore; il acquiert par le frottement l'odeur particulière des corps électrisés.

Le soufre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. La chaleur de la main suffit pour produire dans ce corps une dilatation des parties superficielles et déterminer, par suite, dans les parties intérieures non chauffées, la séparation des cristaux peu adhérents: de là des ruptures indiquées par de petits craquements. Ces craquements deviennent très forts quand on plonge brusquement le soufre en canons dans de l'eau chaude.

Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans la benzine, dans les huiles essentielles et surtout dans le sulfure de carbone. 100^{gr} de sulfure de carbone en dissolvent 24^{gr} à 0°; 37^{gr},45 à 15°; 94^{gr},5 à 38°; 146^{gr},2 à 48° et 181^{gr},54 à 55°.

215. Divers états allotropiques du soufre solide. — Le soufre peut exister à l'état amorphe ou à l'état cristallin. Dans ce dernier état, il peut se présenter sous deux formes incompatibles: il est donc dimorphe.

216. Soufre octaédrique. — Le soufre *natif* est cristallisé en octaèdres appartenant au système du *prisme droit à base rectangle* (orthorombique) (fig. 155). Ces cristaux sont jaune clair, transparents, inaltérables à l'air à la température ordinaire. — On obtient du soufre octaédrique quand on abandonne à froid, à l'évaporation spontanée (fig. 156), une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, ou quand on laisse refroidir en vase clos cette dissolution saturée à 45°.

217. Soufre prismatique. — On obtient le soufre prismatique en faisant cristalliser par refroidissement du soufre fondu dans un creuset (fig. 157). Pour avoir des cristaux bien nets, on a la précaution de *dé-*

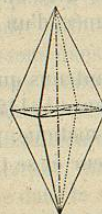


Fig. 155. — Soufre octaédrique.



Fig. 156. — Cristallisation du soufre par évaporation lente de sa dissolution dans le sulfure de carbone.

canter, au moment où la surface libre commence à se solidifier, la partie du soufre restée encore liquide. En enlevant la croûte superficielle,

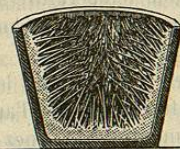


Fig. 157. — Cristallisation du soufre par fusion et refroidissement lent.



Fig. 158. — Soufre prismatique.

on trouve les parois latérales du creuset tapissées de longues aiguilles transparentes et légèrement flexibles, qui appartiennent au système du *prisme oblique à base rectangle* (clinorhombique) (fig. 158).

218. Propriétés correspondant à ces deux formes. — Le

soufre octaédrique et le soufre prismatique ne diffèrent pas seulement par leur forme, mais encore par leur densité : celle du soufre octaédrique est 2,07, celle du soufre prismatique est 1,97. Ils diffèrent également par la chaleur qu'ils peuvent dégager en brûlant; le soufre primastique dégage 0°,04 de plus que le soufre octaédrique.

Le soufre octaédrique fond vers 113°. Le soufre prismatique fond à 117°,4. Quant à la température de solidification du soufre fondu, elle varie entre 112°,2 et 117°,4 (M. Gernez), suivant que le soufre a été plus ou moins chauffé.

219. Transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique et réciproquement. — Ces deux formes cristallines n'ont de stabilité, l'une qu'au-dessous de la température d'environ 98°, l'autre qu'au-dessus de cette température.

Les aiguilles de soufre prismatique, abandonnées à elles-mêmes, s'altèrent peu à peu : elles perdent leur transparence, deviennent opaques et friables; leur densité a augmenté, elle a passé de 1,97 à 2,07; ce ne sont plus que des chapelets d'octaèdres. On peut rendre cette transformation très rapide en humectant les aiguilles avec un peu de sulfure de carbone; la transformation est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur 0°,04.

Réciproquement, les cristaux octaédriques, maintenus quelque temps à une température un peu inférieure à 112° et touchés avec une parcelle d'un cristal prismatique, perdent leur transparence, absorbent de la chaleur et se transforment en soufre prismatique.



Fig. 159.
Soufre dissous
dans la benzine
ou
le sulfure
de carbone.

M. Gernez a montré que le soufre maintenu en surfusion aux environs de 100°, par exemple, cristallise en octaèdres droits à base rectangle, *au contact d'un cristal octaédrique*, tandis qu'*au contact d'un cristal de soufre prismatique*, il cristallise en prismes obliques, mais les cristaux octaédriques ainsi produits ne sont stables qu'au-dessous de 98° environ, à une température supérieure à 98°,4 il suffit du contact d'une parcelle prismatique pour opérer leur transformation en prismes.

