

TRAVAUX PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ.

Sur la densité et l'état allotropique de certaines variétés de soufre. Remarques sur la détermination de la densité des corps en poudre fine.

par W. SPRING.

(Communiqué à la Rédaction le 12 juin 1907).

Ind. bibl. [546.22].

J'ai constaté, il n'y a pas longtemps⁽¹⁾, que la précipité jaune amorphe, insoluble dans la 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 on l'avait cru, une variété spéciale de soufre, mais bien un *hydrate de soufre*, nettement défini, de formule $S_8.H_2O$, 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 pour l'action du chlorure ferrique sur l'acide sulfhydrique. On sait que ces précipités restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils forment le liquide blanchâtre nommé *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?

(1) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, t. XXIV, p. 253, 1906.

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 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 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 de difficulté.

On a décomposé environ 500 gr. de polysulfure de potassium, en solution étendue, par l'acide chlorhydrique dilué et traité 1200 gr. 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 été alors desséché dans le vide à la température ordinaire. On a recueilli, de la sorte, environ 65 gr. seulement de soufre provenant du sulfure de potassium et 40 gr. de soufre provenant de l'acide sulfhydrique. Nous désignerons le premier par A et le second par B, pour abréger.

Le soufre A était de couleur presque blanche et totalement soluble dans le sulfure de carbone; le soufre B était plus 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
	<hr/>
	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, à fin 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 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 se produire, inévitablement, 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 prendre le poids à la fin, 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 l'air, la poudre de soufre a été, naturellement, bouleversée au point qu'une partie s'est répandue hors du vase, 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 pure privée d'air. En exposant alors 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 fait inattendu, auquel il vient d'être fait allusion.

Lors de la vérification de la pesée, le lendemain, j'ai constaté une forte augmentation du poids du soufre dans l'eau; elle atteignait 0,17 pour cent, comme j'ai pu le calculer par la suite. Le surlendemain, il y avait une nouvelle augmentation de poids, mais plus faible, et ainsi de suite pendant 10 jours; ce n'est qu'à partir du 11^me 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 boullants* » (Triebsand). La condition du « boullant » réside dans une dislocation des masses sablonneuses 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 10 jours, par 6,6181 gr. de soufre extrait de l'acide sulfhydrique.

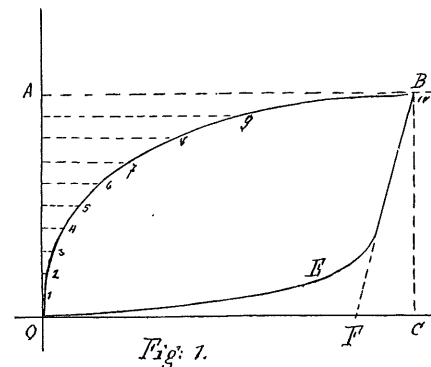
Jours.	Poids du S.	Jours.	Poids du S.
0	6,6181	6	6,6655
1	6,6374	7	6,6679
2	6,6468	8	6,6696
3	6,6535	9	6,6709
4	6,6586	10	6,6718
5	6,6625		

(1) Quelques expériences sur l'imbibition du sable par les liquides, etc. (Bull. de la Soc. Belge de Géologie; t. XVII p. p. 13-33; 1903)

Pour tracer commodément et à grande échelle le *graphique* de ces nombres, on soustraira le poids le plus faible : 6,6181 des 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 ctm., on se trouve dans de bonnes conditions. La courbe ainsi obtenue (voir fig. 1) est escarpée à l'origine, 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 de poids.

On peut reconnaître 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, 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 grande 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 10 parties seulement, d'autant que nos observations se rapportent à dix intervalles d'un jour. Alors, chaque division de OA mesurera 53.7 μm et représentera un poids de 5,37 mg. 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 t .	Augmentations successives de poids.	Durées ou temps t .
1 \times 53,7	8,9	6 \times 53,7	124,6
2 \times 53,7	20,3	7 \times 53,7	169,0
3 \times 53,7	36,2	8 \times 53,7	229,0
4 \times 53,7	59,6	9 \times 53,7	319,0
5 \times 53,7	88,8	10 \times 53,7	500,0

Les unités de durée se calculent en tenant compte du fait que le nombre 500 exprimant 10 jours d'après l'échelle adoptée, l'unité sera la 506^{me} partie de 10 jours.

