

Recherches sur quelques nouveaux sels basiques de mercure et sur un cas d'isomérisie du sulfure de mercure.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e sér., t. XLVII, n^o 5, mai 1879.)

On sait que l'acide tétrathionique versé dans une solution de nitrate mercurieux dans l'eau engendre, avec ce dernier, un corps jaune, insoluble dans l'eau, et se présentant sous forme de flocons amorphes.

Ce fait fut signalé, pour la première fois, par Wackenröder (*); il fut vérifié depuis par tous les chimistes qui eurent l'occasion d'étudier les propriétés de l'acide tétrathionique, mais, chose curieuse à constater l'analyse de ce corps ne fut pas faite : aussi ne sut-on jamais à quelle espèce chimique il appartenait. Je me suis efforcé de combler cette lacune et j'ai reconnu que ce corps jaune était un *sulfate trithio-basique de mercure* qui n'avait pas encore été décrit.

Je n'avais pas l'intention, d'abord, de faire connaître ce résultat, car il me paraissait que l'existence d'un sel basique nouveau de mercure était loin de présenter un intérêt suffisant, mais les propriétés chimiques inattendues dont jouit le corps dont il est question m'ont déterminé à agir autrement ; j'ajouterai, de plus, que j'ai pu former aussi quelques corps nouveaux, analogues au premier, de manière à compléter assez la liste des sulfates basiques de mercure pour émettre un projet de classification de ces corps.

Je diviserai cette note en trois paragraphes : le premier comprendra la formation et l'analyse du corps qui a été le point de départ de ce petit travail ; le deuxième, l'étude de ses propriétés et la génération des corps analogues ; enfin, le troisième sera réservé à la classification des sulfates basiques de mercure.

(*) *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XX, p. 157.

§ 1. — FORMATION ET ANALYSES DU SULFATE TRITHIOBASIQUE DE MERCURE.

Lorsqu'on verse une solution de nitrate mercureux dans de l'acide tétrathionique étendu d'eau, il se forme un précipité abondant, floconneux, se déposant facilement et présentant tout à fait la couleur jaune du sulfure de cadmium. Si l'on agit inversement, c'est-à-dire si l'on verse de l'acide tétrathionique dans le nitrate mercureux, le corps jaune se forme encore, mais il est d'une couleur plus claire; en outre, il reste longtemps suspendu dans l'eau; il bouche le filtre sur lequel on le dépose et est d'apparence gélatineuse. Il est très difficile de le débarrasser, par un lavage, du nitrate mercureux qui le souille; au contraire, celui qui est obtenu lorsque l'acide tétrathionique reste en excès est très facile à laver et présente une grande stabilité dans les conditions physiques ordinaires: on peut même le chauffer pendant plusieurs heures à 120°-150° sans qu'il manifeste la moindre décomposition. En raison de ces faits je n'ai examiné que le corps qui prend naissance dans un excès d'acide tétrathionique.

J'ai déterminé d'abord, par l'analyse volumétrique, le nombre relatif des molécules d'acide tétrathionique et de nitrate mercureux qui entrent en réaction. Le point d'arrêt, dans cette analyse, étant assez délicat à saisir puisque le précipité ne se rassemble bien qu'à condition que l'acide tétrathionique reste en excès, j'ai fait douze déterminations successives et le résultat moyen a montré qu'une molécule d'acide tétrathionique réagit exactement avec une molécule de nitrate mercureux.

La liqueur acide séparée par filtration du dépôt était une solution d'acide sulfurique, d'acide nitrique et peut-être d'acide nitreux, mais ne renfermait pas trace d'un acide autre que ceux que je viens de citer.

Le corps jaune, lavé sur un filtre et séché, a été ensuite analysé; voici les résultats en centièmes des dosages du soufre et du mercure qu'il renferme:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne.
S . . .	17.53	16.11	16.26	16.88	16.91	16.67	16.72
Hg . . .	»	»	80.10	80.17	80.15	80.80	80.30
O . . .	»	»	»	»	»	»	2.98

par différence.

