

**Formation de sulfures métalliques
sous l'action de la pression. Considérations qui en découlent
touchant les propriétés
des états allotropiques du phosphore et du carbone.**

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. V, n^o 4, p. 492, avril 1883.)

Comme suite à mes recherches sur la formation des arséniures par l'action de la pression (*), j'ai comprimé des mélanges de soufre et de divers métaux ou métalloïdes, en vue de vérifier si l'on pouvait produire aussi, par cette voie, la combinaison du soufre avec d'autres éléments. Les résultats obtenus confirment non seulement les conclusions que j'avais tirées antérieurement déjà de l'action de la pression sur les corps, mais elles m'ont conduit à des considérations supérieures qui mettent sous un nouveau jour les rapports de la chimie organique et de la chimie inorganique, et présentent les corps dits simples comme susceptibles de revêtir une constitution propre, variant dans un certain sens d'après les conditions où ils se trouvent placés et les actions auxquelles ils sont soumis. Il me sera permis de passer d'abord à l'exposé des résultats positifs obtenus : ils forment d'ailleurs la base des considérations que je ferai valoir ensuite.

1^o Formation du sulfure de magnésium.

Du magnésium en lames, découpé en petits morceaux, a été comprimé avec un poids de soufre en poudre atomiquement égal à la quantité de métal. On obtient, par une première compression de

6,500 atmosphères, un bloc manquant d'homogénéité; on distingue encore tous les morceaux de magnésium et de soufre adhérant ensemble. A l'aide d'une lime, on réduit ce bloc en poudre fine; celle-ci est comprimée à son tour. En répétant cette manœuvre cinq ou six fois, on obtient une masse parfaitement homogène, de couleur grise, à éclat faiblement métallique. L'élévation de la température est très faible après chaque compression, c'est à peine si elle est sensible à la main. Pour résoudre la question de savoir si le soufre et le magnésium se sont réellement combinés, il suffit de traiter le produit obtenu par de l'eau à la température de 50° à 60°; il se forme aussitôt un dégagement lent d'acide sulfhydrique. Ce corps a été identifié non seulement par son odeur caractéristique, mais encore par sa réaction avec l'acétate de plomb : il se produit du sulfure de plomb d'une manière continue. D'autre part, l'eau devient jaune d'or au contact du produit de la compression. Une goutte d'acide chlorhydrique détermine, dans ce liquide, la formation immédiate d'un abondant précipité de soufre accompagné d'un très fort dégagement d'acide sulfhydrique. Il est donc démontré que le magnésium et le soufre réagissent, sous l'influence de la pression seule, et qu'il se forme un sulfure de magnésium. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude s'il se produit un polysulfure de magnésium à côté du monosulfure. Le corps jaune que l'eau dissout, est à la vérité un polysulfure, mais comme celui-ci se forme facilement par l'action du soufre libre sur une solution de monosulfure, il se peut qu'il se soit produit seulement pendant la dissolution du produit primitif dans l'eau. Il y avait, en effet, encore du soufre et du magnésium libres dans la masse.

Il est utile de considérer de près le mécanisme d'une combinaison chimique telle que celle qui vient d'être indiquée. Quand on comprime un mélange grossier de magnésium et de soufre, la combinaison de ces éléments ne se fait que là où ils se touchent; elle ne gagne pas la profondeur des morceaux du métal ou des morceaux de soufre. Il n'y a donc, à chaque compression, qu'une quantité faible de sulfure produite, tandis qu'il reste toujours du métal et du soufre libres. La réaction chimique ne serait complète qu'après un très grand nombre de pulvérisations et de compressions successives. En outre, il est évident que les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combineront pour former un monosulfure ou un polysulfure dépendront bien plus de la nature chimique des éléments que

(*) *Bulletins de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e sér., t. V, p. 229, 1883.*

des proportions d'après lesquelles on aura fait le mélange. En effet, pendant chaque compression, il y a toujours, dans le mélange qui n'est jamais parfait, des particules du métal en contact avec assez de soufre pour permettre la formation d'un polysulfure, si la nature du métal l'admet.

Le fait que l'action chimique n'a lieu qu'au contact immédiat des corps explique la faible élévation de température que l'on observe après chaque compression.