Si l'on prend, à présent, les différences premières de ces durées et si l'on divise la quantité constante 73.7 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	4,710	1,296
36,2	15,9	3,377	1,333
59,6	23,4	2,295	1,082
88,8	29,2	1,839	0,456
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	90,0	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 des points équidistants de 53.7, on aura une suite de points OEB (voir 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 \times 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 OEB dans la fig. 1; elle se compose de deux parties : d'abord une suite de points à chute rapide, puis une droite inclinée sur l'axe CB. Si l'on prolonge celle-ci, elle coupe les axes en F 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 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 une époque finale 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 résumé, 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 s'insinue entre des particules qui se touchent, l'autre serait la pesanteur qui rapproche les particules et expulse 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 nécessaire pour son écoulement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces faits pour le moment, je me propose d'en poursuivre l'étude spécialement 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 tempé-

rature de l'eau, il s'agissait 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. Voici les documents recueillis :

	Soufre A, (de K_2S_n).	Soufre B, (de H_2S).	Soufre C, insoluble extrait du précédent.
Poids dans l'air.	2,8562	12,9806	0,5878
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°	10°	16°

La densité brute du soufre 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 trouva le nombre 2,0658 qui doit remplacer 2,0575.

A fin 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	1,7852 à 18°;

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

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

Les variétés A et B ont une densité si semblable que l'on peut être porté à regarder ces corps comme identiques; de plus 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 de soufre amorphe dont la densité est connue sont plus légères que 2,0000; elles varient de 1,91 à 1,96 suivant l'origine. On s'exposerait cependant à verser dans l'erreur si l'on concluait trop rapidement à une identité des matières à la suite de l'égalité des densités, car le soufre cristallisé *prismatique* a aussi 1,96 pour densité et pourtant il diffère des variétés amorphes.

Un examen au microscope des variétés A et B n'est pas décisif. Il faut, de toute nécessité, procéder à un examen thermochimique, 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 restant les mêmes. Si cette méthode se trouve parfois en défaut dans la détermination précise de la *chaleur spécifique*, pour mise 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 le cas ici, une conductibilité égale, ou peu s'en faut. Elle a surtout le grand avantage de permettre l'observation de la vitesse d'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 (5,500 gr.) au fond d'un tube en verre à très fines parois. Un thermomètre divisé en cinquièmes de degrés passait par un bouchon fermant le tube de verre, de manière que sa boucle occupait le milieu de la poudre de soufre. Le tube ainsi chargé a été enfoncé, ensuite, dans une étuve ayant exactement la capacité extérieure du tube, et dont la température était maintenue rigoureusement constante par de la vapeur d'acétate d'amyle, bouillant dans un appareil à reflux et traversant une *triple enveloppe* de l'étuve. On réalisait de la sorte une température constante de 127°5 dans l'étuve bien que le point d'ébullition de l'acétate

d'amyle fut à 145°. On notait ensuite, au moyen d'un chronographe accusant le cinquième de la seconde, la durée de l'élévation de la température par intervalles de 5 degrés à partir de la température à laquelle les irrégularités de la *mise en régime* avaient cessé. On a fait quatre ou cinq séries de déterminations pour chaque variété de soufre. Les différences de durées 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 22 secondes sur une durée totale de 1330 secondes, soit donc environ 1,5 %/. La méthode est donc suffisamment précise pour ne pas laisser échapper les différences de capacité calorifique inhérentes aux états allotropiques du soufre.

Durées de l'échauffement en secondes.

Températures.	S rhombique.	S prismat.	S du K ₂ S ₈ ancien.	S du K ₂ S ₈ récent.	S du H ₂ S.	S du S plastique.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
60	—	—	—	—	—	—
65	13,0	13,9	18,0	18,0	16,6	16,6
70	23,5	23,1	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	441,0	—	—	—	250,6
125	1330,0	650,0	—	—	—	—

Le résultat des observations se trouve consigné dans le tableau ci-dessus. On verra que l'on a pris aussi comme élément de compa-

raison la variété de soufre amorphe, 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.

