

L'action des sulfures alcalins sur les sels de zinc est blanc, tandis que le sulfure naturel (blende) est jaune brun.

**FUSIBILITÉ. — VOLATILITÉ.** — Les sulfures sont généralement faibles; quelques-uns même sont volatils, comme ceux d'arsenic et de mercure.

**SOLUBILITÉ.** — Les sulfures des métaux alcalins et ceux des métaux alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, comme les oxydes correspondants; tous les autres sont insolubles. Les sulfures de potassium, de sodium et d'ammonium, sont décomposés par un grand excès d'eau en sulfhydrates et en alcalis libres. Les sulfhydrates sont stables en présence de l'eau.

**604. Propriétés chimiques.** — La chaleur agit sur les sulfures comme sur les oxydes correspondants; elle ramène les polysulfures à un degré de sulfuration moindre. Nous avons utilisé cette propriété pour extraire le soufre des pyrites (213) :  $5\text{FeS}^2 = 2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^4$ .

Le sulfure d'or est réductible par la chaleur, comme l'oxyde d'or.

**605. Action des métalloïdes.** — **SOUFRE.** — Le soufre peut se combiner avec beaucoup de protosulfures pour former des polysulfures. Un métal forme en général, avec le soufre, un plus grand nombre de sulfures qu'il ne forme d'oxydes avec l'oxygène. Ainsi il y a cinq sulfures de potassium, et l'on ne connaît que deux oxydes de ce métal.

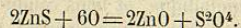
**REMARQUE.** — Les sulfures sont décomposés par les corps qui, en se combinant avec l'un de leurs éléments ou avec les deux éléments, produisent plus de chaleur que n'en donne la combinaison du soufre avec le métal.

**606. Corps agissant sur le soufre et sur le métal.** — **OXYGÈNE SEC.** — Exposés à l'action de l'air ou de l'oxygène sec, les sulfures s'emparent de l'oxygène et donnent des produits dont la nature dépend de la stabilité des corps qui peuvent prendre naissance à la température où l'on opère. L'oxydation des sulfures alcalins donne des sulfates, même au rouge vif; ces derniers sont indécomposables par la chaleur :

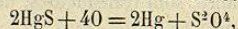


Si le sulfure était très divisé, comme celui qu'on obtient en calcinant dans une cornue de grès 50<sup>es</sup> de sulfate de potasse avec 25<sup>es</sup> de noir de fumée, l'oxydation du sulfure projeté dans l'air se ferait avec chaleur et lumière, et la poussière produirait une gerbe de feu (*pyrophore de Gay-Lussac*).

Avec le sulfure de plomb on a de même un sulfate, si la température n'est pas assez élevée pour décomposer ce sel; au rouge blanc on a de l'acide sulfureux et un oxyde. Cette dernière réaction, appelée *grillage*, se produit également avec les sulfures de zinc et de cuivre :



Avec le sulfure de mercure on obtient le métal et de l'acide sulfureux :



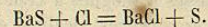
parce que l'oxyde de mercure est décomposable par la chaleur. Cette réaction est utilisée dans la métallurgie du mercure.

**OXYGÈNE HUMIDE.** — L'oxygène humide réagit plus facilement que l'oxygène sec : ainsi le sulfure de fer, qui, à la température ordinaire, résiste à l'action de l'oxygène sec, s'altère peu à peu au contact de l'air humide, et se transforme en sulfate de fer avec dégagement de chaleur. Cette chaleur est souvent assez considérable pour déterminer l'inflammation des houillères au milieu desquelles la pyrite est disséminée

**CHLORE.** — Le chlore attaque tous les sulfures, en donnant des chlorures métalliques et du chlorure de soufre (par voie sèche), ou un dépôt de soufre, quand le chlorure ne peut exister dans les conditions où l'on opère (par voie humide). C'est ainsi qu'en faisant passer un courant de chlore sec sur du sulfure d'argent chauffé dans un tube de porcelaine, on a la première réaction :

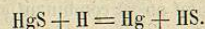


Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de sulfure de baryum, on a la seconde :



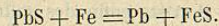
**607. Corps s'unissant seulement au soufre.** — L'hydrogène, le carbone et un grand nombre de métaux décomposent les sulfures, parce qu'ils dégagent, en se combinant au soufre, plus de chaleur que n'en produit la combinaison du soufre avec le métal du sulfure.