Ces nombres conduisent à la formule brute $Hg^4S^5O^4$, car celle-ci donne la composition centésimale suivante:

Hg	80.94
S	16.13
O	3.23

Cette formule ne représente aucune espèce chimique, mais il est aisé de reconnaître que le corps soumis à l'analyse renferme du soufre libre et qu'on n'a affaire qu'à un mélange et non à une combinaison: en effet, chauffé à 120° environ, pendant quelques heures et lavé au sulfure de carbone pur, il abandonne des quantités notables de soufre. L'analyse du produit lavé conduit aux résultats suivants:

	I.	II.	III.	Moyenne.
S	13.10	13.36	»	13.23
Hg	81.49	79.83	80.76	80.69
O	»	»	6.52	6.52

(L'oxygène a été dosé en appliquant une des propriétés de ce corps que je ferai connaître plus tard.)

Les nombres que renferme ce dernier tableau conduisent à la formule $Hg SO$, où

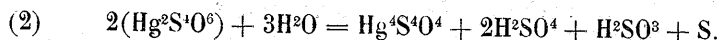
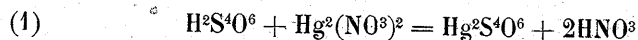
	80.65%
S	12.98
O	6.45
	100.00

On peut écrire $Hg^4S^4O^4$ pour comparer cette formule à la précédente.

Ainsi il résulte de ces deux séries d'analyses que le corps jaune qui prend naissance par la réaction de l'acide tétrathionique et du nitrate mercureux est un mélange composé d'un atome de soufre et d'une molécule d'un corps répondant à la formule $Hg^4S^4O^4$.

Avant de passer à l'examen des fonctions chimiques de ce corps, dont la connaissance est nécessaire pour le représenter par une formule rationnelle, je ferai remarquer que les faits acquis jusque

maintenant sont reproduits par les deux équations chimiques suivantes :



L'acide sulfureux, mentionné dans le second nombre de la dernière équation, se change en acide sulfurique en présence de l'acide nitrique; c'est pourquoi on ne le retrouve pas parmi les produits de la réaction.

En résumé, le tétrathionate mercurieux qui prend naissance par la réaction du nitrate mercurieux et de l'acide tétrathionique se décompose instantanément, au sein de l'eau, pour former un corps jaune, $\text{Hg}_4\text{S}^4\text{O}^4$, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et mettre du soufre en liberté.

Pour m'assurer si la présence de l'acide nitrique n'était pour rien dans cette décomposition, j'ai traité successivement du chlorure mercurieux et du sulfate mercurieux par l'acide tétrathionique et j'ai obtenu chaque fois le même corps jaune. Seulement, comme le chlorure mercurieux et le sulfate ne sont pas solubles dans l'eau, la réaction est plus lente; c'est surtout le cas pour le chlorure mercurieux, qui demande plusieurs heures de contact avec l'acide tétrathionique pour achever la réaction. Ces faits démontrent bien que c'est dans le tétrathionate mercurieux seul que se trouve la raison de la décomposition de sa molécule.

§ 2. — PROPRIÉTÉS DU SULFATE TRITHIOBASIQUE DE MERCURE ET GÉNÉRATION DE CORPS ANALOGUES.

a) *Propriétés physiques.* Ce corps est d'un jaune pur, ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le dire; il est insoluble dans l'eau.

Chauffé seul jusqu'à 120°, il résiste, mais quand il renferme, ne fût-ce qu'une trace d'acide tétrathionique, il se décompose en sulfure noir de mercure; cette altération commence déjà à 50°. Chauffé plus fort, il noircit et se volatilise sans résidu en émettant des fumées blanches.

Il est absolument inaltérable à la lumière quand il est bien pur, mais il suffit qu'il se trouve en contact avec une très faible quantité

d'acide tétrathionique pour se changer lentement en sulfure noir de mercure et en sulfate mercurique. Wackenröder et, après lui, Kessler avaient cru que ce corps était sensible à la lumière, mais il est certain, d'après ce que j'ai pu constater, qu'il n'en est rien : ces chimistes ont eu très-probablement entre les mains une substance non dépouillée d'acide tétrathionique.

La densité de ce corps, déterminée en employant un échantillon du corps en suspension dans l'eau, et qui représente, par conséquent, celle du précipité dans l'état où il se trouve quand il se forme, a été trouvée égale à 6.4159 à 20°. La densité du sulfure noir de mercure, prise également en opérant sur un échantillon suspendu dans l'eau, a été de 7.5545 à la même température.

