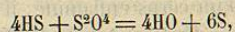
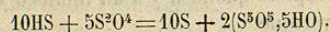


drique en attaquant le sulfure d'antimoine par l'acide sulfurique, et pourquoi on ne peut dessécher le gaz acide sulfhydrique par de la ponce imbibée d'acide sulfurique.

**ACIDE SULFUREUX.** — L'acide sulfhydrique sec n'agit pas sur l'acide sulfureux sec à la température ordinaire; mais, si les deux gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé, il se produit du soufre et de l'eau :

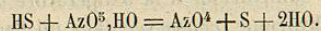


Quand les gaz sont humides, ils se décomposent, même à la température ordinaire, en soufre, eau et acide pentathionique (264, 3°) :



On utilise cette réaction dans les usines pour détruire de grandes quantités d'acide sulfhydrique, dans celles, par exemple, où l'on prépare le chlorure de plomb par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le sulfure de plomb naturel (galène). A cet effet, on grille des pyrites qui donnent de l'acide sulfureux, et on fait arriver ce gaz, avec l'acide sulfhydrique, dans un grand cuvier plein d'eau chaude.

**ACIDE AZOTIQUE.** — L'acide sulfhydrique décompose l'acide azotique :



L'acide azotique fumant, versé dans une grande éprouvette pleine de gaz acide sulfhydrique, en détermine l'inflammation.

**OXYDES MÉTALLIQUES.** — Le gaz acide sulfhydrique est absorbé par le bioxyde de manganèse et par le bioxyde de plomb.

Il forme, avec la potasse, du sulfure de potassium et de l'eau.

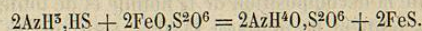
**271. Action physiologique.** — Le gaz acide sulfhydrique est un poison violent; il n'a pas besoin d'être pur pour être dangereux. Mélangé à l'air dans la proportion de 1/1500, il détermine presque instantanément la mort d'un oiseau; dans la proportion de 1/800, il asphyxie un chien en quelques minutes; 1/200 suffit pour causer la mort d'un cheval. Son odeur fétide avertit de sa présence lorsqu'il est en très petite quantité; mais, quand il se produit subitement en grande abondance, comme par exemple, au moment de l'ouverture d'une fosse d'aisances, où il existe surtout en combinaison avec l'ammoniaque à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque aussi dangereux que lui, son action est instantanée. Les ouvriers tombent sans connaissance avant d'avoir pu faire un pas pour fuir ce fléau, qu'ils appellent le *plomb*.

Pour ranimer les personnes asphyxiées par ce gaz, il faut les exposer au grand air et leur faire respirer de très petites quantités de chlore, qu'on produit en mettant un peu de chlorure de chaux dans un linge imbibé d'eau très légèrement acidulée par du vinaigre.

On peut détruire le sulfhydrate d'ammoniaque des fosses d'aisances à l'aide d'une dissolution de sulfate de fer, ou à l'aide du sulfate de fer en

*l'insuccédané.*

cristaux, qui donnent du sulfate d'ammoniaque et du sulfure de fer :



Le sulfate de zinc et le chlorure de zinc sont encore plus efficaces.

**272. Composition.** — Dans une cloche courbe (fig. 165) contenant un volume déterminé de gaz acide sulfhydrique sur le mercure, on fait passer un morceau d'étain que l'on chauffe pendant environ 20 minutes. L'acide est décomposé; le soufre se combine avec l'étain et l'hydrogène est mis en liberté. On constate que le volume du gaz n'a pas changé; l'acide sulfhydrique contient donc son volume d'hydrogène. Pour connaître le volume de vapeur de soufre qui se trouvait combiné à cet hydrogène, on se sert des densités :

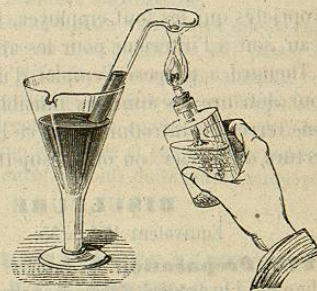


Fig. 165. — Analyse de l'acide sulfhydrique.

Si de la densité de l'acide. . . . .	1,1912
On retranche celle de l'hydrogène. . . . .	0,0692
Il reste la demi-densité de vapeur du soufre. . . . .	1,1220

Donc, 2 vol. de gaz acide sulfhydrique sont formés de 2 vol. d'hydrogène combinés avec un vol. de vapeur de soufre; la formule est par conséquent HS. Cette composition est semblable à celle de l'eau; elle confirme les analogies que nous avons signalées entre ces deux corps.