On peut dans les dissolutions de soufre, comme dans le soufre en surfusion, obtenir à une même température l'une ou l'autre de ces formes cristallines à volonté, comme l'a montré M. Gernez : en dissolvant du soufre dans de la benzine à 80° et laissant refroidir à 15°, il obtient une dissolution *sursaturée* (fig. 159). Cette dissolution donne des octaèdres au contact d'un cristal octaédrique; elle donne des prismes

Surfusion. — Le soufre amené à l'état fondu et refroidi lentement, surtout dans des tubes de petit diamètre, peut rester liquide à 100°; il est alors en *surfusion*. Pour le faire cristalliser, il suffit de le toucher en un point avec une parcelle de soufre solide; on peut également déterminer la solidification en rayant la surface du tube ou en la refroidissant en un point.

au contact du soufre prismatique. Quand ceux-ci arrivent au contact des premiers, ils se transforment en chapelets d'octaèdres.

M. Gernez a obtenu une troisième variété de soufre cristallisé en longues baguettes nacrées prismatiques en exerçant un *léger frottement* sur les parois du tube contenant du soufre préalablement chauffé à 170°, puis maintenu en surfusion à 100°. Cette troisième variété se distingue des deux autres non seulement par sa forme, mais aussi par sa vitesse de cristallisation. Ainsi dans un même tube on pourra déterminer la formation simultanée de ces trois formes cristallines : la vitesse de cristallisation du soufre prismatique sera très rapide, celle du soufre octaédrique sera souvent 50 fois moindre, et celle de la troisième variété (baguettes nacrées) sera intermédiaire.

220. Soufre amorphe. — Quand on essaye de dissoudre dans le sulfure de carbone du soufre en fleur ou en canons, on obtient toujours un résidu insoluble que Ch. Sainte-Claire Deville a le premier observé; c'est du *soufre amorphe*. Il s'en produit une petite quantité, chaque fois que l'on refroidit brusquement le soufre chauffé au-dessus de 155°. Le soufre porté à 170° est celui qui en donne le plus (M. Berthelot). La fleur de soufre ordinaire en contient plus que le soufre en canons.

Le soufre dissous dans le sulfure de carbone se transforme en soufre insoluble, sous l'influence des rayons solaires concentrés à l'aide d'une lentille (M. Lallemand). La densité du soufre amorphe est 2,046 (L. Troost et P. Hautefeuille). Le soufre amorphe fondu se solidifie à 114°.

Le soufre amorphe, maintenu quelque temps à 100°, devient prismatique et soluble dans le sulfure de carbone.

Quand on fait subir au soufre plusieurs fusions successives suivies de refroidissement brusque, il devient rouge, puis brun et même noir. Ces variations de couleur paraissent dues à des traces de matières étrangères.

221. Propriétés du soufre fondu. — Les propriétés du soufre fondu varient avec la température : ainsi, de 111° à 120°, il est très fluide et transparent; sa couleur est jaune clair. Mais, si l'on élève davantage sa température, on le voit peu à peu se colorer en brun et devenir visqueux. Vers 200°, sa viscosité est telle, qu'on peut retourner le vase qui le contient, sans en renverser. Au-dessus de cette température, il redevient peu à peu fluide tout en gardant sa coloration; enfin, à 447°,5 sous la pression de 760 millimètres (V. Regnault), il entre en ébullition (fig. 140) et distille; ses vapeurs, condensées dans un récipient froid, reproduisent le soufre ordinaire jaune citron.

1. Quand on décompose par l'acide chlorhydrique une solution d'hyposulfite de soude contenant 1 partie de sel pour 5 parties d'eau, il se sépare du soufre amorphe et du soufre huileux contenant 16 à 17 pour 100 de bisulfure d'hydrogène (Weber). D'autres substances, telles que le chlorure de soufre, le brome et l'iode en très petite quantité, modifient les propriétés du soufre.

Le coefficient de dilatation du soufre liquide, au lieu de croître d'une manière continue comme pour les autres liquides quand la température s'élève, décroît entre 150° et 170° environ de manière à passer par un minimum entre 160° et 170°. (Desprez, M. Moitessier, M. Pisati.)

