

**Sur la conversion du sulfure de mercure noir  
en sulfure rouge ainsi que sur la densité et la chaleur  
spécifique de ces corps.**

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXVIII n<sup>os</sup> 9-10, pp. 233-257, 1894.)

J'ai montré, dans un travail inséré aux *Bulletins* de l'Académie (\*), que la densité d'un corps solide, chimiquement défini, est *constante* à une température donnée, quelle qu'ait été la pression exercée sur ce corps. Il n'est pas possible de diminuer, *d'une manière permanente*, le volume occupé à une certaine température par un poids donné d'un corps défini. Si l'on exerce, par exemple, sur le plomb, une pression allant jusque 20000 atmosphères, le volume occupé par celui-ci est diminué pendant toute la durée de la compression; mais quand celle-ci a cessé, le métal reprend exactement son volume primitif; il n'y a aucun changement à constater dans le poids spécifique du plomb après la compression. Les corps solides se comportent donc comme les gaz, en ce sens qu'ils sont *expansibles* à partir d'une certaine densité correspondant à une pression nulle.

Toutefois, l'expérience m'a permis de constater que l'élasticité des solides n'est parfaite que si la possibilité de l'existence d'un état allotropique plus dense est exclue. Quand cette condition n'est pas réalisée, la matière prend *et conserve* l'état plus dense, correspondant à la diminution de volume qu'elle a dû éprouver. Comme exemple,

(\*) Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. (*Bull. de l'Acad. des sciences*, 3<sup>e</sup> sér., t. VI, p. 507, 1883.)

je citerai le soufre prismatique, de densité 1,9, qui, par compression, passe à l'état de soufre octaédrique de densité 2,05; l'arsenic amorphe, de densité 4,71, qui cristallise sous pression et gagne la densité 5,73.

Généralisant ces faits, j'ai formulé (\*), comme principe, que la matière prend, à une température déterminée, l'état correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper.

En vue de vérifier d'une manière démonstrative l'exactitude de cette formule, j'ai soumis, il y a une dizaine d'années déjà, du sulfure de mercure noir à la compression, afin de m'assurer s'il était possible d'obtenir sa conversion en sulfure rouge ou cinabre. L'apparition de la couleur rouge eût été le témoignage évident du changement d'état. La densité du cinabre est, en effet, de beaucoup supérieure à celle du sulfure noir; l'une est exprimée par 8,2 et l'autre par 7,5, soit donc une différence de plus de 9 %, comparativement à la densité la plus faible.

J'ai échoué dans toutes mes expériences : bien que j'eusse poussé la pression aux dernières limites pratiquement possibles, le sulfure noir est resté noir dans toute sa masse.

Peu de temps après, J. H. van 't Hoff montra dans ses *Études de dynamique chimique* (\*\*), que la transformation d'un état allotropique dans un autre dépend, sous pression donnée, *de la température*. Il nomma *point de transition* la température au-dessus de laquelle l'un des états peut seul persister, tandis qu'en dessous, l'autre se maintient d'une manière durable. Ce *point de transition* s'abaisse, en général, quand la pression augmente; pour les deux variétés de soufre citées plus haut, il est à 96°5 sous la pression ordinaire. Le calcul montre, sans peine, qu'il descend à la température ordinaire quand la pression atteint environ 1500 atmosphères.

L'ensemble des résultats rappelés permet donc de dire que, pour les solides comme pour les vapeurs, il y a une température critique au delà ou en deçà de laquelle une augmentation de pression ne provoque aucun changement dans l'état de la matière.

En vue de vérifier cette conclusion, j'ai soumis le sulfure de mer-

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2<sup>e</sup> série, t. XLIX, p. 376, 1880.

(\*\*) *Études de dynamique chimique*. Amsterdam, 1884, pp. 155 et suiv.

cure noir à la compression, à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à atteindre celle de la sublimation de la substance sous la pression ordinaire; mais il n'a pas davantage été possible de constater la formation de la moindre trace de sulfure rouge.