**HYDROGÈNE.** — L'hydrogène réduit les sulfures de plusieurs métaux des trois dernières sections : il donne de l'acide sulfhydrique et met le métal en liberté. On peut, de cette façon, réduire le sulfure d'antimoine ou le sulfure de mercure. Avec ce dernier, on a la réaction :



**CARBONE.** — Le carbone réduit quelques sulfures; il donne du sulfure de carbone et met le métal en liberté.

**MÉTAUX.** — Un métal peut décomposer les sulfures des métaux qui dégagent moins de chaleur que lui, en se sulfurant; c'est ainsi que le fer peut décomposer le sulfure de plomb, en donnant du plomb métallique et du sulfure de fer (1110) :



Le tableau ci-joint contient les sulfures les plus communs, rangés dans un ordre tel que le métal de chacun d'eux déplace celui des sulfures suivants :

Sulfure de cuivre.	Sulfure de zinc.
— de fer.	— de plomb.
— d'étain.	— d'argent.

**608. Action de l'acide sulfhydrique.** — L'acide sulfhydrique forme, avec les sulfures alcalins, des sulfhydrates de sulfures analogues aux hydrates d'oxydes produits par la combinaison de l'eau avec les oxydes métalliques; les corps ainsi obtenus cristallisent avec une grande netteté, comme le sulfhydrate de sulfure de potassium  $\text{KS}, \text{HS}$ .

Ces sulfhydrates de sulfure se comportent dans toutes les réactions chimiques comme les hydrates d'oxydes : ainsi, en présence des acides, on a des produits qui mettent en évidence l'analogie de l'acide sulfhydrique et de l'eau

**609. Action des acides.** — Les acides étendus attaquent les sulfures des métaux des trois premières sections. Cette action est utilisée pour la préparation des sels de baryte à l'aide du sulfure de baryum, obtenu comme nous l'avons indiqué (602, 2<sup>e</sup>). Si l'on traite ce sulfure par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure de baryum et de l'acide sulfhydrique :



On utilise, dans les laboratoires, l'action des acides étendus sur le sulfure de fer, pour préparer l'acide sulfhydrique :  $\text{FeS} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{HS}$ .

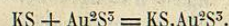
L'acide chlorhydrique *concentré* décompose les sulfures des métaux des cinq premières sections. Il agit, ainsi que nous l'avons indiqué, sur les sulfures d'antimoine (**266** 2°), de plomb et de bismuth. Ces sulfures ne sont que très lentement attaqués par l'acide sulfurique concentré.

L'acide azotique concentré transforme certains sulfures, comme le sulfure de plomb, en sulfates; il n'agit pas sur celui de mercure.

**610. Classification des sulfures.** — Les sulfures, présentant avec les oxydes une grande analogie de composition et de fonctions chimiques, ont pu être partagés en cinq classes analogues à celles des oxydes.

1° **SULFURES BASIQUES.** — Les sulfures alcalins et alcalino-terreux peuvent jouer le rôle de sulfobases (ou corps électro-positifs) vis-à-vis des sulfures électro-négatifs, formés par des métaux, qui donnent avec l'oxygène des oxydes. — Les sulfures basiques contiennent en général un équivalent de métal pour un de soufre; leur composition, tout aussi bien que leurs propriétés, les rapproche donc des oxydes basiques.