**273. État naturel.** — Les eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, telles que celles d'Aix en Savoie, de Bagnères de Luchon, de Barèges, d'Enghien, etc., dégagent constamment de l'acide sulfhydrique provenant de l'action de l'acide carbonique de l'air ou du sol sur les sulfures alcalins qu'elles contiennent; ces sulfures paraissent résulter de la décomposition des sulfates par certaines algues (barégine, glairine, etc).

Dans certaines contrées volcaniques, et particulièrement sur les bords du lac d'Agnano et à la solfatare de Pouzzoles, il se dégage des fumées épaisses, connues sous le nom de *fumerolles*; elles sont formées par de la vapeur d'eau et de l'acide sulfhydrique entraînant du soufre pulvérulent. Ce soufre paraît dû à l'action de l'air sur l'acide sulfhydrique, en présence de la vapeur d'eau.

Il se produit encore de l'acide sulfhydrique toutes les fois que des eaux chargées de sulfates se trouvent au contact de matières organiques; les sulfates sont réduits à l'état de sulfures, et l'acide carbonique en chasse l'acide sulfhydrique; c'est ce qu'on observe dans la boue des rues, où le sulfate de chaux est réduit par les matières organiques con-



tenues dans les eaux ménagères. Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition de la houille et de toutes les matières qui, comme les œufs et les matières fécales, contiennent du soufre.

**274. Applications.** — L'acide sulfhydrique sert, dans les laboratoires, pour l'analyse des dissolutions métalliques.

C'est à l'acide sulfhydrique que certaines eaux minérales doivent les propriétés qui les font employer, soit en bains pour les maladies de la peau, soit à l'intérieur pour les affections du larynx.

Thenard a proposé l'emploi d'un courant de gaz acide sulfhydrique pour détruire les animaux nuisibles, comme les rats, qui se réfugient sous terre. On introduit, dans ce cas, le tube à dégagement dans l'ouverture du terrier, où on l'assujettit à l'aide d'un peu de plâtre.

#### BISULFURE D'HYDROGÈNE.

Équivalent  $HS^2 = 33$ . Poids atomique  $H^2S^2 = 66$ .

**275. Préparation.** — THÉORIE. — Le bisulfure d'hydrogène est, comme le bioxyde d'hydrogène, formé avec absorption de chaleur  $HS + S = HS^2$  :  $-2^c,6$ . Sa production est corrélatrice d'une réaction simultanée dégageant plus de  $2^c,6$ . Or,  $CaS + HCl = CaCl + HS$  dégage  $7^c,8$ , et comme la combinaison  $CaS + S$  dégage moins de  $2^c,5$ , on obtiendra le bisulfure d'hydrogène par la réaction  $CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2$  avec dégagement de  $2^c,7$  environ; car des  $7^c,8$  dégagées par la réaction exothermique,  $2^c,5$  environ auront été absorbées pour ramener  $CaS^2$  à  $CaS + S$ , et  $2^c,6$  pour donner  $HS + S = HS^2$ .

Dans la pratique, pour obtenir le bisulfure d'hydrogène, on commence par préparer du bisulfure de calcium en faisant bouillir dans un ballon de verre de 2 à 5 litres, pendant une heure, 200 grammes de soufre en fleur avec 200 grammes de chaux éteinte et 1 litre d'eau. En laissant ensuite reposer, on a une dissolution jaune rougeâtre de bisulfure de calcium, contenant toujours un peu de sulfure plus sulfuré. Cette dissolution est versée dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, contenu dans un grand entonnoir fermé à sa partie inférieure. Il se produit du chlorure de calcium et du bisulfure d'hydrogène, qui se réunit au fond de l'entonnoir en un liquide huileux coloré en jaune, parce qu'il dissout du soufre provenant des sulfures de calcium plus sulfurés. La réaction peut être représentée par la formule :



**276. Propriétés.** — Le bisulfure d'hydrogène est un liquide d'une odeur désagréable; chauffé vers  $70^0$  ou  $80^0$  dans le vide, il distille, en donnant un liquide incolore ou à peine coloré (M. Sabatier); il ne se solidifie pas à  $-20^0$ .