La chaleur produite par la combinaison se répartit aussitôt à l'intérieur des particules métalliques. Comme celles-ci sont énormes relativement à la région où l'action chimique a lieu, il peut même régner une température élevée au siège de la combinaison sans que la quantité de chaleur suffise à remplir toute la masse. On ne perdra pas de vue non plus que le cylindre dans lequel la compression a lieu est métallique, c'est-à-dire bon conducteur de la chaleur, et qu'il doit agir comme un puissant réfrigérant.

2° Formation du sulfure de zinc.

Trois compressions successives d'un mélange de soufre et de limaille de zinc fait suivant la formule ZnS suffisent pour amener un résultat satisfaisant. On obtient une masse à éclat métallique à la surface et susceptible d'un beau poli sous l'action d'un brunissoir en agate. La cassure est terne et montre, au microscope, une texture feuilletée homogène qui paraît cristallisée.

La masse se dissout lentement dans l'acide sulfurique étendu et donne un dégagement continu d'acide sulfhydrique. En chauffant le produit de la compression dans un tube fermé, on détermine la volatilisation d'une certaine quantité de soufre. Tout le soufre n'était donc pas entré en combinaison avec la quantité de zinc employée; il en est de la formation du sulfure de zinc comme de la formation du sulfure de magnésium.

J'ai essayé ensuite de produire un polysulfure de zinc en comprimant du zinc en poudre avec un grand excès de soufre. Il se forme une masse grise, très dure, prenant l'éclat métallique sous le brunissoir.

Chauffée dans un tube fermé pour volatiliser le soufre encore libre, la masse déflagre fortement et il demeure un résidu blanc de sulfure de zinc, tandis que du soufre devient libre.

Pulvérisée et épuisée par du sulfure de carbone pour enlever le

soufre resté libre, la masse donne un peu de poudre grise de zinc libre et une poudre blanche de sulfure de zinc. L'acide sulfurique étendu dissout le mélange de ces poudres avec dégagement de H^2 et de H^2S et résidu d'une notable quantité de soufre. Ce fait tendrait à prouver qu'il s'est formé un polysulfure de zinc.

La formation de sulfure de zinc me paraît bien montrer le rôle que la pression joue dans la production du phénomène chimique, car on sait que le zinc et le soufre ne se combinent pas directement, sous la pression ordinaire, même à la température du rouge. On ne peut donc pas supposer que l'origine du sulfure de zinc se trouve dans une élévation préalable de la température sous l'action de la pression.

3° Formation du sulfure de fer.

Il s'agissait de vérifier la formation, par la pression, du sulfure ferreux FeS et du bisulfure de fer FeS^2 .

En comprimant, sous 6,500 atmosphères, du soufre et du fer réduit par l'hydrogène, mélangés dans les proportions voulues par la formule FeS^2 , on obtient, après une première compression déjà, un bloc très dur d'apparence homogène. La lime l'entame difficilement, il est noir grisâtre et le brunissoir lui donne un éclat métallique. Après quatre pulvérisations suivies de compressions sous 6,500 atmosphères, on obtient une masse dans laquelle un examen au microscope ne permet plus de déceler du soufre libre.

L'acide sulfurique étendu donne lieu, avec facilité, à un dégagement d'acide sulfhydrique, mais il ne dissout cependant pas intégralement le sulfure; il reste une partie insoluble dans l'acide. En faisant bouillir le liquide, la réaction recommence faiblement, puis il demeure une poudre d'un noir un peu jaunâtre. Après lavage et dessiccation, il a été facile de découvrir à l'aide du microscope, à côté de cette poudre noire, un peu de soufre libre. Ce corps noir est probablement un polysulfure de fer.

Si, à la vérité, les caractères physiques de la pyrite cristallisée lui font défaut, on doit reconnaître qu'il se comporte cependant comme un polysulfure vis-à-vis des acides.

Voici d'ailleurs encore un fait qui prouve à l'évidence que le soufre et le fer se sont réellement combinés à l'aide de la pression et ne sont pas restés à l'état de mélange intime.

