

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE.

SUR
LA DENSITÉ ET L'ÉTAT ALLOTROPIQUE

DE

CERTAINES VARIÉTÉS DE SOUFRE

Remarques sur la détermination de la densité
des corps en poudre fine ⁽¹⁾

J'ai constaté, il n'y a pas longtemps (2), que le précipité jaune, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, qui se forme pendant la réaction de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux au sein de l'eau, n'est pas, comme

(1) Extrait des *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 6, pp. 684-706, 1907.

(2) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 7, p. 452, 1906.

on l'avait cru, une variété spéciale de soufre, mais bien un *hydrate de soufre*, nettement défini, de formule S_8H_2O , hydrate qui jouit de la propriété de former facilement une *solution colloïdale* avec l'eau.

Ce résultat m'a engagé à soumettre aussi à un examen nouveau le précipité qui se forme, au sein de l'eau, par l'action des acides sur les polysulfures alcalins, ou bien par l'action du chlorure ferrique sur l'acide sulfhydrique.

On sait que ces deux précipités restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils forment ce que l'on a nommé le *lait de soufre*. A ce point de vue, ils peuvent être rapprochés de l'*hydrate de soufre* et il y a lieu de se demander si le *lait de soufre* doit sa stabilité relative uniquement à la ténuité des particules de soufre qui le forment, ou bien à une parenté de composition avec l'eau, due à une hydratation?

Le fait que ces variétés de soufre sont solubles dans le sulfure de carbone tandis que l'hydrate de soufre ne l'est pas, n'est pas nécessairement exclusif de l'existence d'un hydrate. L'examen indiqué paraît, d'ailleurs, d'autant moins inutile que l'on ne possède encore aucun renseignement sur la densité de ces variétés de soufre et encore moins sur leur état moléculaire.

*
* *

La préparation des deux variétés de soufre à l'état pur et sec est une opération très longue, mais qui ne présente pas d'autre difficulté.

On a décomposé environ 500 grammes de polysulfure de potassium en solution étendue par de l'acide chlorhy-

drique dilué, et traité 1,200 grammes de chlorure ferrique dissous par un courant d'acide sulfhydrique.

Les liquides troubles ont été abandonnés dans un lieu frais jusqu'à rassemblement de la plus grande quantité du soufre libéré. Le liquide a été décanté et la boue jaunâtre qui se trouvait au fond des vases a été introduite dans des vessies dégraissées et soumise à la dialyse jusqu'à élimination des chlorures de potassium ou de fer.

Le contenu des vessies a alors été desséché dans le vide, à la température ordinaire. On a recueilli de la sorte, environ 65 grammes seulement de soufre provenant du sulfure de potassium et 40 grammes de soufre provenant de l'acide sulfhydrique. Nous désignerons le premier par A et le second par B, pour abrégé.

Le soufre A était de couleur presque blanche, et totalement soluble dans le sulfure de carbone; le soufre B était jaune, mais bien plus pâle, néanmoins, que le soufre ordinaire; il n'était pas complètement soluble dans le sulfure de carbone et représentait donc un mélange de deux variétés. Deux analyses concordantes ont donné :

| | |
|----------------------------|--------|
| Partie soluble. | 96.80 |
| Partie insoluble | 3.20 |
| | 100.00 |

En fondant l'une et l'autre variété dans un tube en verre, il n'a pas été possible de constater le dégagement de la moindre trace d'eau. Le poids des échantillons est resté, après fusion, ce qu'il était à l'origine.

* * *

Détermination de la densité de ces variétés de soufre.

La densité de ces variétés de soufre a été prise d'abord à l'aide de la matière en poudre, puis, afin de contrôle, à l'aide des produits agglutinés en soumettant la poudre à une compression de plusieurs milliers d'atmosphères.