Il résulte de là que le volume moléculaire du sulfate trithiobasique, c'est-à-dire le nombre qu'on obtient en divisant son poids moléculaire par le poids spécifique, est 154.6 : le volume moléculaire du sulfure de mercure est 30.71. Or si, pour rendre ces nombres comparables entre eux, on multiplie la molécule HgS par 4, puisqu'il y a 4 atomes de mercure et de soufre dans $\text{Hg}_4\text{S}^4\text{O}^4$, on obtient pour le volume moléculaire de 4 HgS : 122.8; la différence entre 154.6 et 122.8 est 31.8. D'un autre côté, la différence entre les poids moléculaires du sulfate trithiobasique et du sulfure de mercure quadruplé est

$$\text{Hg}_4\text{S}^4\text{O}^4 - 4(\text{HgS})$$

$$992 - 926 = 66;$$

ainsi la différence entre les poids moléculaires de ces corps est double de la différence des volumes moléculaires. Cette relation, que je signale à cause de sa simplicité, pourrait bien être plus qu'une coïncidence; cependant je n'ai pu en découvrir la raison.

Enfin j'ai déterminé la chaleur que dégage le sulfate trithiobasique quand il devient sulfure de mercure par l'action du sulfure de sodium, en vue de la comparer à la chaleur qui se produit, dans les mêmes circonstances, au moyen du sulfate normal de mercure.

Pour simplifier les déterminations, j'ai agi dans les deux cas sur un poids égal de matière; le calorimètre renfermait la même quantité d'eau, et enfin j'ai fait usage d'un volume égal d'une solution de sulfure de sodium. Les choses étant telles, il devient inutile d'exprimer en calories les quantités de chaleur dégagées; on peut se servir, pour la

comparaison à faire, des nombres exprimant l'augmentation de température du calorimètre, car il est proportionnel à celui des calories dégagées. L'opération, tout en devenant plus simple, n'en est que plus exacte.

Voici les résultats obtenus :

- 1^{er}898 de sulfate trithiobasique de mercure, traités par du sulfure de sodium, ont fait monter la température du calorimètre de 8°20; d'autre part,
- 1^{er}898 de sulfate de mercure, traités de même, ont fait monter la température du calorimètre de 11°90.

Or, si l'on admettait, par simple hypothèse, que le sulfate trithio- basique, répondant à la formule $Hg^4S^4O^4$, soit un composé de trois molécules de sulfure de mercure et d'une de sulfate de mercure, comme le montre la formule $(Hg S)^3 Hg SO^4$, le poids de matière employé (1^{er}898) renfermerait 0^{er}566 de sulfate qui seul pourrait agir avec le sulfure de sodium pour donner du sulfure de mercure. La température du calorimètre aurait dû s'élever de 3°55, comme il est facile de s'en assurer, et non de 8°20. Ainsi le corps répondant à la formule brute $Hg^4S^4O^4$ ne représente certainement pas un mélange de trois molécules de sulfure de mercure et d'une de sulfate. On aurait peine à entrevoir, dans ce cas, pour quelle raison il dégage plus du double de la chaleur que fournirait un tel mélange s'il était traité par du sulfure de sodium.

Je reviendrai, plus loin, sur les conclusions à tirer de ce fait.

b) *Propriétés chimiques.* Le sulfate trithiobasique est facilement soluble dans l'eau régale ou dans une solution de brome dans l'acide chlorhydrique. Il résiste à l'action de tous les acides, excepté de l'acide tétrathionique concentré, qui le dissout en partie, et de l'acide nitrique moyennement concentré. Ce dernier le transforme en un corps blanc lorsqu'on le chauffe pendant quelques heures à une température comprise entre 95° et 100°.

Ce corps blanc, ainsi obtenu, a été analysé; il renferme sur 100 parties :

S.	44.43
Hg.	70.80
O.	18.07 (par différence).

100.00

Ces nombres conduisent à la formule $HgS. (Hg SO^4)^3$; en effet, on trouve que la composition centésimale de ce corps serait :

S.	44.43
Hg.	71.43
O.	17.43

Ce corps non encore obtenu, à ma connaissance du moins, serait donc un trisulfate monothiobasique de mercure et représente l'un des analogues du sulfate trithiobasique dont j'ai annoncé l'existence dès le début de cette note.