On sait que si l'on chauffe, dans un tube en verre fermé par un

bout, un mélange intime de soufre et de fer en poudre, la combinaison de ces corps se fait avec dégagement de chaleur et de lumière; eh bien, en chauffant, de la même manière, le produit de la compression dont on s'occupe, on n'observe pas le moindre phénomène lumineux. Quand la température est assez élevée, le corps entre tranquillement en fusion. Cette observation prouve que la chaleur potentielle du mélange de fer et de soufre s'est réalisée pendant l'acte de la compression, c'est-à-dire que la combinaison chimique s'est accomplie. Il est à remarquer également qu'après chaque compression la température du bloc n'est cependant pas sensiblement élevée. L'explication de ce fait a été donnée plus haut, je n'y reviendrai plus.

4° Sulfure de cadmium.

Ce sulfure se produit très facilement. Après trois compressions d'un mélange de soufre et de cadmium en proportion atomique, on obtient une masse homogène, terne, d'un gris jaunâtre. La poudre que donne cette masse est privée de toute parcelle métallique visible, elle est jaune, mais d'une couleur moins pure que celle du sulfure de cadmium précipité. L'acide chlorhydrique concentré et chaud dissout ce corps avec dégagement d'acide sulfhydrique, et laisse un petit résidu de soufre. Il est donc établi que la combinaison du soufre et du cadmium s'est opérée en réalité, mais non d'une manière intégrale. La quantité de soufre libre devait correspondre à une quantité équivalente de cadmium libre; son invisibilité doit être attribuée à sa division extrême ainsi qu'à sa dispersion dans le sulfure de cadmium jaune produit. La présence du cadmium libre donne, d'autre part, la raison du ton grisâtre que présentait le sulfure formé.

5° Sulfure d'aluminium.

Le soufre et l'aluminium en poudre ont été mélangés dans les proportions voulues par la formule Al^2S^3 .

Le résultat est très incomplet. Après cinq compressions et pulvérisations successives, on obtient une masse d'un gris blanc à éclat métallique et présentant, dans l'air humide, une odeur de polysulfure d'hydrogène. Au microscope, on voit encore de l'aluminium et du soufre libres en quantité prédominante. En réduisant la masse obtenue en limaille et en traitant celle-ci par de l'eau, on n'obtient

que très peu d'acide sulfhydrique, mais si on l'arrose d'acide chlorhydrique étendu, on obtient un dégagement d'acide sulfhydrique abondant. Il est à noter que le gaz qui se dégage a également l'odeur des polysulfures d'hydrogène. Il résulte de là que l'aluminium et le soufre se combinent sous pression pour former un sulfure et probablement aussi un polysulfure.

J'ai comprimé ensuite des mélanges de soufre et de quelques métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus.

6° Sulfure de bismuth.

Le bismuth et le soufre se combinent sous pression avec une très grande facilité. Après deux compressions sous 6,500 atmosphères, il se forme une masse noire homogène que la lime entame très aisément. Le brunissoir lui donne facilement un bel éclat métallique.

7° Sulfure de plomb.

Le plomb et le soufre se combinent plus facilement encore, sous pression, que le bismuth et le soufre. En employant de la limaille grossière de plomb et du soufre, il suffit de trois compressions et pulvérisations successives pour obtenir la combinaison complète du plomb et du soufre. Le produit a un aspect graphitoïde à éclat métallique gris, mais plus foncé cependant que celui de la galène naturelle. La cassure se montre lamellaire au microscope. Chauffé dans un tube fermé, le produit ne laisse se volatiliser que des traces de soufre. Ceci montre que la combinaison des deux corps a été presque intégrale.

8° Sulfure d'argent.

L'argent et le soufre se combinent lentement sous l'action de la pression. L'argent n'est combiné aussi intégralement que possible au soufre qu'après six à huit compressions sous 6,500 atmosphères et pulvérisations successives. On obtient alors une masse noire terne, mais qui prend un beau poli métallique sous le brunissoir d'agate. La cassure est lamellaire vue au microscope.

9° Sulfure de cuivre.

Le cuivre et le soufre en poudre se combinent facilement par la pression. Il suffit de trois compressions à 6,500 atmosphères pour

que la réaction soit achevée. On obtient un bloc noir très dur que la lime entame difficilement et qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Au microscope, la cassure à un aspect lamellaire. Chauffé, le produit de la compression ne donne lieu à aucun phénomène calorifique ni lumineux; ceci prouve que la combinaison du cuivre et du soufre a lieu pendant l'acte de la compression.