Bien que la détermination de la densité d'un corps soit une des opérations les plus banales de la physique, elle n'est pas toujours exempte d'imprévu. Je crois même devoir appeler l'attention sur un fait qui s'est montré au cours de mes opérations et qui est de nature à jeter le doute sur l'exactitude de plus d'une densité déterminée à l'aide de corps en poudre fine.

Dans la détermination de la densité du soufre à l'état pulvérulent, il fallait naturellement se mettre en garde contre les pertes par entraînement de matière qui devaient inévitablement se produire pendant l'introduction de cette poudre, si fine, dans l'eau. A cette fin, je n'ai pas pesé d'abord le soufre destiné à la mesure de la densité, mais j'en ai introduit une quantité quelconque dans un léger vase de platine, me réservant d'en déterminer le poids après évaporation de l'eau. Le vase de platine a été plongé ensuite dans de l'eau pure et le tout a été exposé dans le vide jusqu'à expulsion complète de l'air occlus ou dissous. Pendant le dégagement de cet air, la poudre de soufre a été, naturellement, bouleversée au point qu'une partie s'est répandue hors du creuset, dans l'eau ambiante. La *sédimentation* de la poudre de soufre n'ayant lieu qu'avec une lenteur extrême, j'ai enlevé toute l'eau troublée, à l'aide d'une pipette, et je l'ai remplacée par de

l'eau claire privée d'air. En exposant alors le vase dans le vide, j'ai constaté qu'il ne se dégageait plus de bulles de gaz. Tout était donc prêt pour la *pesée dans l'eau* de la partie de soufre restée dans le vase de platine. Cette pesée a été entreprise aussitôt et c'est ici que se place le point inattendu auquel il vient d'être fait allusion.

Lors de la vérification de la pesée, le lendemain, j'ai constaté *une forte augmentation de poids du soufre dans l'eau* (par la suite, j'ai pu calculer qu'elle atteignait 0.17 %). Le surlendemain, il y avait une nouvelle augmentation de poids, mais plus faible, et ainsi de suite pendant dix jours; ce n'est qu'à partir du onzième jour que le poids a été reconnu constant.

La raison de cette augmentation de poids est évidente. En effet, les particules de soufre ne peuvent *peser* sur le vase de platine qui les contient qu'à partir du moment où elles cessent de *flotter*, ou d'être en suspension dans l'eau. La longue durée de l'augmentation de poids montre la lenteur extrême du tassement ou de la sédimentation des particules de soufre; elle montre aussi que le moment du dépôt complet des particules échappe à l'observation directe: une sédimentation que l'on estime terminée parce que l'eau qui la couvre est redevenue limpide, peut encore se trouver en plein travail. Bref, il se produit en petit, avec la poudre de soufre immergée dans l'eau, un phénomène analogue, ou identique, à celui que l'on peut observer en grand dans la nature, dans certains terrains sablonneux imprégnés d'eau. Il arrive que des masses de sable se comportent comme si elles étaient liquides, défiant tous les obstacles que l'on oppose à leur mouvement et se répandant partout. On a nommé ces masses : *sables bouillants* (*Triebsand*, en alle-

mand). La condition du « boulant » réside dans une *distocation* des masses sableuses à la suite de l'insinuation de l'eau entre les grains. Alors, comme je l'ai montré il y a quelques années (1), il n'y a plus lieu de regarder le sable et l'eau comme deux corps distincts se comportant chacun suivant sa propre densité, mais bien comme un liquide unique dont la densité serait la résultante de celles de ses constituants. On conçoit que si l'on plongeait dans ce pseudo-liquide un solide, la densité de celui-ci apparaîtrait considérablement diminuée.

Si l'on admet que l'augmentation de poids du soufre dans l'eau est vraiment due à un tassement lent, il devient intéressant d'observer de plus près la *vitesse* de ce tassement et de s'assurer s'il suit une loi simple, comme on peut le présumer.

