

Sur un hydrate de trisulfure d'arsenic et sa décomposition par la compression.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. XXX, n^o 8, pp. 199-203, 1895.)

A la suite d'expériences qui remontent déjà à une quinzaine d'années, j'ai formulé (*) comme principe que la matière prend, à une température déterminée, l'état correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper. On se souvient que j'ai pu réaliser des changements d'états allotropiques en soumettant certains corps, par exemple le soufre ou l'arsenic, à une compression énergétique. En outre, en comprimant des mélanges de corps différents susceptibles de réagir chimiquement, j'ai obtenu leur combinaison, surtout quand le volume spécifique du produit de la combinaison était plus petit que la somme des volumes des corps composants, calculée en prenant ceux-ci à l'état libre.

Comme conséquence logique de ces faits, on devait s'attendre à constater une *décomposition*, par la compression, des corps composés répondant à une condition inverse de celle qui vient d'être rappelée : c'est-à-dire des corps composés dont le volume spécifique est plus grand que la somme des volumes des composants.

J'ai vérifié cette conséquence, avec J.-H. van 't Hoff, pour l'acétate cuprico-calcique (**); il a été constaté que ce sel double se décompose réellement en acétate de calcium, en acétate de cuivre et en eau

(*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 2^e série, t. XLIX, p. 376.

(**) Idem, 3^e série, t. XIII, 1887.

quand on le soumet à une pression de 6000 atmosphères à la température de 40°.

Cet exemple de décomposition est resté unique en son genre jusqu'à présent, sans doute parce que les recherches n'ont pas été poursuivies dans la voie indiquée. Je puis fournir aujourd'hui un premier complément à nos connaissances à ce sujet en signalant une substance nouvelle, le trisulfure d'arsenic hexahydraté, qui se décompose en eau et en orpiment par la compression, avec une facilité telle qu'il n'est pas nécessaire de faire usage d'une presse de grande puissance.

Tel est le résultat que je désire communiquer à la Classe.

*
* *

Si l'on traite une solution de trichlorure d'arsenic dans l'eau par l'acide sulfhydrique, en présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique libre, il se produit, comme on le sait, un précipité jaune qui, lavé et desséché à 100°, ou à 20° dans le vide sec, répond à la formule As_2S_3 ; c'est un corps privé d'eau d'hydratation. Mais si on opère la dessiccation du précipité à la température ordinaire, dans un courant d'air dont l'humidité relative, ou le degré de saturation, se trouve aux environs de 70 %, on obtient une substance de nuance un peu plus claire, et qui, bien que physiquement sèche, contient une forte proportion d'eau combinée.

Voici le résultat de l'analyse d'un échantillon séché à poids constant, comme il vient d'être dit, au point qu'un léger souffle en emportait la poussière. L'eau d'hydratation a été dégagée par la chaleur et recueillie dans un tube à chlorure de calcium pesé :

Prise d'essai	0 ^{gr} 4442
Eau recueillie.	0 ^{gr} 1348;

d'où l'on calcule :

As_2S_3	69,65
H_2O	30,35
	<hr/>
	100,00

ce qui donne la formule $As_2S_3 \cdot 6H_2O$. En effet, celle-ci fournit :

As_2S_3	69,50
$6H_2O$	30,50
	<hr/>
	100,00

Il existe donc un hydrate de trisulfure d'arsenic qui, comme la plupart des corps hydratés, perd son eau à chaud ou dans le vide sec.

Le poids spécifique d de ce corps hydraté a été déterminé à l'aide d'un picnomètre, au sein de xylol pur dont j'avais mesuré la densité à l'occasion d'un travail antérieur (*); on obtient

$$d = 1,8806$$

à la température de 25°6, d'où le volume spécifique

$$\frac{100}{1,8806} = 53,174.$$

Si l'on calcule le volume spécifique de la somme $As_2S_3 + 6H_2O$, en prenant 3,45 (**) pour poids spécifique de As_2S_3 et 0,9971 pour l'eau à 25°6, on arrive à 50,626, c'est-à-dire à un nombre plus petit de 2,548 que le précédent; ou, si l'on calcule en prenant le nombre 100 pour base, on a une diminution de

$$\frac{254,800}{53,174} = 4,79\%.$$

En un mot, un mélange de $6H_2O$ et As_2S_3 occupe moins de volume que la combinaison de ces deux corps. La raison de la dilatation réside peut-être dans le fait que l'eau existe à l'état solide (glace) dans l'hydrate de trisulfure d'arsenic.

En effet, si l'on calcule le volume de la combinaison en prenant la densité de la glace pour base, on obtient le volume

$$52,662,$$

(*) Voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série. t. XXVIII, p. 238, 1894.
(**) LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Tabellen*, p. 129, 1894.

qui se rapproche de 55,174. La différence tient peut-être à cette circonstance que l'on ne connaît pas la densité de la glace à une température supérieure à 0°.

Il résulte des considérations précédentes que le trisulfure d'arsenic hydraté doit se décomposer par la pression. L'expérience démontre d'une manière éclatante qu'il en est ainsi. Le trisulfure hydraté est décomposé *quantitativement* en eau et en trisulfure anhydre, en quelques instants, par une compression de 6000 à 7000 atmosphères. L'eau devenue libre s'écoule entre le cylindre du compresseur et son piston, et se répand abondamment au dehors. On se fera une idée exacte de l'intensité du phénomène, si l'on fait attention qu'une molécule-gramme de As_2S_3 occupe le volume

$$\frac{246}{3,45} = 71^{\text{cc}}30$$

et que $6\text{H}^2\text{O}$ occupent $\frac{108^{\text{gr}}}{0,9971} = 108^{\text{cc}}51$, c'est-à-dire que le volume de As_2S_3 est moins des $\frac{2}{3}$ de celui de l'eau à provenir de la décomposition; si l'on mêle 71 centimètres cubes de As_2S_3 en poudre et 108 centimètres cubes d'eau, on a une pâte fluante.

Le trisulfure anhydre s'agglomère en même temps en une masse assez compacte, de couleur à peu près aussi foncée que l'orpiment qui a été fondu.

Cette expérience contribue, je crois, à prouver l'exactitude du principe que j'ai rappelé au début de cette note; elle donne à penser aussi que la décomposition des hydrates par la pression est sans doute générale. Je me propose de vérifier ce point par la suite.

Liège, Institut de chimie générale, 29 juillet 1895.
