

Sur les quantités de sulfures qui se forment par des compressions successives de leurs éléments; par M. W. SPRING.

Je me suis placé jusqu'à présent, dans l'étude de l'action de la pression sur les corps solides en poudre, à un point de vue spécial; je n'ai encore considéré la question que par son côté *qualitatif*. Ainsi, quand je me suis assuré si les corps solides se soudaient, à froid, sous la seule action de la pression, je me suis borné à constater le fait, sans mesurer encore, avec précision, l'effort nécessaire pour produire un résultat donné à l'aide d'une substance d'une nature déterminée.

D'autre part, je ne me suis assuré aussi qu'au point de vue qualitatif si la pression pouvait déterminer la combinaison de certains éléments quand ils étaient mélangés à l'état de poudre sèche. J'ai obtenu, on se le rappelle, des alliages, plusieurs arséniures et divers sulfures. Il ne s'agissait encore, dans ces premières recherches, que d'un essai préliminaire, je dirai même que d'une ébauche d'un travail qui restait à achever par la suite. Il était nécessaire, en effet, de connaître exactement le rôle que jouait la

pression dans ces phénomènes, c'est-à-dire de savoir si la quantité de la combinaison formée dépend à la fois de l'énergie de la pression et du développement de la surface de contact des grains des corps solides ou peut-être de cette surface de contact seulement.

J'ai entrepris maintenant ces travaux complémentaires, et j'aurai l'honneur de communiquer successivement, à la Société chimique, les résultats qu'ils me donneront. On voudra bien me permettre de procéder de la sorte, en considération du temps que nécessitera l'achèvement de ce travail.

Aujourd'hui, je me suis posé la question de savoir dans quelle mesure augmentait la quantité de sulfure fournie à l'aide de divers métaux, la pression restant constante, mais la surface de contact allant se développant? La réponse que l'expérience donnée à cette question montre, ainsi qu'on va le voir, le rôle important que joue la grandeur relative de la surface de contact dans les phénomènes que la pression produit sur les corps solides et secs.

Mes déterminations actuelles embrassent la formation du sulfure d'argent, du sulfure de cuivre et du sulfure de plomb; je ferai connaître bientôt les résultats fournis par les sulfures solubles dans les acides minéraux dilués, tels que les sulfures de zinc, de fer, etc.

Voici comment on a procédé :

L'*argent* était réduit en poudre fine à l'aide de la lime; le *cuivre* provenait de la réduction de l'oxyde cuivrique fin par l'hydrogène; le *plomb* était employé en grains grossiers, tels que la râpe les produit. La poudre des métaux a été mélangée avec du soufre pulvérisé, provenant de *cristaux* et non de *fleur de soufre*, dans la proportion voulue respectivement par les formules Ag^2S , CuS et PbS . Pour faire ces mélanges, on a agité simplement les poudres au moyen d'un pinceau fin, sans leur faire subir aucune pression. Le soufre employé était complètement soluble dans le sulfure de carbone; on a eu soin de s'en assurer par un essai spécial. Ceci avait une importance capitale pour la méthode suivie dans l'analyse des produits.

Les mélanges de soufre et des métaux ont été ensuite soumis, par portions de 2 à 3 grammes, à une pression de 7,000 atmosphères. Les blocs ainsi formés ont été de nouveau réduits en poudre, soit par l'action d'une lime fine quand ils provenaient de la compression de l'argent et du soufre ou du plomb et du soufre,

soit par la pulvérisation au mortier d'agate quand on avait affaire au produit de la compression du cuivre et du soufre (1). Ces poudres étaient comprimées à leur tour à 7,000 atmosphères, puis pulvérisées de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on eût formé des blocs ayant subi six compressions. On avait réservé, d'ailleurs, des blocs des diverses compressions antérieures pour les soumettre également à l'analyse.

Le but que l'on désirerait atteindre en opérant de la sorte est évident, je pense. Le nombre des points de contact du métal et du soufre après un premier mélange est nécessairement très petit. En réduisant en poussière, par l'emploi de la lime, le bloc obtenu par une première compression, on découpe à nouveau chaque grain de limaille du métal en grains plus petits, et l'on réalise de nouvelles surfaces de contact entre le métal et le soufre.