Relevons, à cet effet, une série d'observations. On trouvera dans le tableau suivant l'augmentation de poids subie pendant dix jours par 6^{gr}6181 de soufre extrait de l'acide sulfhydrique.

| Jours. | Poids du S. | Jours. | Poids du S. |
|--------|-------------|--------|-------------|
| 0 | 6.6181 | 6 | 6.6655 |
| 1 | 6.6374 | 7 | 6.6679 |
| 2 | 6.6468 | 8 | 6.6696 |
| 3 | 6.6535 | 9 | 6.6709 |
| 4 | 6.6586 | 10 | 6.6718 |
| 5 | 6.6625 | | |

(1) *Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides, etc.*
(BULL. DE LA SOCIÉTÉ BELGE DE GÉOLOGIE, t. XVII, pp. 13-33, 1903.)

Pour tracer commodément, et à grande échelle, le *graphique* de ces nombres, on soustraira le poids le plus faible, 6^{gr}6181 des poids suivants, et l'on aura la série que voici :

| Jours. | Augmentation de poids. | Jours. | Augmentation de poids. |
|--------|------------------------|--------|------------------------|
| 0 | — | 6 | 0.0474 |
| 1 | 0.0193 | 7 | 0.0498 |
| 2 | 0.0287 | 8 | 0.0515 |
| 3 | 0.0354 | 9 | 0.0528 |
| 4 | 0.0405 | 10 | 0.0537 |
| 5 | 0.0444 | | |

On adoptera une échelle telle que le millimètre représente, en ordonnées, le dixième du milligramme; de cette façon, les erreurs de tracé seront de l'ordre des erreurs de pesée. Les jours seront marqués en abscisses équidistantes; en prenant l'équidistance égale à 5 centimètres, on se trouvera dans de bonnes conditions graphiques.

La courbe obtenue est escarpée dès l'origine (voir la fig. 1), puis elle s'incline de plus en plus et se rapproche

asymptotiquement de la droite AB parallèle à l'axe des abscisses et distante de celui-ci de 537 millimètres, c'est-à-dire d'une grandeur exprimant l'augmentation finale du poids.

On peut connaître facilement la signification de cette courbe si, au lieu de considérer les augmentations de poids produites après des intervalles de temps égaux, on considère, au contraire, les temps différents nécessaires pour qu'il se produise une augmentation donnée de poids,

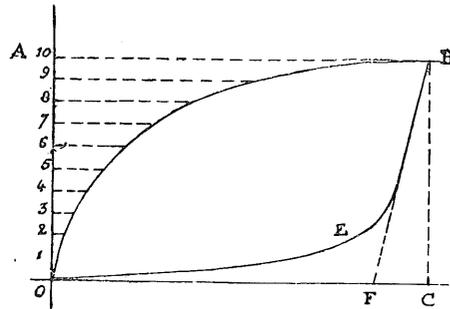


FIG. 1.

toujours la même. Pour cela, il suffit de diviser la ligne OA, égale à CB, qui représente l'augmentation totale de poids en autant de parties égales que l'on voudra et de tracer, en chacune de ces parties, l'abscisse correspondante; celle-ci donnera le temps pendant lequel se sera produite l'augmentation de poids.

Il est clair que le résultat sera d'autant plus précis que le nombre des divisions de OA sera plus grand et qu'il serait absolument exact si l'on procédait par divisions infiniment petites.

Toutefois, pour rester dans les conditions pratiques, nous diviserons OA en dix parties seulement, d'autant que nos observations se rapportent à 10 intervalles d'un jour. Alors chaque division de OA mesurera 53^{mm}7 et représentera un poids de 5^{me}37. En lisant ensuite sur le graphique la longueur de l'abscisse qui passe par chacun de ces points et qui se trouve limitée par la courbe OB, on pourra dresser le tableau suivant :

| Augmentations successives de poids. | Durées ou temps <i>t</i> . | Augmentations successives de poids. | Durées |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--------|
| 1 × 53.7 | 8.9 | 6 × 53.7 | 124.6 |
| 2 × 53.7 | 20.3 | 7 × 53.7 | 169.0 |
| 3 × 53.7 | 36.2 | 8 × 53.7 | 229.0 |
| 4 × 53.7 | 59.6 | 9 × 53.7 | 319.2 |
| 5 × 53.7 | 88.8 | 10 × 53.7 | 500.0 |

Les *unités de durée* se calculent en tenant compte du fait que le nombre 500 exprimant dix jours, d'après l'échelle adoptée, l'*unité* sera la 500^e partie de dix jours.