Le trisulfate monothiobasique est insoluble dans les acides, excepté dans l'eau régale, et jaunit, puis noircit, quand on le traite par une solution de soude caustique; il ressemble donc beaucoup au sulfate dithiobasique de mercure obtenu par H. Rose.

Mais retournons au sulfate trithiobasique de mercure. Ce sulfate, qui est très stable au sein des acides, est décomposé par les alcalis et plus généralement par tous les corps présentant une réaction alcaline, tels que les carbonates et même les iodures. Il est alors changé en sulfure noir de mercure avec d'autant plus de facilité que la température est plus élevée. L'hydrogène sulfuré agit de même.

Bouilli avec une solution de nitrate de baryum, il se change en sulfure de mercure et forme du sulfate de baryum; c'est en dosant ce dernier que j'ai déterminé la quantité d'oxygène que renferme le sulfate trithiobasique (voir § 1^{er}). Cette réaction justifie bien la formule $(HgS)^3HgSO^4$ que j'ai déduite de l'analyse.

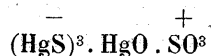
Les propriétés que je viens de faire connaître n'ont rien de bien remarquable; il n'en est pas de même des suivantes.

Lorsqu'on traite le sulfate trithiobasique de mercure par l'eau bouillante, pendant quelque temps, il fonce un peu en couleur, mais reste cependant jaune; le liquide filtré, après refroidissement, a une réaction fortement acide; *il est absolument exempt de mercure*, comme je l'ai constaté par les réactifs les plus sensibles, mais renferme une grande quantité d'*acide sulfurique*. Le produit épuisé par l'eau bouillante a été analysé et répond à la formule $(HgS)^3HgO$; c'est un autre analogue du corps qui fait l'objet de cette étude.

Il résulte de là que l'eau bouillante ne dissout pas le sulfate de mercure dont on pourrait admettre l'existence dans la molécule de

sulfate trithiobasique, mais elle décompose, au contraire, ce sulfate, puisqu'elle en sépare l'oxyde. L'eau agit donc comme une base plus énergique que l'oxyde de mercure, puisqu'elle enlève le groupe SO^3 de la molécule $\text{Hg}^4\text{S}^4\text{O}^4$.

En d'autres termes, cette action est semblable à celle qui se produit l'orsqu'on traite le sulfate de mercure normal par une quantité d'eau suffisante; on sait, en effet, que celui-ci se change en sulfate basique $(\text{HgO})^2\text{HgSO}^4$ (turbitin minéral); mais ce qui peut paraître étrange, c'est que dans le cas qui nous occupe, l'acide sulfurique soit enlevé en totalité; on est contraint à admettre que le groupe $(\text{HgS})^3$ exerce plutôt une influence électro-négative dans la molécule sur HgO que le groupe SO^3 lui-même, puisque c'est ce dernier qui se détache le plus facilement; en résumé, on pourrait écrire ce corps comme il suit :



et il serait plutôt un sulfure sulfaté qu'un sulfate sulfuré.

Du reste, ce qui tend à montrer qu'il en est bien ainsi, c'est-à-dire que le groupe $(\text{HgS})^3$ se comporte d'une manière différente de celle qui le caractérise généralement, c'est que le trithio-oxyde de mercure obtenu comme il vient d'être dit, $(\text{HgS})^3\text{HgO}$, traité par de l'acide chlorhydrique, noircit et donne lieu à un *dégagement abondant d'hydrogène sulfuré*; le liquide tient en suspension du sulfure noir de mercure et en solution du chlorure mercurique.

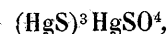
Ainsi, tandis que le sulfure noir de mercure isolé est absolument insoluble dans l'acide chlorhydrique *non concentré*, celui qui se trouve dans $(\text{HgS})^3\text{HgO}$ se dissout, au contraire, à la manière du sulfure de fer ou du sulfure de zinc. Il n'est pas à dire que cette propriété que je signale rende compte de la précédente, mais il est incontestable qu'elle la complète. Il devient de plus intéressant de rappeler maintenant que le changement du corps $\text{Hg}^4\text{S}^4\text{O}^4$ en 4HgS par le sulfure de sodium a donné naissance à 2,5 fois plus de chaleur qu'il n'en eût fallu si ce corps renfermait le soufre combiné au mercure dans l'état où il se trouve dans le sulfure de mercure. On se convainc à présent que dans le sulfate trithiobasique de mercure, l'union du soufre au mercure est moins complète que dans le sulfure de mercure, et il ne paraît pas étrange que l'acide chlorhydrique dissolve le groupe $(\text{HgS})^3$

en dégageant de l'hydrogène sulfuré. J'ajouterai, pour terminer, que l'acide chlorhydrique jouit seul de la propriété de dissoudre ce sulfure de mercure avec dégagement de H^2S ; ainsi l'acide sulfurique étendu et bouillant ne fait pas changer l'aspect du corps $(\text{HgS})^3\text{HgO}$.