Le bisulfure d'hydrogène brûle au contact de l'air et d'une bougie enflammée, en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux.

Ses propriétés chimiques rappellent celle du bioxyde d'hydrogène : comme ce dernier, il se décompose lentement à la température ordinaire, et sa décomposition est accélérée par l'élévation de la température. Il se produit de l'acide sulfhydrique et du soufre qui se dépose en octaèdres droits à base rectangle.

Les corps pulvérulents, tels que le charbon, l'or et le platine, décomposent le bisulfure d'hydrogène comme ils décomposent le bioxyde d'hydrogène.

Les oxydes d'or et d'argent se décomposent avec explosion et production de

umière, en décomposant le bisulfure d'hydrogène. Ce corps décolore la teinture de tournesol comme le bioxyde d'hydrogène.

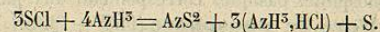
Les acides donnent de la stabilité au bisulfure comme au bioxyde d'hydrogène. Les alcalis ou les sulfures alcalins déterminent, au contraire, sa décomposition. C'est pourquoi on a soin de verser le bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique, en s'arrêtant avant que tout l'acide soit saturé. Si l'on faisait l'inverse, on n'obtiendrait pas de bisulfure d'hydrogène.

La composition du bisulfure d'hydrogène ordinaire varie parce que ce corps contient des quantités variables de soufre en dissolution. On fait passer sur la cuve à mercure, dans un tube gradué plein de mercure, une ampoule contenant un poids connu de bisulfure d'hydrogène. On fait éclater l'ampoule en chauffant légèrement : le bisulfure se décompose en soufre qui se dépose et en acide sulfhydrique dont on détermine le volume et par suite le poids, le poids du soufre déposé est la différence entre le poids du bisulfure employé et celui de l'acide sulfhydrique obtenu.

#### COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC.

Les combinaisons du soufre avec les corps simples de la famille de l'azote (azote, phosphore, arsenic) montrent l'analogie du soufre et de l'oxygène.

**277. Sulfure d'azote** ( $AzS^2 = AzS$ ). — Il a été découvert par Soubeiran en 1837. Fordos et Gélis en ont établi la composition; il correspond au bioxyde d'azote. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans du chlorure de soufre dissous dans 10 fois son volume de sulfure de carbone :



La liqueur jaune orangé, séparée du sel ammoniac et évaporée, abandonne le sulfure d'azote en prismes droits à base rhombe, transparents, d'un jaune d'or. Chauffé à  $120^0$ , il se colore en rouge sang; il fond à  $158^0$ , et détone à  $207^0$ . Il détone également par le choc.  $Az + S^2 = AzS^2$  :  $-51^c,9$  (M. Berthelot).

Sa densité à  $15^0$  est 2,22. Il est insoluble dans l'eau, mais légèrement soluble dans l'alcool, l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone. Il forme plusieurs combinaisons avec le bichlorure de soufre. (Fordos et Gélis.)

#### SULFURES ET OXYSULFURES DE PHOSPHORE.

Les sulfures et les oxysulfures de phosphore jouissent de propriétés acides comme les composés oxygénés de phosphore auxquels ils correspondent.

**278. Sous-sulfure de phosphore**  $Ph^2S = Ph^4S$ , et **Protosulfure de phosphore** ( $PhS = Ph^2S$ ). — Le soufre mis en contact avec le phosphore ordinaire le liquéfie à la température  $16^0$ ; on peut dissoudre dans le phosphore sous l'eau chaude et privée d'air, des quantités de soufre qui ont fait admettre par Berzelius l'existence de  $Ph^2S$  et de  $PhS$ ; ainsi, en chauffant sous l'eau privée d'air 51 grammes de phosphore avec 16 grammes de soufre, Berzelius a obtenu un corps liquide huileux jaune, qui se solidifie au-dessous de  $0^0$ . Mais l'existence de ces corps comme combinaisons définies est contestée par M. Isambert. — Chauffés au-dessus de  $100^0$ , ils se transforment

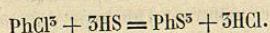


avec chaleur et lumière (souvent avec explosion dangereuse) en phosphore rouge et sesquisulfure de phosphore. (M. Lemoine, M. Isambert.)