Si l'on prend à présent les *différences premières* de ces

durées et si l'on divise la quantité constante 53.7 par chacune de ces différences, on aura l'expression de la vitesse de sédimentation $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ de ces parties successives. Le tableau suivant renferme le résultat de ces calculs :

| Durées t . | Différences premières Δt . | $\frac{53.7}{\Delta t}$ ou $\frac{\Delta p}{\Delta t}$. | Différences premières des $\frac{\Delta p}{\Delta t}$. |
|--------------|------------------------------------|--|---|
| 8.9 | 8.9 | 6.006 | — |
| 20.3 | 11.4 | 4.740 | 1.296 |
| 36.2 | 15.9 | 3.377 | 1.333 |
| 59.6 | 23.4 | 2.295 | 1.082 |
| 88.8 | 29.2 | 1.839 | 0.466 |
| 124.6 | 35.8 | 1.500 | 0.339 |
| 169.0 | 44.4 | 1.208 | 0.291 |
| 229.0 | 60.0 | 0.895 | 0.313 |
| 319.2 | 90.2 | 0.595 | 0.300 |
| 500.0 | 180.8 | 0.297 | 0.298 |

Si l'on relève les valeurs de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en ordonnées en prenant comme abscisses correspondantes les points équidistants de 53.7, on aura une suite de points OEB (voir la

fig. 1) qui montrera comment diminue la sédimentation. Rapide au début (6.006), elle n'a plus que la vingtième partie environ de son intensité (0.297) après 10 étapes.

Remarquons que, par construction, le point B (10×53.7) de l'axe des abscisses est un point de la courbe.

La comparaison des *différences premières* des valeurs $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nous permet de faire une observation utile. Ces *différences premières* diminuent d'abord avec une grande rapidité (voir la dernière colonne du tableau précédent), puis elles deviennent *constantes*, les écarts qu'elles montrent encore étant complètement de l'ordre des erreurs d'observation. La ligne donnée par ces *différences premières* est tracée en DEB dans la figure précédente; elle se compose donc de deux parties : d'abord une suite de points à chute rapide, puis une droite inclinée sur l'axe GB. Si l'on prolonge celle-ci, elle coupe les axes en E et en B; son équation est donc de la forme.

$$y = b(a - x),$$

ou, plus particulièrement :

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = b(a - x),$$

où a représente l'augmentation de poids totale et où b est une constante spécifique. En un mot, on arrive à une *expression identique à celle qui traduit la vitesse des transformations chimiques dans le cas où une seule substance entre en activité*. Cette expression

$$\frac{dx}{dt} = v = k(A - x)$$

nous apprend que la vitesse de la réaction est à chaque instant proportionnelle à la quantité de matière transformable $A - x$; de sorte que si $x = A$, la matière transformable étant consommée, la vitesse devient nécessairement nulle. De même, l'augmentation de poids du soufre en poudre comprend, vers la fin, une époque pendant laquelle elle est à chaque instant proportionnelle à l'augmentation de poids encore possible.