Refroidi lentement, après avoir été chauffé à 250°, le soufre repasse par les mêmes états de couleur et de fluidité. Pendant ce refroidissement, un thermomètre, plongé dans le liquide, indique, vers 250°, un arrêt dans l'abaissement de la température, ce qui semble indiquer qu'il se produit alors un dégagement de chaleur, et par suite un passage du soufre à un état différent. Deux autres arrêts semblables se manifestent, l'un vers 170°, l'autre vers 140°.

222. Soufre mou. — Quand on refroidit brusquement, en le versant dans l'eau froide, du soufre liquide porté à 120° environ, on obtient un solide jaune citron, très friable. Il n'en est pas de même quand on coule dans l'eau froide du soufre porté à 250°; le soufre que l'on obtient alors est *mou* ou *élastique* comme du caoutchouc.

Le soufre, ainsi *trempe*, perd peu à peu son élasticité à la température ordinaire; il redevient dur et cassant et repasse à l'état de soufre ordinaire, octaédrique, en perdant environ 0c,2. On rend cette transformation plus rapide en le chauffant à environ 100°; il passe alors brusquement à l'état de soufre prismatique, en dégageant assez de chaleur pour élever de 100° à 110° la température d'un thermomètre plongé au milieu de sa masse. Le soufre mou contient donc plus de chaleur (0c,16) que le soufre prismatique.

223. Propriétés du soufre en vapeur. — Le soufre à l'état de vapeur a des propriétés non moins remarquables qu'à l'état liquide. La densité de cette vapeur, prise à 500° par M. Dumas, est 6,654; elle correspond à 1/3 de volume.

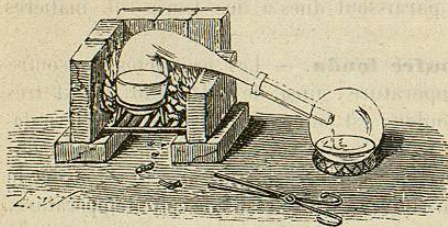


Fig. 140. — Distillation du soufre vers 440°.

Elle est trois fois plus forte que celle 2,2, double de celle de l'oxygène, que faisait prévoir l'analogie du soufre avec l'oxygène (l'équiv. du soufre 16 étant double de l'équiv. 8 de l'oxygène).

La vapeur de soufre à 440° et 500° paraît comparable à l'ozone. 3 volumes de vapeur sont condensés en un vol. de l'ozone du soufre. M. Troost a établi que si l'on prend cette densité à 440° sous des pressions de plus en plus basses (100 millimètres et 60 millimètres), ce qui revient à prendre la densité de plus en plus loin du point d'ébullition, qui s'abaisse de plus en plus, sa densité conserve la même valeur, 6,6. L'ozone du soufre se décompose comme l'ozone de l'oxy-

gène quand on élève la température. En effet, la densité de vapeur du soufre diminue quand la température s'élève progressivement, pour devenir égale à 2,95, à 665° (M. L. Troost), puis enfin constante et égale à 2,2 correspondant à 1 vol., à partir d'environ 860°. (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost.)

224. Propriétés chimiques. — ANALOGIE CHIMIQUE DU SOUFRE ET DE L'OXYGÈNE. — SOUFRE ÉLECTRO-NÉGATIF. — Le soufre se conduit vis-à-vis des métalloïdes et des métaux exactement comme l'oxygène, dont nous l'avons rapproché (37). Il joue le rôle de corps *comburant* ou *électro-négatif* vis-à-vis du phosphore, du carbone, de l'hydrogène et des métaux.

Le soufre chauffé en vase clos avec l'hydrogène, à 440°, donne de l'acide sulfhydrique analogue à l'eau $H + S \text{ gaz} = HS \text{ gaz} : + 2^{\circ}, 5$.

Si l'on fait passer du soufre en vapeur sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on obtient du sulfure de carbone C^2S^4 , appelé aussi acide *sulfo-carbonique*, pour indiquer ses analogies avec l'acide carbonique C^2O^4 , que l'on obtient quand le charbon brûle dans l'oxygène.

Avec le potassium, il forme un sulfure KS et un sulfhydrate de sulfure KS, HS analogues à l'oxyde KO et à l'hydrate d'oxyde KO, HO^1 .

Le fer et le cuivre chauffés brûlent avec incandescence dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène. Quand on projette de la planure de cuivre dans un ballon contenant du soufre en ébullition, le cuivre et le soufre se combinent avec chaleur et lumière.