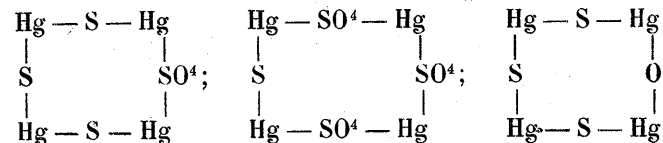
Je crois que de l'ensemble de ces propriétés on peut conclure que dans les sels thiobasiques de mercure que je viens de faire connaître, le sulfure de mercure, ou mieux le groupe $(\text{HgS})^3$, est isomère du sulfure de mercure noir et qu'il fonctionne vis-à-vis du groupe HgO comme un groupe électro-négatif plus énergique que le groupe SO^3 lui-même.

Pour distinguer ce groupe du sulfure de mercure, on peut représenter les corps mentionnés par une formule différente de celles que l'on emploie généralement et qui expriment que les sels thiobasiques renferment du *sulfure de mercure*.

Au lieu d'écrire



il conviendrait peut-être d'écrire :



Il est bien entendu que ces formules ne sont qu'un tracé conventionnel devant rappeler que ces corps ne renferment pas du sulfure de mercure à proprement parler et qu'elles n'ont aucune autre prétention.

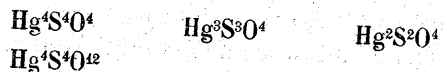
§ 5. — CLASSIFICATION DES SULFATES BASIQUES DU MERCURE.

Les sulfates basiques du mercure sont assez nombreux aujourd'hui, et l'on ne peut en aucune façon prétendre que l'on ait déjà réalisé toutes les combinaisons possibles de ce genre; il est, au contraire, probable que leur nombre grandira avec le temps. Il n'est pas inutile, par conséquent, de pouvoir se représenter ces corps d'une manière schématique en vue de les embrasser dans une idée d'ensemble

permettant non seulement de graver facilement dans la mémoire les corps connus, mais indiquant en outre, autant que possible, ceux dont l'existence est probable.

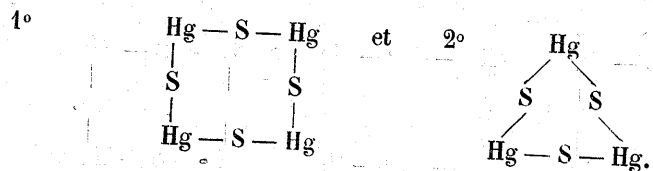
Je passerai d'abord en revue les sulfates thiobasiques de mercure en commençant par celui qui fait l'objet de cette note, puis j'arriverai aux autres corps du même genre.

Les sulfates thiobasiques de mercure connus, en y comprenant ceux que je signale comme nouveaux, renferment quatre, trois ou deux atomes de mercure dans la molécule et répondent aux formules brutes :



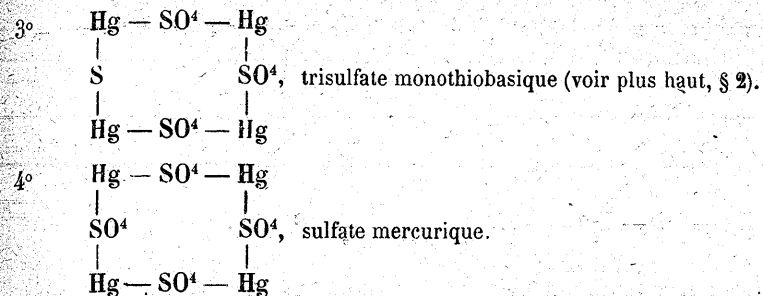
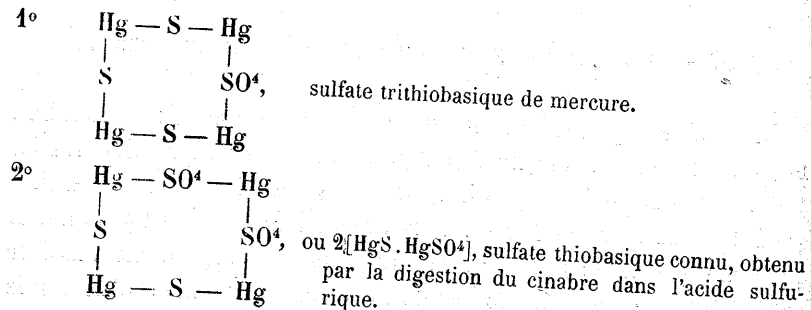
on ne connaît pas, jusqu'aujourd'hui, de sulfates renfermant plus de quatre atomes de mercure dans la molécule.