Dans la première époque, dans celle du début de l'augmentation de poids, la matière se tasse probablement avec une vitesse qui relève seulement de la pesanteur et du frottement intérieur du liquide; dans la seconde époque, le frottement intérieur paraît avoir une valeur particulière, différente de celle qui lui revient dans la masse du liquide; elle peut être en relation avec les *forces capillaires* que les grains de soufre exercent sur l'eau. En un mot, les choses se passent comme si deux actions antagonistes tendaient à s'équilibrer, ainsi qu'on le voit dans les réactions chimiques réversibles. L'une de ces actions serait le pouvoir désagrégant de l'eau qui s'exerce quand le liquide diminue entre des particules qui se touchent et qui tend à les écarter. L'autre serait la pesanteur qui, rapprochant les particules, a pour effet de chasser le liquide; mais comme celui-ci a une *rigidité* plus grande quand il est en lame mince, il oppose une résistance au rapprochement instantané des particules solides et ne cède qu'avec une lenteur en rapport avec la durée nécessitée par son écoulement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces faits pour le moment; je me propose d'en poursuivre l'étude d'une façon spéciale et, après cet incident bien long, il est

temps de retourner au point où nous avons laissé la détermination de la densité du soufre.

* * *

Le poids du soufre dans l'eau ayant été noté, ainsi que la température de l'eau, il s'agit encore de déterminer le poids du soufre dans l'air. A cet effet, le vase de platine a été retiré de l'eau de manière à ne soulever aucune particule de soufre, puis, à l'aide d'une fine pipette, on a enlevé autant que possible de l'eau limpide et, finalement, le soufre a été soumis à la dessiccation complète en abandonnant le vase de platine dans le vide sec jusqu'à constance de poids. On s'est trouvé alors en possession des données permettant de calculer les densités cherchées.

Voici les documents recueillis.

| | N° 1 Soufre A (de K_2S_n) | N° 2 Soufre B de H_2S . | N° 3 Soufre C insoluble dans CS_2 , extrait du précédent. |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------|--|
| Poids dans l'air. . . | 2.8562 | 12.9806 | 0.5378 |
| Poids dans l'eau . . | 1.4660 | 6.6718 | 0.2500 |
| Différence. | 1.3902 | 6.3088 | 0.2878 |
| Densité brute. . . . | 2.0545 | 2.0575 | 1.8686 |
| Température | 13° | 40° | 16° |

La densité brute du soufre n° B doit être corrigée parce que cet échantillon renfermait 3.20 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, comme on l'a vu plus haut et dont la densité n'est que 1.8686. On trouve le nombre 2.0658 qui doit remplacer 2.0575.

Afin de contrôle, on a agglutiné les variétés A, B et C par la compression et déterminé la densité des cylindres compacts formés. On a trouvé :

| | |
|------------------------|--------------|
| Densité de A | 2.0511 à 10° |
| Densité de B. | 2.0555 à 10° |
| Densité de C. | 4.7852 à 48° |

Ces résultats sont un peu plus faibles, chacun à chacun, que les précédents; ils concordent cependant d'une manière suffisante.

Le coefficient de dilatation de ces variétés de soufre n'étant pas connu, il n'est pas possible de calculer la valeur des densités pour 0°.

Les variétés A et B ont une densité si voisine que l'on peut être porté à regarder ces corps comme identiques; en outre, leur densité se rapproche tellement aussi de celle du soufre cristallin rhombique, qu'on peut se demander si l'identité ne va pas jusque-là. A l'appui de cette question, on pourrait rappeler que toutes les variétés du soufre amorphe dont la densité a été déterminée sont plus faibles que 2; elles varient, comme on sait, de 1.91 à 1.96 suivant les cas. On s'exposerait cependant à verser dans l'erreur si l'on concluait trop rapidement à une identité des matières à la suite de cette égalité de densité, car le soufre cristallisé prismatique a, de son côté, une densité (1.96) qui est du même ordre que celle des variétés de soufre insolubles.

Un examen au microscope des variétés dont il est question ici n'est pas décisif; il faut, de toute nécessité, procéder à un examen thermo-chimique, c'est-à-dire s'assurer si la capacité calorifique de ces corps est la même entre les mêmes limites de température. C'est ce dont nous allons nous occuper à présent.