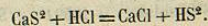
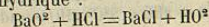
Le mélange intime de 2 parties de zinc en *poudre très fine* et de 1 partie de soufre prend feu au contact d'une allumette enflammée et brûle avec une flamme bleue. Ce mélange détone sous le choc d'un marteau.

Le fer divisé et humide se combine, même à froid, avec le soufre (volcan de Léméri), comme il s'unit à l'oxygène de l'air lorsqu'il passe à l'état de rouille. Pour faire l'expérience, on mêle dans un flacon 2 parties de limaille de fer et une partie de fleur de soufre, et on humecte avec de l'eau; au bout de peu de temps, il se produit du sulfure de fer avec dégagement de vapeur d'eau.

L'extraction du soufre des pyrites (213) nous a montré que l'analogie de ce corps et de l'oxygène se poursuit jusque dans leur mode de préparation.

225. SOUFRE ÉLECTRO-POSITIF. — Le soufre est *combustible* ou *électro-positif* vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode; il l'est de même vis-à-vis de l'oxygène. — Le soufre, chauffé au contact de l'air, devient phosphorescent vers 200° (M. Joubert); il s'enflamme à 250° et brûle avec une flamme bleue: sa combustion devient extrêmement vive quand, après

1. KS joue le rôle de base vis-à-vis de C^2S^4 comme KO vis-à-vis de C^2O^4 .
Le bisulfure de calcium se comporte comme le bioxyde de baryum vis-à-vis de l'acide chlorhydrique :



l'avoit enflammé par quelques points, on le plonge dans un flacon plein d'oxygène (fig. 141); il donne, en se combinant avec ce gaz, de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur vive et pénétrante. Il se produit en même temps dans cette combustion un peu d'acide sulfurique anhydre, qui rend, vers la fin de la combustion, l'atmosphère du flacon légèrement opaque¹.

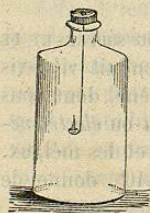


Fig. 141.
Combustion
du soufre
dans l'oxygène.

Au contact de l'acide azotique concentré et maintenu en ébullition, le soufre s'oxyde lentement et se transforme en acide sulfurique.

226. Applications. — La consommation annuelle du soufre, en France, est d'environ 40 millions de kilogrammes.

Une grande partie de ce soufre est employée à l'état *brut* pour la fabrication de l'acide sulfurique pur (248), de l'acide sulfureux (229, 2^e) et du sulfure de carbone (474), dont la consommation croît journellement.

Le soufre raffiné entre dans la composition de la poudre de guerre et des divers feux d'artifice. On en emploie encore de grandes quantités pour la fabrication des allumettes et pour la vulcanisation du caoutchouc. La fleur de soufre a trouvé une importante application dans la *soufrage* des vignes, destiné à détruire l'*oidium*.

En médecine, on l'emploie avec succès pour faire des pommades contre les maladies de la peau, et des pastilles contre les maladies de la gorge.

La fluidité du soufre liquide et sa facile solidification le font employer pour prendre des empreintes de médailles, que l'on colore en noir par de la plombagine, ou en rouge par du minium. Il sert aussi à sceller le fer dans la pierre.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

227. Composition. — Le soufre forme avec l'oxygène plusieurs acides dans lesquels se vérifie la loi des *rapports simples* ou des proportions multiples :

Hyposulfureux . . .	S ² O ² ,HO	S ² O ⁵ H ²	Hyposulfurique . . .	S ² O ⁵ ,HO	S ² O ⁶ H ²
Hydrosulfureux . . .	S ² O ⁵ ,HO	S ² O ² H	Trithionique . . .	S ⁵ O ⁵ ,HO	S ⁵ O ⁶ H ²
Sulfureux	S ² O ⁴	S ² O ²	Tétrathionique . . .	S ⁴ O ⁵ ,HO	S ⁴ O ⁶ H ²
Sulfurique	S ² O ⁶	S ² O ⁵	Pentathionique . . .	S ⁵ O ⁵ ,HO	S ⁵ O ⁶ H ²
Persulfurique . . .	S ² O ⁷	S ² O ⁷			

Les deux principaux acides sont l'acide sulfureux et l'acide sulfurique; ils servent à préparer les autres. Nous les étudierons d'abord.

ACIDE SULFUREUX.

Équiv. S²O⁴ = 64 — 4 vol. Poids atom. S²O² = 64.