2° **SULFURES ACIDES.** — Les métaux qui forment, avec l'oxygène, des acides, donnent, avec le soufre, des sulfacides; tels sont l'or et le platine, l'étain et l'antimoine. Le sulfure d'or insoluble, mis en contact avec une dissolution d'un sulfure alcalin, se dissout en se combinant avec ce dernier :



3° **SULFURES SALINS.** — On peut, ainsi que nous venons de le voir, former des sulfures salins. On en trouve également un grand nombre dans la nature. Tel est le sulfure double d'antimoine et d'argent  $AgS, SbS^5$ . Le sulfure de fer  $Fe^2S^4$  peut aussi être considéré comme un sulfure salin formé de protosulfure uni au sesquisulfure  $FeS, Fe^2S^5$ .

4° **SULFURES SINGULIERS.** — Il existe enfin des sulfures analogues aux oxydes singuliers. Tel est le bisulfure de fer.

5° **LES SULFURES INDIFFÉRENTS** n'ont pas été étudiés.

**611. Applications.** — La plupart des sulfures sont des minerais d'où l'on extrait les métaux. Tels sont les sulfures d'argent, de mercure, de plomb de cuivre ou de zinc

### CHLORURES MÉTALLIQUES.

**612. État naturel.** — Plusieurs chlorures existent dans la nature; les chlorures de sodium, de potassium et de magnésium se trouvent, soit dans l'intérieur de la terre, soit dans certaines sources salées, ou enfin dans l'eau de la mer. On trouve encore dans le sol des chlorures de mercure et d'argent.

**613. Préparation.** — On prépare les chlorures par divers procédés.

1° **ACTION DIRECTE DU CHLORE.** — Les chlorures volatils, comme le chlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain et le sesquichlorure de fer, peuvent s'obtenir par l'action directe du chlore. Pour préparer, par exemple, le bichlorure d'étain, on chauffe le métal dans une cornue tubulée F (*fig. 284*), où arrive un courant de chlore qui se dégage du ballon A, se lave en B et se dessèche dans l'éprouvette à chlorure de calcium C : le chlorure produit se condense dans le ballon E, refroidi par un courant d'eau.

On doit rattacher à l'action du chlore celle de l'eau régale, qui agit comme une source de chlore. En faisant chauffer dans un ballon de l'or ou du platine avec l'eau régale, on prépare les chlorures de ces métaux.

2° **PAR L'ACTION SIMULTANÉE DU CHLORE ET DU CHARBON.** — On prépare le chlorure d'aluminium et les chlorures des métaux analogues (chlorures de glucinium, de titane, etc.) en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange

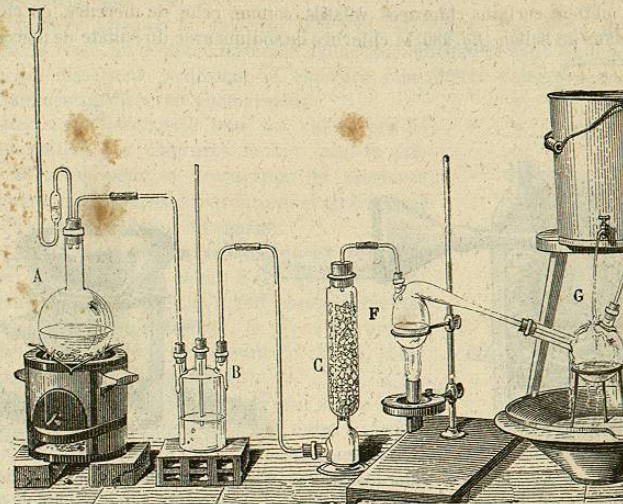
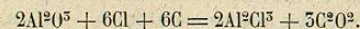


Fig. 284. — Préparation du bichlorure d'étain par l'action du chlore sur l'étain.