*
* *

Pour comparer commodément la capacité calorifique de ces variétés A et B avec celle du soufre rhombique ou prismatique, on a déterminé le temps mis par un même poids de chaque variété pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, toutes les autres conditions physiques étant les mêmes. Si cette méthode est parfois insuffisante pour la détermination précise de la *chaleur spécifique*, par suite du défaut de conductibilité des corps en poudre pour la chaleur, elle est néanmoins très utile lorsqu'il s'agit seulement de constater des différences dans la capacité calorifique chez des corps qui ont, comme c'est à présumer ici, une conductibilité égale, ou peu s'en faut. Elle a surtout le grand avantage de permettre l'observation de la vitesse de l'échauffement, degré par degré, et de fournir, en conséquence, des renseignements sur la variation éventuelle de la chaleur spécifique entre certaines limites de température.

Voici comment on a opéré :

Le soufre en poudre a été tassé, en poids toujours le même (5^{gr}5), au fond d'un tube en verre à très fines parois. Un thermomètre divisé en cinquièmes de degré passait par un bouchon fermant le tube en verre, de manière que sa boule occupât le milieu de la poudre de

soufre. On enfonçait ensuite le tube ainsi chargé dans une étuve ayant exactement la capacité extérieure du tube et dont la température était maintenue rigoureusement constante par une triple enveloppe de vapeurs provenant de l'ébullition d'acétate d'amyle dans un appareil à reflux. On réalisait de la sorte une température constante de 127°5 dans l'étuve.

On notait ensuite, au moyen d'un chronographe accusant le cinquième de seconde, la durée de l'élévation de la température par intervalles de 5 degrés à partir seulement de la température 60°; il était à présumer, alors, que les irrégularités de *mise en régime* seraient passées.

On a fait quatre ou cinq séries de déterminations pour chaque variété du soufre. Les différences de durée de chauffe dans les séries se rapportant à une même variété de soufre ont été extrêmement faibles; par exemple pour le soufre rhombique, le plus grand écart a été de 20'' sur une durée totale de chauffe de 1,550'' soit donc environ 1.5 ‰. La méthode est donc suffisamment précise pour ne pas laisser échapper les différences de capacité calorifique inhérentes à la nature des variétés de soufre.

Le résultat des observations se trouve consigné dans le tableau suivant. On verra qu'on a pris aussi comme élément de comparaison la variété de soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone que fournit le *soufre plastique* et que le soufre extrait du polysulfure de potassium a fait l'objet de deux examens suivant son *âge*.

| Température. | Durées de l'échauffement en secondes. | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------------|
| | S rhombique. | S prismatique. | S du K_2S_8 , (ancien). | S du K_2S_8 , (récent). | S de Li_2S . | S du S plastique. |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 60 | — | — | — | — | — | — |
| 65 | 43.0 | 43.9 | 48.0 | 48.0 | 46.6 | 46.6 |
| 70 | 28.5 | 28.1 | 36.9 | 36.2 | 35.7 | 36.4 |
| 75 | 44.0 | 42.5 | 55.5 | 58.0 | 56.5 | 57.6 |
| 80 | 63.5 | 57.6 | 76.1 | 82.6 | 79.3 | 78.9 |
| 85 | 85.5 | 74.7 | 97.0 | 109.5 | 103.0 | 97.4 |
| 90 | 110.5 | 94.4 | 122.5 | 135.2 | 130.8 | 111.6 |
| 95 | 144.5 | 117.1 | 151.5 | 162.0 | 163.8 | 127.4 |
| 100 | 194.0 | 140.5 | 191.0 | 195.4 | 207.5 | 150.3 |
| 105 | 258.0 | 160.9 | 250.0 | 251.0 | 263.3 | 175.4 |
| 110 | 303.0 | 185.3 | 307.4 | 323.8 | 324.8 | 200.6 |
| 115 | 355.0 | 239.0 | 345.0 | 393.0 | 392.8 | 224.8 |
| 120 | 607.4 | 441 | — | — | — | 250.6 |
| 125 | 1330.0 | 650 | — | — | — | — |

A première vue, les conclusions à tirer de la comparaison des nombres de ce tableau paraissent assez confuses; mais en regardant de près, on s'assure que les variétés des colonnes 4, 5 et 6 sont bien différentes du soufre rhombique et du soufre prismatique. La différence ne se marque, toutefois, que jusqu'à la température de 95° environ.