Enfin, j'ai comprimé un mélange de soufre et de métalloïdes ou de métaux fonctionnant comme tels dans certaines combinaisons.

10° Sulfure d'étain.

Le mélange a été fait suivant la formule SnS_2 . Après une première compression sous 6,500 atmosphères, le résultat est déjà satisfaisant. Le bloc obtenu donne une limaille fine jaune grisâtre qui, comprimée de nouveau, fournit une masse à éclat métallique à la surface, mais terne dans la cassure. Elle est lentement soluble à froid dans une solution de sulfure de sodium, mais à chaud elle se dissout rapidement. Il reste une très petite quantité d'une poudre noire: c'est de l'étain échappé à la réaction.

On voit qu'en comprimant de l'étain et du soufre, il se forme facilement du bisulfure d'étain ou anhydride thiostannique.

11° Sulfure d'antimoine.

L'antimoine se combine presque aussi facilement au soufre sous une pression de 6,500 atmosphères que l'étain. Les corps ont été mélangés dans le rapport voulu par la formule Sb_2S_3 , et après deux compressions on obtient un bloc gris-noir, rappelant la couleur de la stibine et doué comme elle d'un éclat métallique.

La poudre de ce produit se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique chaud avec dégagement d'acide sulfhydrique, réaction qui témoigne de la combinaison du soufre et de l'antimoine.

12° Soufre et phosphore rouge; soufre et carbone.

La disposition de mon compresseur ne me permettant pas l'emploi du phosphore blanc pour la vérification présente, je me suis borné à faire usage de phosphore rouge. Le résultat a été complètement nul; il se forme à la vérité un bloc dur, comme si le soufre et le phosphore s'étaient soudés, mais la masse est sans action aucune sur l'eau, même à la température de l'ébullition de l'eau, ce qui

prouve que la combinaison chimique n'a pas eu lieu. En pulvérisant la masse obtenue et la comprimant de nouveau plusieurs fois de suite, le résultat reste invariablement négatif.

Le carbone se comporte comme le phosphore rouge, en ce sens qu'il ne donne lieu à aucun phénomène chimique quand on le comprime avec le soufre. J'ai employé le noir de fumée lavé complètement à l'alcool pour enlever les résines et les matières grasses qui l'accompagnent toujours et après l'avoir mélangé aussi intimement que possible avec de la fleur de soufre, la compression n'a pu déterminer la formation de la moindre trace de sulfure de carbone.

Conséquences à tirer de ces faits.

Les résultats négatifs précédents paraissent avoir un intérêt particulier. En effet, il est établi que le phosphore rouge a un poids spécifique plus grand que le phosphore blanc: le poids du premier étant 1.96, tandis que celui du second est 1.82. Mes recherches précédentes (*) ont montré que si l'on comprime suffisamment un corps pouvant affecter plusieurs états allotropiques, il prend, sous pression, l'état correspondant à sa plus grande densité. Il est, par conséquent, impossible que le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc par la compression. Mais on sait, d'autre part, qu'on peut mélanger impunément du soufre et du phosphore rouge, à la température ordinaire, sans que la combinaison s'ensuive; pour la produire, il faut élever la température jusque vers 260°, point de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc. La réaction a lieu alors et elle est très vive à cause de la transformation continue, par la chaleur produite, du phosphore rouge au phosphore blanc. Il est donc établi d'une manière aussi complète qu'il est possible de le faire, que le phosphore rouge doit d'abord changer d'état allotropique avant d'entrer en combinaison avec le soufre. La pression s'opposant à ce changement rend aussi l'acte de la combinaison impossible.

Comme la combinaison des métaux avec le soufre commence déjà à la température ordinaire, quand la pression est assez élevée, on doit en conclure que le phosphore rouge qui n'entre pas en combi-

(*) *Bulletins de l'Académie*, t. XLIX, n° 5, p. 323, 1880.

raison avec le soufre à la température ordinaire, quelle que soit la pression, ne peut pas leur être comparé; il nous apparaît comme un corps qui a perdu ses facultés chimiques.