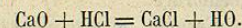
intime d'alumine et de charbon, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ou dans une cornue de grès (*fig. 284*). Il se forme de l'oxyde de carbone, qui se dégage, et un chlorure volatil, qui se condense dans un récipient froid D :



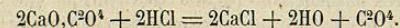
3° **PAR L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.** — On obtient les chlorures des métaux des trois premières sections en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, soit le métal, soit son oxyde, son sulfure ou son carbonate. Avec le métal, il se dégage de l'hydrogène :



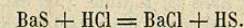
Avec l'oxyde, il se forme de l'eau :



Quand on se sert du carbonate, il se forme de l'eau, et il se dégage de l'acide carbonique :



Avec les sulfures, on a de l'acide sulfhydrique :



4° **PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE UN CHLORURE ET UN SEL.** — On prépare les

chlorures insolubles, tels que le chlorure d'argent, en versant du chlorure de sodium, par exemple, dans une dissolution d'un sel d'argent :



On obtient certains chlorures volatils, comme celui de mercure, en chauffant dans un ballon (fig. 286) le chlorure de sodium avec du sulfate de mercure ;

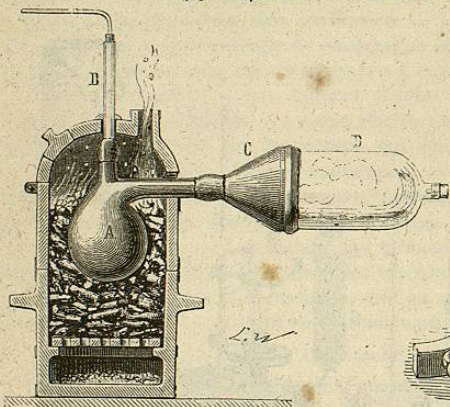


Fig. 285. — Préparation du chlorure d'aluminium par l'action du chlore sur un mélange d'alumine et de charbon.

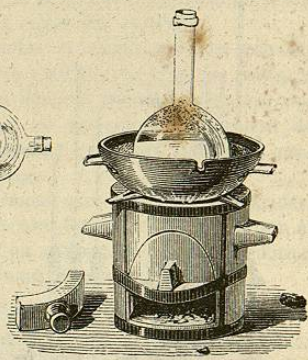


Fig. 286. — Préparation du chlorure de mercure par le sulfate de mercure et le chlorure de sodium.

le chlorure volatil se condense sur les parois supérieures du ballon :



**614. Propriétés physiques.** — Les chlorures sont généralement solides à la température ordinaire. Ils fondent à une température peu élevée; quelques-uns, comme le chlorure d'antimoine, fondent si facilement qu'on les a longtemps appelés des *beurres métalliques*. — Il en est enfin qui sont liquides, comme le bichlorure d'étain.

Tandis que les oxydes et les sulfures sont fixes, les chlorures sont pour la plupart volatils : aussi les alchimistes disaient-ils que le chlore *donne des arles* aux métaux. La préparation des chlorures de mercure (sublimé corrosif, sublimé doux) est fondée sur cette volatilité.

Quand un métal peut donner naissance à plusieurs chlorures, le composé qui contient le plus de chlore est le plus volatil; ainsi, le bichlorure d'étain est plus volatil que le protochlorure.

**SOLUBILITÉ.** — Le chlorure d'argent, le sous-chlorure de cuivre et le sous-chlorure de mercure sont insolubles dans l'eau; le chlorure de plomb est peu soluble; les autres se dissolvent facilement.

Certains chlorures forment avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates de chlorure; tels sont le chlorure de mercure et le chlorure de cadmium. D'autres forment avec l'acide chlorhydrique des hydrates moins riches en eau que lorsqu'ils cristallisent dans ce liquide : tel est le chlorure de calcium; d'autres enfin cristallisent anhydres dans l'acide chlorhydrique comme dans l'eau, tels sont les chlorures alcalins, le chlorure d'argent, etc.

**615. Propriétés chimiques.** — La *chaleur* décompose les chlorures de platine et des métaux analogues; elle ramène le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}$  à l'état de sous-chlorure  $\text{Cu}^2\text{Cl}$  avec dégagement de chlore; elle est sans action sur les autres chlorures.

La *lumière* attaque le chlorure d'argent, lui enlève une partie de son chlore; il reste un composé insoluble dans l'ammoniaque et dans les hyposulfites, qui dissolvent facilement le chlorure non altéré. Cette réaction est constamment utilisée en photographie.