Pour l'analyse des produits, on a réduit les blocs en poudre fine et on a lavé complètement, sur des filtres, des poids connus de cette poudre au sulfure de carbone. Il va de soi que le sulfure de carbone employé avait été purifié d'avance par une longue agitation avec du mercure, suivie d'une distillation : il était volatil, sans résidu. On pesait ensuite la poudre, après s'être assuré qu'elle ne cédait plus rien au sulfure de carbone, et l'on poursuivait l'analyse par les procédés ordinaires.

Voici les résultats obtenus :

	1 ^o COMPRESSION DE L'ARGENT ET DU SOUFRE			
	1 ^o compr.	2 ^o compr.	4 ^o compr.	6 ^o compr.
Prise d'essai	2 ^{sr} ,6134	2 ^{sr} ,2561	2 ^{sr} ,9398	3 ^{sr} ,0858
Soufre dissous par CS ²	0 ,3360	0 ,2530	0 ,1618	0 ,1620
Soufre combiné	0 ,0151	0 ,0361	0 ,2175	0 ,2765
Ag ² S correspondant	0 ,1194	0 ,2798	1 ,3731	2 ,1429
Ag ² S pour cent	4,51 %	12,43 %	46,74 %	69,41 %

Ces résultats ont été contrôlés par un dosage direct de l'argent à l'état de chlorure.

On voit que la quantité de sulfure d'argent formée augmente d'une manière extraordinaire jusqu'à la 4^o compression; après, elle grandit moins vite. Si l'on trace le diagramme du phéno-

(1) Ce sulfure était si dur que la lime ne l'entamait qu'avec difficulté.

mène on peut s'assurer que la *courbe* qui tournait d'abord sa convexité vers l'axe des compressions montre un point d'inflexion situé vers la 5^o compression.

Il se pose ici une question qu'il importe de résoudre : l'augmentation de la quantité de sulfure d'argent est-elle bien due aux compressions successives ou ne se produit-elle pas plutôt pendant la pulvérisation des blocs à la suite du frottement inévitable du métal contre le soufre ? Pour répondre à cette question on a pris une certaine quantité de la poudre du bloc qui avait été comprimé deux fois (2^o colonne du tableau précédent) et, avant de l'analyser, on lui a fait subir une pulvérisation supplémentaire pendant cinq minutes environ, en le broyant sur une plaque en verre dépoli à l'aide d'une molette. La couleur grise de la poudre n'avait éprouvé aucun changement visible, elle était restée moins foncée que la poudre fournie par un bloc comprimé trois fois. Voici le résultat de l'analyse :

Prise d'essai	1 ^{sr} ,2760
Soufre dissous par CS ²	0 ,4422
Soufre combiné	0 ,0224
Ag ² S correspondant	0 ,1736
Ag ² S pour cent	13,60 0/0

Par conséquent la simple pulvérisation d'un mélange de soufre et d'argent est déjà accompagnée de la combinaison de ces corps; celle-ci est cependant incomparablement plus lente que celle qui détermine une forte pression.

Le fait que je signale n'est pas nouveau; on sait depuis longtemps que le mercure se combine, à froid, au soufre quand on triture les deux corps dans un mortier. Mais ce qui est peut-être moins connu c'est que M. Böttiger (1) a obtenu aussi du sulfure de mercure en broyant de l'outremer avec du mercure. Ce chimiste a obtenu de même du sulfure de plomb et du sulfure d'argent en broyant de l'acétate de plomb sec et de l'azotate d'argent avec de l'outremer.

Avant de passer à l'indication des résultats obtenus par les compressions successives du plomb et du cuivre avec le soufre, je tiens à mentionner encore un fait qui me paraît n'être pas sans importance.

J'ai analysé un des blocs obtenus l'année précédente dans mes

(1) *Annalen der Chemie*, t. 182, p. 315.

essais qualitatifs en comprimant deux fois un mélange d'argent et de soufre. Voici le résultat :

Prise d'essai	2 ^{sr} ,0325
Soufre dissous par CS ²	0 ,1530
Soufre combiné	0 ,1092
Ag ² S correspondant	0 ,8463
Ag ² S pour cent	41,63 0\0

Ainsi donc le temps joue aussi un rôle considérable dans la sulfuration de l'argent quand une pression énergique a mis au préalable le métal au contact du soufre : la quantité de sulfure formée est presque quadruplée après l'espace d'une année. On me permettra de ne pas tirer aujourd'hui de ce fait encore isolé les conclusions qu'il peut renfermer et de faire d'abord un examen plus approfondi des questions, nouvelles peut-être, qu'il soulève.