Ce double résultat négatif pouvait donner à penser que la conversion des états allotropiques par l'action de la pression était propre à certains corps et ne répondait pas à un principe général. Le doute s'imposait.

Cependant, l'année dernière, M. H. Moissan a observé un fait donnant à la règle que j'avais formulée en 1883 un appui considérable (\*). En soumettant du carbone, à la fois à une température élevée et à une pression énorme, il a constaté la formation de petits cristaux de diamant; en un mot, il a réalisé la conversion d'un état du carbone dans un autre plus dense, comme j'avais, longtemps auparavant, converti le soufre rhombique en soufre monosymétrique, et l'arsenic amorphe en arsenic cristallisé.

En présence de ce fait, il importait de s'assurer de nouveau si le résultat négatif fourni par le sulfure de mercure avait une cause accidentelle ou essentielle; si, en d'autres termes, la règle formulée en 1883 comportait une exception réelle et ne devait pas être regardée comme absolue, malgré les nombreuses confirmations qu'elle avait reçues.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats des recherches faites à ce sujet. Elles prouvent, en résumé, que la non-conversion du sulfure de mercure noir en cinabre provient de ce que la différence de volume spécifique des deux variétés est trop grande. Pour amener le sulfure noir obtenu par précipitation au volume du rouge, à la température ordinaire, il faudrait lui faire supporter une pression de près de 35000 atmosphères, ce qui dépasse de beaucoup nos moyens. Mais j'ai pu préparer une variété de sulfure noir différant de la variété connue par un volume spécifique plus petit de près de cinq unités, et ne laissant que deux unités environ de différence entre son volume et celui du cinabre. Une compression de quelques centaines d'atmosphères suffit pour établir l'égalité des volumes, et l'on constate la conversion permanente de ce sulfure noir en sulfure rouge du plus beau vermillon.

(\*) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 218, 1893.

L'exception apparente au principe de la conversion des corps solides par la pression est donc effacée.

En outre, afin de connaître la raison de l'insuccès de mes essais antérieurs, lorsque j'opérais à des températures élevées, j'ai mesuré la dilatation des deux variétés de sulfure de mercure. J'ai pu constater que la dilatation de chacune de ces variétés change de la même manière avec la température, de sorte que les rapports de volumes spécifiques restent sensiblement les mêmes aux températures non voisines du point de sublimation du sulfure de mercure. Il est donc évident que l'action de la pression ne peut pas être plus efficace à ces températures qu'à froid.

Néanmoins, si l'on chauffe le sulfure rouge à une température supérieure à 320°, il passe au noir pour redevenir rouge par le refroidissement, comme on le sait depuis longtemps; mais si l'on a dépassé la température de 410°, le sulfure reste noir après le refroidissement: il s'est transformé définitivement dans la variété la moins dense. La température de 410° représente donc un point au delà duquel la modification rouge n'existe plus d'une manière permanente; elle ne se reproduit qu'à la suite d'une nouvelle sublimation. Ces faits démontrent qu'une élévation de la température entrave la transformation du sulfure noir en sulfure rouge, au lieu de la favoriser.

Les variations de la dilatation avec l'élévation de la température ont été contrôlées par les variations de la chaleur spécifique des sulfures noir et rouge. J'ai constaté, en effet, en 1875 (\*), que, pour une même substance, la chaleur spécifique est une fonction du volume spécifique, au point que l'on peut être renseigné sur celui-ci par l'allure de celle-là. La chaleur spécifique des sulfures de mercure grandit d'abord rapidement avec la température; elle en devient ensuite presque indépendante, pour finir par s'élever de nouveau d'une manière accentuée.