A première vue, les conclusions à tirer de ces nombres 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 comme 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 qu'elles se transforment lentement dans la variété cristalline sans qu'il ne se manifeste nettement aucun point de transition. D'autre part, ces variétés se comportent jusqu'à la température de 95° d'une manière si semblable, qu'ont 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) contient, comme on l'a dit, environ 3 % de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Nous venons d'attribuer de l'instabilité à la variété 4-5; il est nécessaire de vérifier la chose. A cette fin, on a déterminé la durée de chauffe du soufre 4 (soufre A) à l'aide d'un échantillon qui a été conservé à froid, dans l'obscurité, 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 (A-B) 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 (A-B), il tend vers le soufre prismatique.

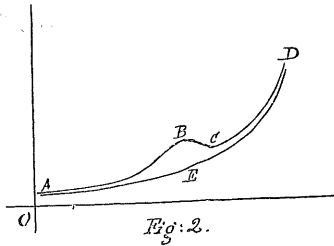
La manière de se comporter de ces diverses variétés de soufre peut être exprimée au moyen d'un graphique dans lequel les durées seraient portées en abscisses et les températures en ordonnées. On obtient, toutefois, un tracé plus frappant si au lieu de considérer les durées telles qu'elles figurent au tableau précédent, on considère les différences premières de ces durées qui se rapportent aux intervalles égaux de température. On dresse facilement le tableau suivant.

Différences premières des durées.

Températures.	S rhombique.	S prismat.	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	13,0	13,9	18,0	18,0	16,6	16,6
70	15,5	14,2	18,0	18,2	19,1	19,8
75	15,5	14,4	19,5	21,8	20,8	21,2
80	19,5	15,1	20,6	24,6	22,8	21,3
85	22,0	17,1	20,9	26,9	23,7	18,5
90	25,0	19,7	25,5	25,7	27,8	14,2
95	34,0	22,7	29,0	26,8	33,0	15,8
100	49,5	23,4	39,5	33,4	43,7	22,9
105	64,0	20,4	59,0	55,6	55,8	25,1
110	45,0	24,4	57,4	72,8	61,5	25,2
115	52,0	53,7	37,6	15,2	68,0	24,2
120	252,0	202,0	—	—	—	25,0

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 B et finalement par un minimum C vers 110°, avant de s'escarper à la température de fusion du soufre. Le relèvement de la courbe vers 95° a évidemment sa raison d'être

dans la transformation du S rhombique en S prismatique, le point de transition de ces états allotropiques est situé à $96^{\circ},5$ comme on



sait. Le fait que cette transition se marque nettement démontre que la méthode suivie ici est suffisamment précise.

Alors, les courbes des autres variétés de soufre se distinguent surtout par ce que le minimum B leur fait défaut. Elles suivent plus ou moins exactement la direction ABCD qui, dans la figure à échelle réduite de ci-dessus, n'a, on le conçoit facilement, qu'une valeur indicative, mais suffisante cependant pour montrer que les variétés de soufre qui font l'objet de notre examen (A et B) sont différentes du soufre rhombique bien qu'elles partagent avec lui 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, doivent être une conséquence seulement de la ténuité extrême de ces particules ;

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

3° Le soufre extrait de H_2S contient environ 3 % d'une variété insoluble dans le sulfure de carbone et d'une faible densité. Le volume spécifique de ce soufre est plus grand de près de un dixième que celui du soufre rhombique ;

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 ;

5° 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 : la capacité calorifique du soufre rhombique est plus faible que celle du soufre des polysulfures ;

6° Le soufre des polysulfures est instable; il se transforme lentement, à froid, en soufre rhombique. Cette transformation a lieu d'autant plus vite que la température est plus élevée sans qu'un point fixe de transition ne se marque.

7° Subsidiairement, 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.