A partir de ce point, les variétés 4 et 5 se rapprochent tellement du soufre rhombique qu'on peut les regarder identiques avec lui, tandis que le soufre n° 6 conserve, au-dessus de 95°, son caractère particulier. Il est donc très probable que les variétés 4 et 5 sont véritablement des variétés spéciales, bien que leur densité ne diffère guère de celle du soufre rhombique, mais qu'elles sont instables et se transforment lentement dans la variété cristalline, sans qu'il ne se marque nettement aucun point de transition. D'autre part, ces variétés se comportent, jusqu'à la température de 95°, d'une manière si semblable, qu'on doit les regarder comme *identiques entre elles*. On ne perdra pas de vue que les petites différences constatées dans les durées de chauffe peuvent tenir à ce que le soufre de la colonne 5 (soufre B) contenait, comme on l'a dit, environ 5 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. Les différences physiques de ces variétés sont donc d'ordre secondaire.

Nous venons de dire que la variété 4-5 est *peu stable*; il est nécessaire de vérifier la chose. A cette fin, on a déterminé la durée de chauffe du soufre n° 4, à l'aide d'un échantillon qui a été conservé à froid, dans l'obs-

curité, dans le sous-sol du laboratoire, depuis le mois de juin de l'année précédente jusqu'au mois de mars dernier. On a obtenu les nombres de la colonne 3; ceux-ci montrent nettement que la substance n'est pas restée identique à elle-même: elle s'est rapprochée, dans sa structure, du soufre rhombique. Le rapprochement se marque dès la température de 75° et il va s'accroissant au point qu'à 95° il ne peut plus y avoir de doute sur la transformation qui s'est opérée.

Le soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone de la colonne 6 se comporte comme la variété 4-5, sous le rapport thermique, jusqu'à la température de 80°; à partir de ce point, il se transforme aussi, mais au lieu de se rapprocher du soufre rhombique, comme le fait la variété 4-5, il tend vers le soufre prismatique.

* * *

La manière de se comporter de ces diverses variétés de soufre peut être exprimée au moyen d'un graphique dans lequel les *durées* seraient portées en abscisses et les températures en *ordonnées*.

On obtient toutefois un tracé plus frappant si, au lieu de considérer les durées telles qu'elles figurent au tableau précédent, on considère les *différences premières* de ces durées qui se rapportent aux intervalles égaux de température.

On dresse facilement le tableau suivant:

| Températures. | Différences premières des durées. | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------------------|
| | S rhombique. | S prismatique. | S de K_2S_8 (ancien). | S de K_2S_8 (récent). | S de H_2S . | S du S plastique. |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 60 | — | — | — | — | — | — |
| 65 | 43.0 | 43.9 | 48.0 | 48.0 | 46.6 | 46.6 |
| 70 | 45.5 | 44.3 | 48.0 | 48.2 | 49.4 | 49.8 |
| 75 | 45.5 | 44.4 | 49.5 | 21.8 | 20.8 | 21.2 |
| 80 | 49.5 | 45.1 | 20.6 | 24.6 | 22.8 | 24.3 |
| 85 | 22.0 | 17.1 | 20.9 | 26.9 | 23.7 | 18.5 |
| 90 | 25.0 | 49.7 | 25.5 | 25.7 | 27.8 | 44.2 |
| 95 | 34.0 | 22.7 | 29.0 | 26.8 | 39.0 | 15.8 |
| 100 | 49.5 | 23.4 | 39.5 | 33.4 | 43.7 | 22.9 |
| 105 | 66.0 | 20.4 | 59.0 | 55.6 | 55.8 | 25.1 |
| 110 | 45.0 | 24.4 | 57.4 | 72.8 | 61.5 | 25.2 |
| 115 | 52.9 | 53.7 | 37.6 | 15.2 | 68.0 | 24.2 |
| 120 | 252.0 | 202.0 | — | — | — | 25.8 |

En traduisant ce tableau graphiquement, on voit (fig. 2) que la courbe du soufre rhombique se relève rapidement

non loin de 95° pour passer par un maximum marqué B sur la figure et finalement par un minimum C vers 110° , avant de s'escarper à la température de fusion du soufre.