D'après cet aperçu, ce travail se divise en trois parties: la première comprend la détermination des densités des sulfures en fonction de la température; la deuxième, celle de la chaleur spécifique;

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXIX, pp. 548 et suiv., 1875.

enfin, la troisième, la conversion des variétés l'une dans l'autre. On trouvera dans chacune de ces parties la relation des résultats particuliers dont il n'y a pas eu lieu de faire mention dans cette introduction.

1° DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES DIVERSES VARIÉTÉS DE SULFURE DE MERCURE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

J'ai opéré :

1° Sur le sulfure de mercure noir obtenu par la précipitation d'une solution étendue de bichlorure par un excès d'acide sulfhydrique. Ce sulfure ne présente pas trace de cristallisation ;

2° Sur le sulfure de mercure rouge formé par le contact prolongé du sulfure noir précipité avec une solution de polysulfure d'ammonium. En opérant à froid, on obtient une poudre d'un rouge vif dans laquelle on ne peut découvrir, même à l'aide d'un microscope à fort grossissement, aucune trace de cristallisation (\*);

3° Sur le sulfure rouge produit par la sublimation du sulfure noir précipité.

La détermination des poids spécifiques a eu lieu par la méthode dite *du thermomètre à poids*, en se servant, comme liquide auxiliaire, de xylol du commerce rectifié, bouillant à 159°-140°. L'appareil constituant le thermomètre était de deux parties, pour permettre l'introduction du corps solide.

Le tube formant la fermeture a été rodé sur le vase proprement dit et le joint a été douci au moyen de colcotar, de manière à réaliser une fermeture absolue et un volume toujours le même à la même température. Le volume de l'appareil a été déterminé à l'aide de l'eau, puis, comme contrôle, à l'aide du mercure. Il cubait, à 70°,

20<sup>cc</sup>477577,

avec une erreur probable de  $\pm 0^{\text{cc}}000028$ , soit d'environ 7 millièmes. L'augmentation de volume était de 0<sup>cc</sup>000561875 par

(\*) La formation des cristaux, constatée déjà depuis plus d'un demi-siècle (voir GMELIN, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, t. III, p. 483, 1844), paraît provoquée par une élévation de la température.

degré de température; on en déduit le coefficient de dilatation  $\delta = 0,00002697$ .

La densité du xylol a été trouvée égale à

0,856963 à 20°0

0,845095 à 34°7

et

0,826427 à 56°35

0,807148 à 77°8

d'où le coefficient de dilatation

$\delta$  de 20 à 34,7 = 0,0009353

34,7 à 56,35 = 0,0010434

56,35 à 77,8 = 0,0011135 (\*).

Le xylol a été choisi comme liquide auxiliaire parce qu'il se dépouille facilement des gaz dissous par l'ébullition dans le vide, parce que son point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau, et, enfin, parce qu'il se met plus vite en équilibre de température avec le milieu où il se trouve.

L'étuve thermostat dans laquelle les essais ont eu lieu, était une étuve à vapeur. On y faisait passer, selon le cas, de la vapeur d'éther, de la vapeur d'acétone, d'alcool ou d'eau, dont les produits de condensation refluaient dans la chaudière. Comme cette étuve se trouvait protégée contre le refroidissement par une enveloppe suffisante et qu'elle était placée dans une salle à température constante, il a été possible de maintenir la température invariable, tant que la pression barométrique ne venait pas à changer.

La difficulté la plus grande que l'on rencontre dans la détermination des poids spécifiques, surtout quand il y a lieu de travailler à des températures plus ou moins élevées, se trouve dans l'expulsion absolue des gaz condensés, ou dissous, dans les matières mises en œuvre. Pour arriver à un résultat certain, il est nécessaire de faire bouillir dans le vide le xylol sur le sulfure de mercure, dans le ther-

(\*) Luginin a trouvé pour le xylol du commerce  $\delta = 0,0011138$  entre 0° et 100°. Voir LANDOLT et BÖRNSTEIN, *Phys. chem. Tabellen*, 1894, p. 107.

momètre même, pendant au moins une demi-journée. On reconnaît que l'expulsion des gaz est complète quand le xylol, *bien que chauffé*, n'émet plus des vapeurs qu'à sa surface, c'est-à-dire quand il ne se forme plus de *bouillons* (\*).