228. Historique. — L'acide sulfureux a été connu en même temps

1. La formation des acides sulfureux et sulfurique dégage les quantités de chaleur :
- | | |
|--|---|
| S ² + O ⁴ = S ² O ⁴ gazeux : + 69 ^c ,2 | S ² + O ⁶ + 2HO = S ² O ⁶ ,2HO liquide : + 124 ^c |
| S ² + O ⁶ = S ² O ⁶ solide : + 105 ^c ,6 | S ² O ⁴ + 2O + 2HO = S ² O ⁶ ,2HO liquide : + 54 ^c ,4. |

que le soufre. Ses propriétés principales ne sont cependant bien étudiées que depuis Stahl. Sa nature a été déterminée par Lavoisier, et sa composition en volume par Gay-Lussac.

Ce gaz se dégage des volcans en activité et des solfatares.

229. Préparation. — L'acide sulfureux peut s'obtenir, soit par l'oxydation du soufre S² + O⁴ = S²O⁴ gaz : + 69^c,2, soit par la réduction de l'acide sulfurique. Ce dernier procédé est employé dans les laboratoires pour préparer l'acide sulfureux pur; le premier est utilisé dans l'industrie.

1^o PRÉPARATION PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Pour le préparer dans les laboratoires, on désoxyde partiellement l'acide sulfurique concentré, à l'aide soit d'un métal tel que le mercure ou le cuivre¹, soit d'un métalloïde tel que le soufre ou le charbon.

EMPLOI D'UN MÉTAL. — L'expérience se fait en chauffant dans un ballon de verre de 400^{cc} environ (fig. 142), du mercure avec de l'acide sulfurique concentré (50 gr. de mercure avec 200 gr. environ d'acide sulfurique). Le mercure, s'emparant d'un tiers de l'oxygène de l'acide sulfurique, donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde de mercure; cet oxyde basique s'unit à l'acide non décomposé et forme du sulfate d'oxyde de mercure :

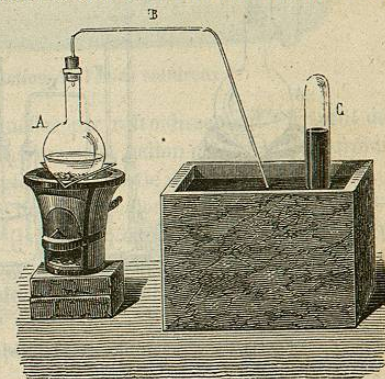
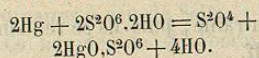


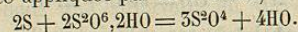
Fig. 142. — Préparation de l'acide sulfureux.

Le gaz acide sulfureux sort par le tube à dégagement, et se rend sur la cuve à mercure où on le recueille.

On peut, dans cette préparation, remplacer le mercure par de la tournure de cuivre; mais alors on doit enlever le feu dès que la réaction commence, sans quoi il se produit un boursoufflement, capable de faire passer une partie de la matière par le tube abducteur. Il reste dans le ballon du sulfate de cuivre et un peu d'oxysulfure de cuivre noir :

$$2\text{Cu} + 2\text{S}^2\text{O}^6,2\text{HO} = \text{S}^2\text{O}^4 + 2\text{CuO},\text{S}^2\text{O}^6 + 4\text{HO}.$$

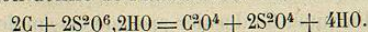
EMPLOI D'UN MÉTALLOÏDE. — SOUFRE. — M. Pictet prépare industriellement le gaz acide sulfureux par la réaction à la température de 400^c, du soufre sur l'acide sulfurique concentré (cette réaction, indiquée par Dumas, avait déjà été appliquée par M. Melsens) :



1. Les métaux plus oxydables, comme le zinc ou le fer, ne peuvent être employés, ils décomposent l'eau et produisent du gaz hydrogène qui réduit l'acide sulfureux.

Le soufre est chauffé dans une cornue de fonte tubulée, au centre de laquelle arrive un filet d'acide sulfurique.