L'*électricité* décompose tous les chlorures. La décomposition des chlorures fondus par la pile (fig. 287) sert pour la préparation de plusieurs métaux, et entre autres du strontium et du baryum, que l'on n'a pas obtenus autrement.

**616. Action des métalloïdes et des métaux.** — **CHLORE.** — Le chlore n'agit que sur un petit nombre de chlorures qu'il fait passer à un état de chloruration plus avancé : le protochlorure de fer  $\text{FeCl}$ , chauffé dans un courant de chlore, passe à l'état de sesquichlorure  $\text{Fe}^2\text{Cl}^3$ .

Les autres métalloïdes agissent, soit sur le métal seul, soit sur le chlore seul, soit enfin à la fois sur le chlore et sur le métal. Il y a décomposition du chlorure quand le nouveau corps peut produire plus de chaleur que n'en donne la combinaison du chlore avec le métal.

**617. Corps agissant sur le métal.** — **OXYGÈNE.** — L'oxygène décompose un certain nombre de chlorures : les chlorures d'aluminium, de fer et de cuivre, chauffés à l'air, perdent leur chlore et se transforment en oxydes.

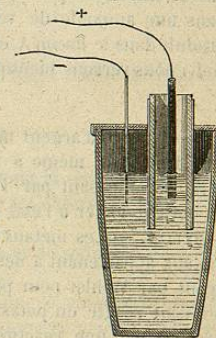


Fig. 287. — Décomposition par la pile du chlorure de baryum fondu.

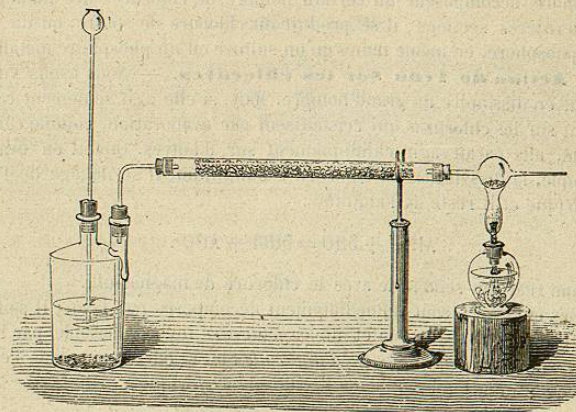


Fig. 288. — Décomposition du chlorure d'argent par l'hydrogène.

L'oxygène n'a pas d'action sur ceux dont les métaux dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec le chlore : ainsi les chlorures de potassium et de sodium résistent à l'action de l'oxygène à toute température.

Si les chlorures de mercure et d'argent résistent aussi, c'est parce que leur métal dégage peu de chaleur en se combinant avec l'oxygène.

**618. Corps agissant sur le chlore.** — L'hydrogène et les métaux qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant au chlore, décomposent un certain nombre de chlorures pour s'emparer du chlore.

**HYDROGÈNE.** — L'hydrogène réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections; le métal est mis en liberté, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Pour faire l'expérience, chauffons du chlorure d'argent dans une ampoule de verre C (fig. 288) où passe un courant d'hydrogène produit dans le flacon A, et desséché par son passage sur du chlorure de calcium en B: nous verrons bientôt des fumées acides se dégager à l'extrémité du tube :



Le chlorure d'argent mis avec de la grenaille de zinc dans de l'eau acidulée est décomposé, même à froid, par l'hydrogène qui se dégage.

En décomposant par l'hydrogène le protochlorure de fer chauffé au rouge, on obtient le fer à l'état de pureté.

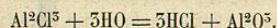
**MÉTAUX.** — Les métaux d'une section réduisent en général les chlorures des métaux appartenant à des sections supérieures. Cette propriété a été mise à profit par Wöhler pour préparer l'aluminium et les autres métaux analogues; il faisait réagir du potassium sur le chlorure du métal qu'il voulait obtenir. — C'est par une réaction semblable que l'on prépare encore aujourd'hui le magnésium :



L'étain chauffé avec du bichlorure de mercure donne du bichlorure d'étain et du mercure métallique.