**279. Sesquisulfure** ( $\text{Ph}^2\text{S}^5 - \text{Ph}^4\text{S}^5$ ). — M. G. Lemoine l'a obtenu le premier en chauffant dans un grand ballon un mélange intime de 3 p. de soufre pulvérisé et de 4 p. de phosphore rouge. M. Isambert le prépare en chauffant d'abord au bain-marie dans une cornue tubulée, traversée par un courant d'acide carbonique, 62<sup>es</sup> de phosphore ordinaire avec 48<sup>es</sup> de soufre pulvérisé, puis ajoutant 200<sup>es</sup> de sable fin, agitant vivement pour bien imprégner le sable du mélange liquide et chauffant à feu nu. Le sesquisulfure est séparé du sable par distillation.

C'est un corps solide, jaune. Il cristallise en prismes droits à base rhombe par fusion, et en cubes par sublimation. La densité est 2,1. Il fond à 167°, en se colorant en rouge, et bout à 580°. La densité de sa vapeur est 7,8. Il liquéfie par simple contact le phosphore à la température ordinaire. Il est soluble dans le chlorure de phosphore et dans le sulfure de carbone. Il s'enflamme à l'air à 100°. C'est le moins altérable des sulfures de phosphore.

**280. Trisulfure** ( $\text{PhS}^5 - \text{Ph}^2\text{S}^5$ ). — Ce corps s'obtient en chauffant dans une petite cornue, traversée par un courant de gaz carbonique, 48 grammes de soufre avec 110 grammes de sesquisulfure de phosphore. Il résulte également de l'action de l'acide sulphydrique sur le trichlorure de phosphore :



C'est un corps solide, jaune, qui distille sans altération dans un courant de gaz inerte. Il présente, à un haut degré, le phénomène de la surfusion. Il est décomposable par l'humidité et par les alcalis. Il forme, avec les sulfures alcalins, des sulfo phosphites basiques correspondant aux phosphites alcalins.

**281. Pentasulfure de phosphore** ( $\text{PhS}^5 - \text{Ph}^2\text{S}^5$ ). — On l'obtient en chauffant, avec les mêmes précautions que pour le trisulfure, 112 grammes de soufre pulvérisé avec 110 grammes de sesquisulfure de phosphore.

C'est un corps solide, fusible à basse température et distillant à 550° (Hittorf).

Il se combine avec des sulfures alcalins en donnant des sulfo phosphates analogues aux phosphates alcalins.

**282. Oxy sulfure de phosphore** ( $\text{PhO}^5\text{S}^2 - \text{Ph}^2\text{O}^5\text{S}^2$ ). — Ce corps, découvert par Wurtz, joue le rôle d'acide vis-à-vis des alcalis, et forme des sulfoxy phosphates correspondant aux phosphates.

REMARQUE. — M. Kékulé a préparé ces divers sulfures de phosphore en chauffant des proportions convenables de phosphore rouge avec du soufre dissous dans du sulfure de carbone; la réaction, très vive, se produit sans difficulté, tandis qu'elle est dangereuse avec le phosphore ordinaire.

#### SULFURES ET OXY SULFURES D'ARSENIC.

Les sulfures et oxy sulfures d'arsenic vont, comme ceux du phosphore, nous montrer l'analogie du soufre et de l'oxygène. Ces corps peuvent se remplacer en totalité ou en partie, sans que les propriétés caractéristiques du composé soient altérées. Les deux sulfures se trouvent dans la nature.

**283. Bisulfure d'arsenic ou Réalgar** ( $\text{AsS}^2 - \text{AsS}$ ). — Ce composé, qui correspond au bioxyde et au bisulfure d'azote, existe dans la nature en

prismes obliques rouge orangé. On l'obtient artificiellement en chauffant ensemble 75 grammes d'arsenic et 52 grammes de soufre, ou en chauffant un mélange de soufre et d'acide arsénieux :



Le réalgar se volatilise sous l'influence de la chaleur sans se décomposer. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux.

Il est employé en peinture. — Mêlé avec du nitrate de potasse et du soufre, il constitue le *feu indien* employé en pyrotechnie.

**284. Trisulfure d'arsenic ou orpiment** ( $\text{AsS}^5 - \text{As}^2\text{S}^5$ ). — Il existe dans la nature en beaux cristaux jaune clair. On l'obtient en traitant par un courant de gaz acide sulphydrique une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Sa densité est 5,4. Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins, et forme des sulfoarsénites correspondant aux arsénites.