	2° COMPRESSION DU PLOMB ET DU SOUFRE			
	1 ^{re} compr.	2° compr.	4° compr.	6° compr.
Prise d'essai	3,2634	3,3963	4,0466	2,6244
Soufre dissous par CS ²	0,4311	0,3668	0,3895	0,1946
Soufre combiné	0,0058	0,0980	0,1322	0,1358
PbS correspondant	0,0433	0,6372	1,1367	1,1961
PbS pour cent	1,32 %	19,34 %	28,08 %	45,54 %

L'augmentation brusque de la quantité de sulfure de plomb de la première compression à la deuxième doit peut-être être attribuée à la grandeur plus grande des grains de plomb mis en usage; ils avaient été produits par la râpe et non par la lime.

	3° COMPRESSION DU CUIVRE ET DU SOUFRE			
	1 ^{re} compr.	2° compr.	4° compr.	6° compr.
Prise d'essai	1,8458	1,3916	2,7162	2,0146
Soufre dissous par CS ²	0,3689	0,3895	0,6950	0,4532
Soufre combiné	0,0528	0,0795	0,2198	0,2356
CuS correspondant, ou	0,1567	0,2360	0,6525	0,7016
Cu ² S —	0,2600	1,1965	1,0887	1,1633
CuS %	8,49 %	16,95 %	24,02 %	34,60 %
Cu ² S %	14,09 %	28,20 %	40,08 %	56,89 %

Comme il reste un doute touchant la question de savoir si le sulfure de cuivre formé répondait à la formule CuS ou à la formule Cu²S, j'ai fait figurer, dans le tableau précédent, les résultats auxquels conduit le calcul dans l'un et dans l'autre cas.

J'ai analysé aussi un bloc obtenu depuis 4 années déjà en comprimant du soufre avec *de la limaille de cuivre* une seule fois; voici les documents de l'analyse :

Prise d'essai	1,1869
S dissous par CS ²	0,3171
S combiné	0,0834
CuS 0/0, ou	20,86 0/0
Cu ² S 0/0	34,69 0/0

Le *temps* exerce par conséquent aussi une influence considérable sur la quantité de sulfure de cuivre qui se forme.

Conclusions. — Les expériences dont il vient d'être fait mention montrent bien, je pense, que la pression détermine, dans certaines conditions, la combinaison de corps solides entre eux : la quantité du corps composé produite dépend à la fois de la grandeur des surfaces de contact des éléments et de la durée de ce contact. En d'autres termes, on atteindrait dès la première compression, un résultat complet dans la formation des sulfures s'il était possible de réaliser, au préalable, un mélange suffisamment intime du métal et du soufre soumis à la pression.

Les phénomènes de combinaison sous pression sont à rapprocher, par leur nature, *des combinaisons lentes* qui se produisent dans certaines conditions. Ainsi, un morceau de sodium, exposé à l'action de l'air sec, s'oxyde lentement bien que sa température se trouve en dessous du point d'inflammation proprement dit; de même l'argent, mis de force au contact du soufre, passe lentement à l'état de sulfure sans qu'une élévation sensible de la température soit nécessaire : en un mot je dirai qu'il se produit, sous l'action de la pression, une espèce de *cimentation* du métal par le soufre.

D'après ce qui précède, il est clair que si l'on soumet un mélange de corps solides, en poudre, à une pression unique et de peu de durée, le résultat devra être très imparfait. C'est là ce que M. Jannetaz a constaté et je suis d'accord avec lui sur ce point; les analyses que je viens de faire connaître le montrent bien; et il ne faut pas perdre de vue que la pression n'est pas un *agent chimique* au même titre que la chaleur ou l'électricité. Aussi je

m'explique parfaitement que M. Jannetaz n'ait pas réussi à reproduire, par la pression, un alliage fusible ; mais si M. Jannetaz veut bien réduire en limaille le bloc métallique qu'il a obtenu et le comprimer de nouveau quelquefois, ainsi que je l'ai fait, dès le principe, il s'assurera facilement de l'exactitude de mes observations.

Du reste, j'ai eu le plaisir de montrer aussi, il y a quelques jours, ces expériences à M. Oechsner de Coninck qui a comprimé lui-même un mélange de limailles de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium fait dans les proportions voulues et s'est assuré que la masse obtenue fondait dans l'eau chaude déjà après la deuxième compression. Il me sera permis de réitérer publiquement à notre savant confrère mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ces expériences.

J'aurai bientôt l'honneur de présenter à la Société chimique la continuation de ces recherches.