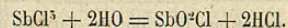
**619. Corps agissant sur le chlore et le métal.** — Le soufre et le phosphore décomposent un certain nombre de chlorures des métaux des quatre dernières sections; il se produit du chlorure de soufre, ou du chlorure de phosphore, en même temps qu'un sulfure ou un phosphure métallique.

**620. Action de l'eau sur les chlorures.** — Nous avons vu que l'eau peut en dissoudre un grand nombre. Mais, si elle agit seulement comme dissolvant sur les chlorures qui cristallisent par évaporation, comme celui de potassium, elle paraît agir chimiquement sur d'autres. Quand on évapore, par exemple, la dissolution de chlorure d'aluminium, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de l'alumine :



On a une réaction semblable avec le chlorure de magnésium.

Quelques chlorures sont immédiatement décomposés par l'eau; il se forme alors de l'acide chlorhydrique et un *oxychlorure* indécomposable par l'eau: c'est ainsi qu'on obtient la *poudre d'algaroth*  $\text{SbO}^2\text{Cl}$  en versant dans l'eau du chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique :



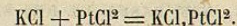
**621. Classification des chlorures.** — Les chlorures peuvent être divisés en classes comme les oxydes et les sulfures.

**CHLORURES BASIQUES.** — Ce sont ceux qui, comme les chlorures de potassium

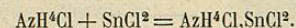
ou de sodium, jouent le rôle de corps électro-positifs par rapport à d'autres chlorures électro-négatifs, comme le bichlorure de platine.

Ils contiennent, en général, équivalents égaux de chlore et de métal.

**CHLORURES ACIDES.** — Les chlorures acides sont formés par les métaux qui donnent avec l'oxygène des oxacides; tels sont: l'antimoine, l'étain, l'or et le platine. Le bichlorure de platine, versé dans une dissolution de chlorure de potassium, joue le rôle d'acide vis-à-vis de ce dernier, et donne un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium :



Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure d'étain donne un chlorure double volatil, cristallisant en octaèdres réguliers :

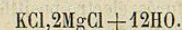


**CHLORURES SALINS.** — Les chlorures salins résultent de la combinaison d'un chlorure basique avec un chlorure acide. Tels sont les chlorures doubles de platine et de potassium, ou d'étain et d'ammonium.

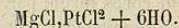
Tel est également le chlorure double d'aluminium et de sodium  $\text{NaCl}, \text{Al}^3\text{Cl}^3$ , que l'on emploie dans la préparation de l'aluminium.

**CHLORURES INDIFFÉRENTS.** — On appelle ainsi ceux qui se combinent indifféremment avec les chlorures basiques ou avec les chlorures acides: tels sont les chlorures de magnésium et de manganèse.

Ainsi, le chlorure de magnésium joue le rôle d'acide, vis-à-vis du chlorure de potassium, dans la *carrollite* :



Il joue au contraire le rôle de base, vis-à-vis du chlorure de platine, dans le chloroplatinate de magnésium :



Les chlorures singuliers ne se combinent pas avec les autres chlorures.

**622. Applications.** — Les usages des chlorures seront indiqués avec détail à propos de chacun d'eux. Rappelons-en simplement quelques-uns.

Le chlorure de sodium est le chlorure le plus abondant dans la nature, et le plus employé dans l'industrie et dans l'économie domestique. Le chlorure de potassium est la source principale des sels de potasse.

On obtient le baryum en décomposant le chlorure de baryum par la pile; on prépare le magnésium en décomposant le chlorure de magnésium par le sodium, et l'aluminium résulte de la décomposition du chlorure double d'aluminium et de sodium par le sodium.

Le chlorure de zinc est un très bon antiseptique.

Le chlorure d'antimoine et le chlorure de mercure sont employés en médecine. L'altérabilité du chlorure d'argent par la lumière le fait constamment employer pour la photographie. Le chlorure d'or et le bichlorure de platine sont d'un usage continué dans les laboratoires.