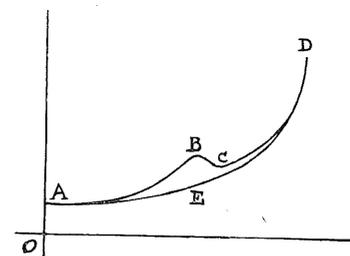


FIG. 2.

Le relèvement de la courbe vers 95° a évidemment sa raison d'être dans la transformation du soufre rhombique en soufre prismatique.

Le point de transition de ces états allotropiques est situé, comme on sait, à $96^\circ 5$.

Le fait que cette transition se marque nettement ici démontre que la méthode pratiquée est suffisamment précise. Alors les courbes des autres variétés se distinguent surtout par ce que le maximum B leur fait défaut.

Elles suivent plus ou moins exactement la direction AED qui, dans la figure à échelle réduite, n'a, on le conçoit facilement, qu'une valeur indicative, mais suffisante cependant pour montrer que les variétés du soufre qui ont fait l'objet de notre examen *sont différentes* du soufre octaédrique, bien qu'elles partagent avec celui-ci la propriété de se dissoudre dans le sulfure de carbone en même temps que d'avoir la même densité.

*
* * *

En résumé, il résulte des observations précédentes que :

1° Le soufre extrait des polysulfures alcalins ou de l'acide sulfhydrique n'est pas hydraté. La formation du « lait de soufre » ainsi que sa stabilité relative doit être une conséquence seulement de la ténuité extrême des particules de soufre ;

2° La densité de ces variétés de soufre peut être regardée comme égale ; elle ne diffère pas sensiblement de la densité de la variété la plus stable, de celle du soufre rhombique ;

3° Le soufre extrait de H_2S contient 3% environ d'une variété insoluble dans le sulfure de carbone et d'une densité plus faible au point que le volume spécifique de cette variété est plus grand que le volume des précédents de plus de 10 % ;

4° Le soufre extrait des polysulfures alcalins est identique à celui que fournit l'acide sulfhydrique. Cette conclusion se base non seulement sur l'égalité de la densité de ces matières, mais encore sur l'égalité de leur capacité calorifique.

Malgré l'égalité de la densité du soufre des polysulfures et du soufre rhombique, ainsi que de leur solubilité dans le sulfure de carbone, il y a une différence réelle dans l'état moléculaire de ces corps. On se trouve en présence d'états allotropiques bien différents : la capacité calorifique du soufre rhombique est plus faible que celle du soufre des polysulfures ;

5° Le soufre des polysulfures est instable. Il se transforme lentement, à froid, en soufre rhombique. Cette transformation a lieu d'autant plus rapidement que la

température est plus élevée, sans qu'un point fixe de transition ait pu être observé ;

6° Subsidiativement, pendant la pesée des poudres fines de soufre dans l'eau, en vue de la détermination de leur densité, on observe pendant plusieurs jours, après même que la sédimentation de la poudre paraît complètement achevée, une *augmentation de poids* de près de 8 pour mille du poids total. A l'origine, cette augmentation de poids a lieu avec une vitesse dont la loi échappe, mais bientôt cette vitesse se montre à chaque instant proportionnelle au poids de soufre qui reste encore suspendu dans l'eau. Elle est donc soumise à une loi de même forme que celle qui règle la vitesse de transformation chimique dans une réaction monomoléculaire.

Liège. Institut de chimie générale, mai 1907.