On peut les concevoir comme dérivant de deux groupes différents de sulfures, correspondant peut-être au sulfure noir de mercure et au sulfure rouge :

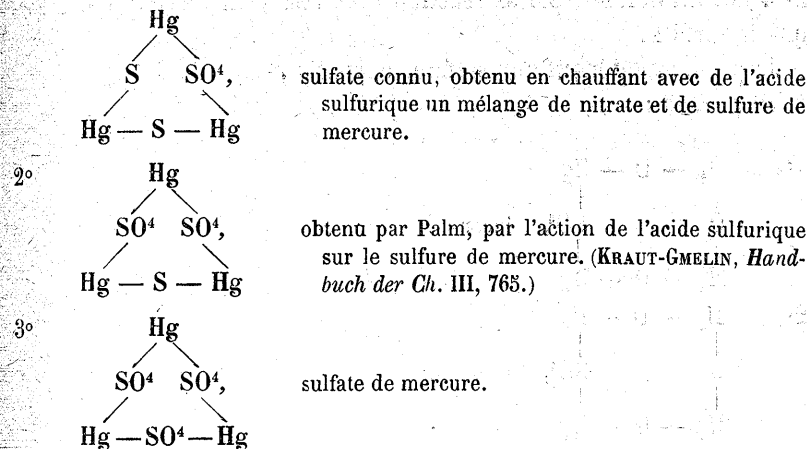


Le premier de ces groupes serait un sulfure de mercure provenant de la polymérisation de quatre molécules HgS.

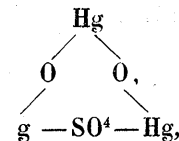
Si l'on admet maintenant que les quatre atomes de soufre soient oxydés successivement, de manière à donner naissance à des groupes (SO⁴), on arrive aux formules suivantes :



Du second groupe dériveraient de même

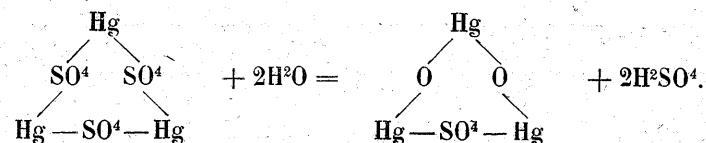


Il peut paraître étrange à première vue que cette formule, qui est différente de la précédente (n° 4), puisse représenter le sulfate de mercure; cependant, si l'on y regarde de près, on est porté, au contraire, à la considérer comme exacte : en effet, on sait que le sulfate de mercure, traité par une quantité suffisante d'eau, se change en un sulfate basique (turbith minéral), répondant à la formule (HgO)²HgSO⁴, où



c'est-à-dire que le groupe (Hg)³, se trouve engendré; or, la formule

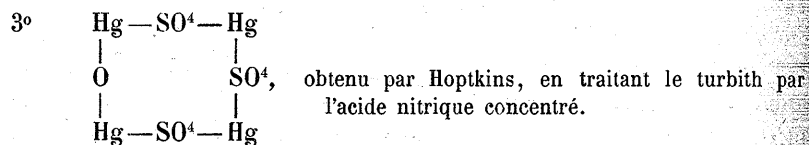
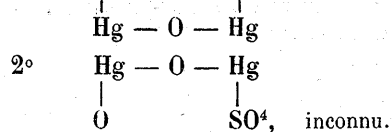
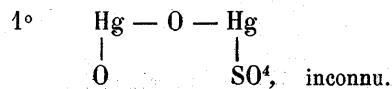
que je propose a précisément pour objet de rendre sensibles ces transformations; ainsi,