**285. Pentasulfure d'arsenic** ( $\text{AsS}^5 - \text{As}^2\text{S}^5$ ). — Le pentasulfure d'arsenic n'a pas été trouvé dans la nature; on l'obtient en chauffant l'orpiment avec du soufre, et en précipitant un arséniate par un courant d'acide sulphydrique; le précipité ne se forme dans ce cas qu'au bout de plusieurs heures. Il est volatil sans décomposition, dans un gaz inerte; il se dissout dans les sulfures alcalins, en formant des sulfoarsénites correspondant aux arsénites.

**286. Oxy sulfure d'arsenic** ( $\text{AsO}^5\text{S}^2 - \text{As}^2\text{O}^5\text{S}^2$ ). — En traitant un arséniate acide de potasse par un courant d'acide sulphydrique, on obtient  $\text{AsO}^5\text{S}^2$ , qui forme avec les alcalis des sels isomorphes des arsénites.

#### SÉLÉNIUM

Équivalent Se = 59,75 — 1 vol. Poids atomique Se = 79,50.

**287. État naturel. — Extraction.** — Le sélénium, découvert par Berzelius en 1817, présente de très grandes analogies avec le soufre: aussi ces deux corps se trouvent-ils fréquemment réunis. Le soufre des îles Lipari contient du sélénium. On en trouve également dans les pyrites de Fahlun en Suède, dans celle de Kraslitz en Bohême, dans celles de Saint-Bel en France et dans les pyrites cuivreuses d'Angleterre, etc.

On connaît des séléniures naturels de cadmium, de plomb, de cuivre, d'argent, etc. La *sorgite*, séléniure de cuivre et de plomb, trouvée abondamment dans la République argentine, contient environ 50 0/0 de sélénium. Son traitement fournit actuellement le sélénium à un prix peu élevé.

Pour obtenir le sélénium, Wöhler calcine le séléniure naturel (débarrassé par l'acide chlorhydrique des carbonates terreux) avec un mélange de carbonate de potasse et de charbon; on a, de cette façon, un séléniure de potassium qui, dissous dans l'eau privée d'air, puis abandonné au contact de l'atmosphère, absorbe l'oxygène en donnant de la potasse et du sélénium qui se dépose en poudre grisâtre qu'on fond et qu'on distille.

Le grillage des pyrites séléniifères, pour la fabrication de l'acide sulfurique, donne de l'acide sélénioux qui, réduit par l'acide sulfureux dans les chambres de plomb, y laisse déposer le sélénium en poudre rouge. C'est dans ces dépôts que Berzelius a découvert le sélénium. Ces dépôts lavés et séchés peuvent être fondus avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse. En reprenant par l'eau, on dissout le sélénite et le séléniate de potasse formés. On les fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique qui ramène l'acide sélénioux à l'état



d'acide sélénieux, puis on ajoute du bisulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur ait l'odeur d'acide sulfureux : le sélénium se précipite en flocons rouges. L'acide sulfurique, préparé à l'aide de pyrites sélénifères, contient de petites quantités de sélénium. Lorsqu'on le fait réagir sur le sel marin dans la fabrication du sulfate de soude, le sélénium volatil se trouve entraîné avec l'acide chlorhydrique qui se dégage et va se déposer dans les premières bonbonnes de condensation de l'acide. Le dépôt boueux qui s'y forme est rouge brique, il contient souvent de 4 à 4,5 0/0 de sélénium. Pour en extraire le sélénium, on traite ces boues délayées dans l'eau par un courant de chlore, il se forme de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique; on filtre, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui ramène l'acide sélénique à l'état d'acide sélénieux que l'on réduit ensuite à froid par un courant d'acide sulfureux.

**288. Propriétés.** — Le sélénium est un corps solide qui, comme le soufre, peut se présenter sous divers états allotropiques.

**SÉLÉNIUM VITREUX.** — Fondu et refroidi spontanément, il est amorphe, à cassure vitreuse, brillante, brun noirâtre par réflexion, rouge par transmission; sa densité est 4,3; il conduit mal la chaleur et l'électricité. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans le sulfure de carbone et dans l'acide sulfurique.

**SÉLÉNIUM CRISTALLISÉ.** — Le sélénium amorphe, vitreux, se transforme rapidement en sélénium cristallin, gris métallique, à cassure grenue, quand on le chauffe à 97°, et la température s'élève alors spontanément jusque vers 215° (V. Regnault) :

Se vitreux = Se métallique : + 0°,9.