Ainsi la combinaison d'un élément avec lui-même, c'est-à-dire la polymérisation d'un corps, a réellement pour effet d'éteindre son énergie, de le rendre inapte à remplir certaines fonctions. La chimie du phosphore rouge, plus simple que celle du blanc, peut être considérée comme la chimie d'un corps amorti. Le phosphore qui se trouve combiné au soufre dans les sulfures de phosphore comme celui qui fait partie de combinaisons d'autre nature n'est certainement pas du phosphore sous l'état de phosphore rouge; il est même possible, sinon probable, qu'il n'ait rien non plus du phosphore blanc et qu'il soit une substance encore inconnue en tant que substance isolée, c'est-à-dire simple.

On arrive à une conclusion semblable et plus complète encore pour la nature du carbone.

On connaît trois états allotropiques du carbone: le diamant, le graphite et le carbone amorphe. Sous ces trois états, le carbone est presque dépourvu d'affinités chimiques à la température ordinaire. Aucun corps n'entre directement en réaction avec lui, aucun liquide ne le dissout. Le plus réfractaire de ces trois carbones est le diamant, et le carbone amorphe l'est le moins, c'est lui qui brûle le plus facilement dans l'oxygène. Cependant une pression de 6,500 atmosphères est insuffisante à réveiller chez ce dernier son affinité chimique, il se comporte comme le phosphore rouge vis-à-vis du soufre.

On sait que l'affinité du carbone pour l'oxygène commence à devenir sensible à une température voisine du rouge, tout comme l'affinité du phosphore rouge pour l'oxygène ne se révèle qu'à une température relativement élevée. Ne serait-ce pas à dire que, pour entrer en combinaison avec un autre corps, le carbone, comme le phosphore rouge, doit au préalable changer son état-allotropique? Voici une considération qui porte à le croire. La chaleur spécifique du carbone amorphe, et à fortiori celle du graphite et du diamant, font exception à la loi de Dulong et Petit; elles sont trop faibles de plus de la moitié. Elles seraient normales cependant si le poids atomique du carbone était plus fort qu'il n'est réellement, en d'autres termes, si le carbone libre était un état polymère du carbone combiné. Or, Rose a reconnu qu'à une température de

500° environ, la chaleur spécifique du carbone suivait la loi de Dulong et Petit. Le carbone subirait donc, à cette température, un commencement de dépolymérisation. Le fait est qu'à la température indiquée, il brûle avec facilité dans l'oxygène; ses affinités chimiques ont reparu. Ces faits n'indiquent-ils pas un parallélisme complet entre l'histoire chimique du phosphore et celle du carbone?

Le carbone cristallisé ou même le carbone libre amorphe sont sans activité chimique à la température ordinaire, en d'autres termes, ils ne sont pas justiciables de la chimie sous cet état; mais quand, par suite d'une élévation de la température, ils prennent un autre état, ils se transforment en un carbone nouveau, constituant vraiment un quatrième état allotropique et doué alors d'une prodigieuse capacité de combinaison. Cette légion de corps que l'étude des dérivés du carbone nous a fait connaître est un témoignage surprenant de la diversité infinie de combinaisons que le nouveau carbone peut former.

Si ces conclusions sont fondées, on peut faire un pas de plus encore, et se demander si le carbone qui entre dans la composition, non plus des corps organiques, mais bien des corps organisés, ne serait pas un carbone d'un autre état allotropique encore. Celui-ci pourrait être caractérisé par l'apparition de propriétés ou de formes de combinaisons nouvelles qui trouveraient leur expression dans les phénomènes vitaux.

En d'autres termes, un dérivé du carbone, pour faire partie d'un corps organisé, devrait au préalable subir, dans ses atomes, une transformation semblable à celle qui permet au carbone amorphe d'entrer dans la composition des corps organiques. Dans cet ordre d'idées, la chimie organique ne serait qu'une première forme amortie du carbone de la chimie biologique, comme le carbone élémentaire ne serait que le cadavre de la chimie organique.

Les considérations précédentes, bien que découlant de certains faits, sont cependant d'ordre spéculatif. Je dois à la vérité de reconnaître que mon ami M. Delbœuf, développant un jour devant moi sa théorie sur la fixation de la force, m'a énoncé la même idée à laquelle je suis revenu à la suite de mes expériences.