CHARBON. — Pour obtenir l'acide sulfureux en dissolution, on peut employer le charbon en gros fragments placés dans un ballon de verre et baignés d'acide sulfurique concentré; en réagissant sur l'acide sulfurique, le charbon donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :



Les deux gaz passent dans un flacon laveur (fig. 143), contenant un

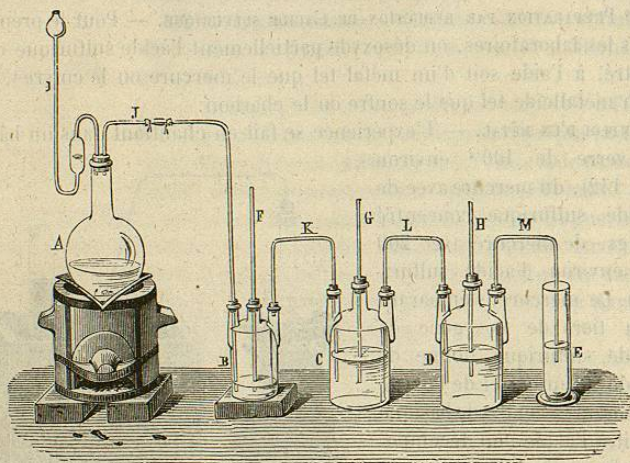


Fig. 143. — Préparation de la dissolution d'acide sulfureux

peu d'eau, qui retient l'acide sulfurique entraîné; puis ils se rendent dans les flacons C, D, d'un appareil de Woulf.

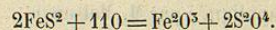
La dissolution ainsi obtenue contient un peu d'acide carbonique, mais ce gaz ne nuit pas aux réactions de l'acide sulfureux.

La dissolution de l'acide sulfureux dans l'eau se fait avec dégagement de chaleur $S^2O^4 + \text{eau} = S^2O^4 \text{ dissous} + 7^c,6$.

2° PRÉPARATION PAR OXYDATION DU SOUFRE. — Le soufre enflammé au contact de l'air brûle en produisant de l'acide sulfureux.

Ce procédé est employé dans l'industrie (237) toutes les fois que la présence des gaz azote et oxygène ne peut pas nuire à l'action que l'on veut produire avec l'acide sulfureux.

Le grillage des pyrites par l'air, à température élevée, est également utilisé industriellement (250) pour la production de l'acide sulfureux :



230. Propriétés physiques. — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante; il provoque la toux. Sa densité est

2,254; par suite, un litre de ce gaz pèse $1^{\text{er}}, 293 \times 2,254 = 2^{\text{er}}, 889$.

Il est très soluble dans l'eau, qui en dissout près de 80 fois son volume à 0°, et 50 fois son volume à la température de 15°.

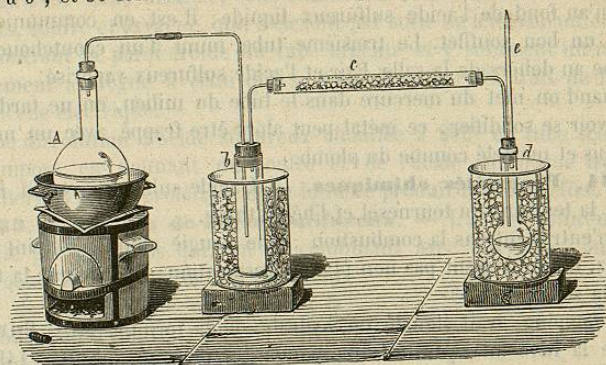


Fig. 144. — Liquéfaction de l'acide sulfureux.

LIQUÉFACTION. — On peut le liquéfier par refroidissement : il suffit de faire arriver le gaz bien sec dans un petit ballon *d* (fig. 144), refroidi par un mélange de 2 parties de glace et 1 partie de sel marin.

L'acide ainsi liquéfié est un liquide incolore, très fluide, dont la densité est 1,45. Il bout à -8° (Is. Pierre) ou à -10° (Regnault) et se solidifie à -75° , dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

La tension de vapeur de l'acide sulfureux liquéfié est de $1^{\text{mm}}, 405$ à 0° , et de $5^{\text{mm}}, 176$ à 20° ; on peut le conserver sans danger dans les siphons ordinaires à eau de Seltz.

Ce liquide, en s'évaporant à l'air, peut abaisser la température à -50° ou -60° . Son évaporation dans le vide l'abaisse à -68° . M. Bussy a utilisé le froid produit par cette évaporation dans le vide, pour liquéfier le chlore, le cyanogène et le gaz ammoniaque.

On arrive au même résultat, comme l'ont montré MM. Drion et Loir, en faisant passer un courant d'air très rapide à travers l'acide sulfureux liquide. Pour faire l'expérience, on place l'acide liquide dans une éprouvette en verre, fixée à l'aide d'un bouchon, dans un grand flacon bien sec (fig. 145). Cette éprouvette est fermée par un bouchon traversé par trois petits tubes. Celui du milieu,



Fig. 145. — Solidification du mercure.