Ce phénomène rappelle ce qui se passe quand on chauffe le soufre mou. Sa densité augmente pendant cette transformation et devient égale à 4,8. Sa solubilité dans le sulfure de carbone a diminué.

Ce sélénium cristallisé est conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il présente cette remarquable propriété, qu'exposé à la lumière, il devient plus conducteur de l'électricité et d'autant plus conducteur que la lumière est plus intense : on a fondé sur cette propriété des applications physiques (photophone de Graham Bell).

Le sélénium cristallise en prismes obliques à base rhombe, lorsque, après l'avoir dissous dans le sulfure de carbone, on laisse évaporer lentement la dissolution (Mitscherslich). Il est dimorphe comme le soufre.

**FLEURS DE SÉLÉNIUM.** — Le sélénium provenant de la décomposition de la dissolution étendue d'acide sélénieux par l'acide sulfureux est en flocons rougeâtres très légers (fleurs de sélénium) qui, mouillés avec du sulfure de carbone, se transforment rapidement en paillettes cristallines gris d'acier.

Le sélénium rouge provenant de l'oxydation à l'air du séléniure de potassium, avec formation de potasse, est plus soluble dans le sulfure de carbone que les autres variétés. 1<sup>g</sup> de sulfure de carbone en dissout 0<sup>g</sup>,160 à 0° et 1 gramme à 46°.

Le sélénium vitreux se ramollit déjà au-dessous de 100°, il devient pâteux et n'est complètement fluide que vers 250°. Le sélénium cristallin gris métallique fond vers 217° M. Hittorf) sans passer par l'état pâteux. Le sélénium entre en ébullition à 665° (L. Troost); ses vapeurs sont jaunes, elles retombent en gouttelettes brun noirâtre.

Sa densité de vapeur présente les mêmes particularités que celles du soufre (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost); elle est de 7,67 à 860° et décroît

peu à peu pour devenir constante et égale à 5,7, à partir d'environ 1400°.

**PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.** — Le sélénium, chauffé au contact de l'air, brûle avec une flamme bleue en répandant une odeur très désagréable; le produit est de l'acide sélénieux. Il est électro-positif comme le soufre vis-à-vis de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'iode. Il est également électro-positif vis-à-vis du soufre avec lequel il forme SeS, SeS<sup>2</sup> et SeS<sup>5</sup>. Comme le soufre, il est électro-négatif vis-à-vis du phosphore, de l'arsenic, de l'hydrogène et des métaux, avec lesquels il forme des séléniures isomorphes des sulfures.

Chauffé avec l'acide azotique, il se transforme en acide sélénieux (289), tandis que le soufre, dans des conditions semblables, donne de l'acide sulfurique. Avec l'eau régale, il donne un mélange d'acide sélénieux et d'acide sélénique.

Calciné avec du nitrate de potasse, il donne du séléniure de potasse (290). Chauffé avec du sulfite neutre de potasse, il donne un hyposulfite sélénié KO,SeSO<sup>2</sup> correspondant à l'hyposulfite KOS<sup>2</sup>O<sup>2</sup> (Cloëz).

**289. Acide sélénieux** (Se<sup>2</sup>O<sup>4</sup> — SeO<sup>2</sup>). — Cet acide se forme quand le sélénium brûle dans l'air ou dans l'oxygène<sup>1</sup>.

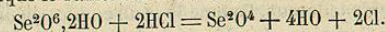
On l'obtient encore en chauffant du sélénium avec de l'acide azotique. C'est un corps solide, volatil, très soluble dans l'eau : sa dissolution donne par évaporation à froid des cristaux prismatiques d'acide hydraté; ces cristaux perdent leur eau sous l'influence de la chaleur. La dissolution d'acide sélénieux est décomposée par le zinc, le fer, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique; il se dépose du sélénium pulvérulent, rouge (fleurs de sélénium). Un courant prolongé de chlore le fait passer à l'état d'acide sélénique; l'acide hypochloreux et l'acide chromique agissent de même.

**290. Acide sélénique** (Se<sup>2</sup>O<sup>6</sup> — SeO<sup>3</sup>). — Pour obtenir l'acide sélénique, on calcine le sélénium ou un séléniure métallique avec du nitrate de potasse; il se forme du séléniure de potasse. Ce sel, dissous et mêlé avec du nitrate de plomb, donne un précipité de séléniure de plomb, qui, lavé et traité par un courant d'acide sulfhydrique, donne du sulfure de plomb et met l'acide sélénique en liberté.