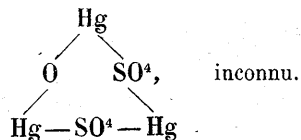
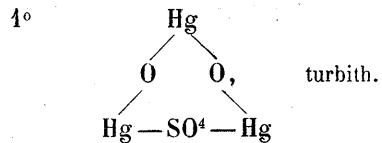
D'un autre côté, on peut se demander s'il n'existe peut-être pas deux sulfates de mercure, comme il existe deux oxydes, deux sulfures, deux iodures, etc.; c'est un fait à vérifier. Le sulfate de la formule n° 4 devrait donner, par sa réaction avec l'eau, un sel basique autre que le turbith.

Je passe maintenant aux sulfates oxybasiques.

1^{er} groupe :

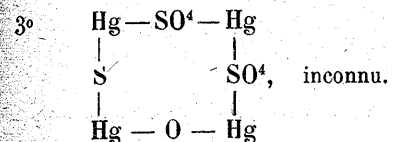
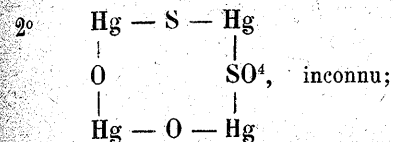
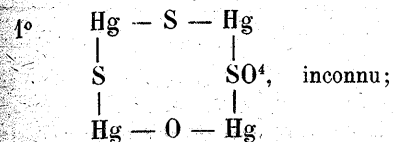


2^e groupe :

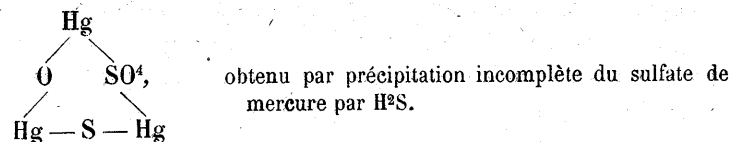


Sulfates oxythiobasiques :

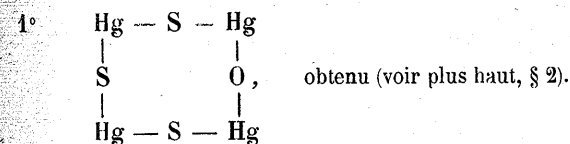
1^{er} groupe :



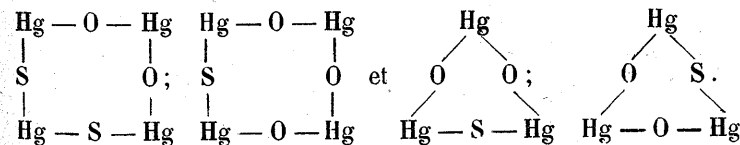
2^e groupe :



On conçoit de même l'existence d'oxysulfures de mercure :

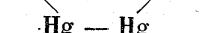
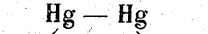
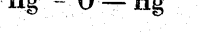
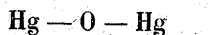


Les autres sont inconnus :



Le même schème peut servir pour le cas où l'on aurait affaire à des sels mercureux ; il suffit d'enlever un atome de O ou de S, selon le cas, et de supposer, comme on le fait d'ailleurs, deux atomes de mercure unis entre eux :

Ainsi,



obtenu du nitrate correspondant par le sulfate de sodium. (Books, *Pogg.* t. LXVI, p. 63.)

sulfate mercureux, etc.

On conçoit facilement, d'après cela, des sulfates mercuroso-mercuriques dont il n'existe encore aucun représentant.

Il est à peine nécessaire de rappeler que la base de cette classification est tout empirique et qu'elle est destinée à faire défaut dès que des faits nouveaux montreront qu'il existe des sulfates renfermant plus de quatre atomes de mercure dans la molécule, comme la chose existe, du reste, chez les oxychlorures. Toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, elle peut rendre des services.

Il n'est pas difficile d'étendre cette classification aux autres sels basiques du mercure ; on reconnaîtra facilement alors, par l'inspection du tableau très long qui en résulte et que je ne reproduis pas à cause de ce fait, qu'à côté du nombre considérable de sels réalisés, il s'en trouve un nombre presque aussi grand non encore préparés.