C'est un liquide très acide, très avide d'eau; on peut le concentrer jusqu'à ce qu'il entre en ébullition à 280°. Une température plus élevée le décompose en oxygène et acide sélénieux. On ne le connaît pas à l'état anhydre<sup>2</sup>.

L'acide étendu donne avec le zinc ou le fer un dégagement d'hydrogène et du séléniure de zinc ou de fer.

Il n'est réduit ni par l'acide sulfhydrique ni par l'acide sulfureux, mais l'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'acide sélénieux :



Les séléniates et les aluns correspondants sont isomorphes des sulfates et des aluns du soufre. Un cristal de séléniure de soude fait cristalliser une dissolution sursaturée de sulfate de soude.

**291. Acide sélénihydrique** (HSe ou H<sup>2</sup>Se). — Cet acide s'obtient en décomposant le séléniure de fer par l'acide sulfurique étendu; on opère comme pour l'acide sulfhydrique; on peut l'obtenir aussi en chauffant du sélénium dans l'hydrogène<sup>3</sup>.

1.  $\text{Se}^2 + \text{O}^4 = \text{Se}^2\text{O}^4$  solide : + 57°,6     $\text{Se}^2 + \text{O}^4 = \text{Se}^2\text{O}^4$  diss. : + 56°,8.

2.  $\text{Se}^2 + \text{O}^6 + 2\text{HO} = \text{Se}^2\text{O}^6, 2\text{HO}$  dissous : + 77°,2.

3.  $\text{H} + \text{Se}$  solide métallique = HSe : - 2°,7     $\text{H} + \text{Se}$  solide rouge = HSe : - 2°,14.



Il se dissocie lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; sa tension de dissociation, presque nulle à 190°, augmente peu à peu jusque vers 270°, où elle atteint un maximum, puis elle décroît peu à peu jusqu'à 520°, où elle recommence à augmenter. Le sélénium se dépose en longues aiguilles prismatiques très brillantes, dans la partie du tube où la température est de 250° (A. Ditte).

C'est un gaz d'une odeur nauséabonde; il se dissout dans l'eau; sa dissolution se décompose à la température ordinaire, au contact de l'oxygène de l'air.

C'est un corps plus dangereux que l'acide sulfhydrique; de très petites quantités de ce gaz produisent la paralysie momentanée du nerf olfactif; il brûle comme l'acide sulfhydrique. Il est décomposé par Cl, Br, I comme l'acide sulfhydrique; chauffé avec l'étain, il se décompose comme HS en H et sélénium d'étain; aussi son analyse s'effectue comme celle de l'acide sulfhydrique.

**292. Sulfures de sélénium.** — On connaît trois sulfures de sélénium dont la composition correspond aux formules SeS (A. Ditte), Se<sup>2</sup>S<sup>4</sup> et Se<sup>2</sup>S<sup>6</sup> (Berzélius). Ces derniers jouent le rôle d'acides vis-à-vis des sulfures alcalins.

### TELLURE

Equivalent Te = 64. — 1 vol. Poids atomique Te = 128.

**293. État naturel.** — Il a été découvert en 1782, par Müller de Reichenstein, dans les mines d'or de Transylvanie. Klaproth a fait connaître ses principales propriétés en 1798. Berzélius en a fait une étude complète. On le trouve, soit à l'état natif, soit en combinaison avec l'or, le plomb ou le bismuth.

On peut l'obtenir en calcinant le tellure de bismuth avec un mélange de carbonate de potasse et de charbon. On dissout dans l'eau privée d'air le tellure de potassium formé; la liqueur, fortement colorée en rouge, absorbant l'oxygène de l'air, donne de la potasse et du tellure pulvérulent.

**294. Propriétés physiques.** — Il a l'aspect métallique, blanc comme l'étain; sa texture est cristalline; il cristallise dans le système rhomboédrique comme l'antimoine et l'arsenic. Il conduit faiblement la chaleur et l'électricité. Sa densité est 6,25; il fond un peu au-dessus de 400°, et se vaporise au rouge.

La densité de sa vapeur décroît, comme celles du soufre et du sélénium, jusque vers 1400°, où elle devient constante et égale à 9. (H. Deville et L. Troost.)

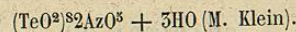
**PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.** — Le tellure est analogue au soufre et au sélénium. Les composés qu'il forme sont isomorphes des composés correspondants de ces deux corps. Aussi ces trois éléments se rencontrent-ils fréquemment réunis.

Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue en donnant de l'acide tellureux. Comme le soufre et le sélénium, il est électro-positif vis-à-vis de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'iode. Il est également électro-positif vis-à-vis du soufre, avec lequel il forme TeS<sup>2</sup> et TeS<sup>5</sup>.

Il est, comme le soufre et le sélénium, électro-négatif vis-à-vis du phosphore, de l'arsenic, de l'hydrogène et des métaux. Les tellures sont isomorphes des sulfures et des séléniures.

Le tellure se dissout à froid dans l'acide azotique étendu de densité 1,20. Cette dissolution abandonne spontanément des cristaux octaédriques d'acide tellureux anhydre; la chaleur accélère ce dépôt, qui se fait en quelques minutes à 70°.

La dissolution retient de l'acide tellureux; par concentration à chaud et refroidissement, elle donne des cristaux correspondant à la formule:



Quand au lieu de concentrer cette dissolution on l'étend d'eau, il se précipite, si la température est voisine de 20°, de l'acide tellureux anhydre, ou, si la température est voisine de 0°, de l'acide tellureux hydraté qui perd spontanément son eau à la température ordinaire.

**295. Acide tellureux** (Te<sup>2</sup>O<sup>4</sup> — TeO<sup>2</sup>). — L'acide tellureux se produit dans les mêmes conditions que l'acide sélénieux, c'est-à-dire quand le tellure brûle dans l'air, ou quand on le chauffe avec de l'acide azotique (**294**). Il est insoluble dans l'eau, mais soluble à chaud dans l'acide azotique de densité 1,55, soluble également dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique décomposent la solution chlorhydrique d'acide tellureux comme celle d'acide sélénieux.

L'acide tellureux forme avec les alcalis des tellurites neutres, des bitellurites et des tétra-tellurites.

**296. Acide tellurique** (Te<sup>2</sup>O<sup>6</sup> — TeO<sup>3</sup>). — Cet acide se produit comme l'acide sélénieux (**290**), dont il rappelle les propriétés essentielles.

L'acide tellurique, cristallisé à froid, a pour formule Te<sup>2</sup>O<sup>6</sup>,6HO. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, surtout à chaud, ils perdent 4 équiv. d'eau à 100° et donnent Te<sup>2</sup>O<sup>6</sup>,2HO, très lentement soluble dans l'eau même à ébullition. Chauffé au rouge sombre, il devient anhydre, jaune orangé. Il est alors insoluble dans l'eau bouillante.

Au rouge il perd de l'oxygène<sup>1</sup>.

Les tellurates sont isomorphes des sulfates et des séléniates.

**297. Acide tellurhydrique** (HTe — H<sup>2</sup>Te). — Il se prépare comme l'acide sélénydrique c'est-à-dire en décomposant le tellure de fer par l'acide sulfurique étendu.

Le gaz acide tellurhydrique, est incolore, sa densité est 4,40.

Il est combustible comme l'acide sélénydrique; il se dissocie comme lui sous l'influence de la chaleur, et on obtient le tellure en cristaux magnifiques dans les points où la température est de 400°. (A. Ditte.)

La tension de dissociation de l'acide tellurhydrique passe par un maximum comme celle de l'acide sélénydrique.

Il est soluble dans l'eau et sa dissolution se décompose à l'air.

Les tellures alcalins se décomposent également au contact de l'air.

**298. Sulfures de tellure** (Te<sup>2</sup>S<sup>4</sup> et Te<sup>2</sup>S<sup>6</sup>). — On connaît deux sulfures de tellure qui correspondent aux acides tellureux et tellurique. Ces composés résultent de l'action de l'acide sulfhydrique sur les tellurites ou les tellurates.

Ils jouent le rôle d'acides vis-à-vis des sulfures alcalins.

1. Te<sup>2</sup>+O<sup>4</sup>=Te<sup>2</sup>O<sup>4</sup> dissous: + 81c,2    Te<sup>2</sup>+O<sup>6</sup>+2HO=Te<sup>2</sup>O<sup>6</sup>,2HO dissous: + 107c,2