Lorsque ce résultat est atteint, on achève de remplir l'appareil à la manière ordinaire, et on le porte dans l'étuve thermostat. La durée du séjour dans l'étuve ne doit pas être inférieure à trois heures, sinon il n'y a pas égalité de température dans toute la masse de sulfure de mercure. J'ai constaté le fait en suivant la marche de deux thermomètres comparés, divisés en centièmes de degré, dont l'un était enfoncé dans du sulfure de mercure occupant le fond d'un vase chargé de xylol, et dont l'autre plongeait dans le bain de xylol contenant le premier vase.

On pèse finalement le thermomètre à poids, et l'on calcule la densité  $d_t$ , par la formule suivante, évidente par elle-même :

$$d_t = \frac{p}{V - \frac{P - p}{\delta}}$$

dans laquelle

P est le poids du sulfure de mercure et du xylol remplissant l'appareil à  $t^\circ$  (\*\*);

p, le poids du sulfure de mercure sec;

V, le volume de l'appareil à  $t^\circ$ ;

$\delta$ , la densité du xylol à  $t^\circ$ .

Toutes les pesées doivent, bien entendu, être réduites *au vide*.

*Remarque.* — En opérant comme il vient d'être dit en résumé, on constate que l'on n'obtient généralement pas des résultats comparables à une même température, soit que l'on opère avec le sulfure noir, soit que l'on opère avec le sulfure rouge. Ce fait, qui m'a occasionné une grande perte de temps en recherches infructueuses, trouve sa raison dans une propriété intéressante du sulfure de mercure. Ce corps ne reprend pas de suite exactement son volume

primitif, quand il retourne à la température d'origine après avoir été porté à une température plus élevée. Voici qui le prouve :

La densité du sulfure noir ayant été trouvée égale à 7,5477 à 77°8, j'ai maintenu le corps à 157° dans la vapeur du xylol bouillant sous la pression atmosphérique du jour, pendant quelques heures, puis je lui ai laissé reprendre la température primitive dans de la vapeur d'alcool pendant le même temps. La détermination de la densité a conduit alors au nombre 7,4923, plus petit de 0,0554 que le précédent. Le lendemain, la densité a été trouvée égale à 7,5545 à la température de 77°6, donc conforme à la densité primitive. Un autre essai, fait à la température de 56°7, a donné  $d = 7,5753$ ; puis, le corps ayant été chauffé pendant quelques heures à 77°6, sa densité à 56°7 n'a plus été que 7,5222, soit une différence en moins de 0,0531.

Le sulfure de mercure présente donc un phénomène qui rappelle celui que Weber (\*) a découvert quand il a étudié l'élasticité de la soie et de quelques autres substances, phénomène qu'il a nommé *elastische Nachwirkung*. Un fil de soie, qui a été allongé par traction, ne reprend pas de suite sa longueur primitive quand la traction a cessé. La première réaction élastique est rapide, mais après, il faut un temps plus ou moins long pour que la longueur primitive se rétablisse. De même le sulfure de mercure, dilaté par la chaleur, éprouve d'abord une contraction notable quand sa température s'abaisse, mais il ne réintègre son premier volume qu'à la longue.

Il est donc essentiel, dans les déterminations de l'espèce de celles qui nous occupent, de laisser s'écouler un temps d'au moins quarante-huit heures entre deux déterminations de densité, si l'on désire assurer la concordance des résultats. Les recherches mentionnées ci-dessous ont duré près de trois mois.

Je passe à présent à la relation des résultats obtenus; ils figurent dans le tableau ci-contre.

Si l'on traduit graphiquement ces résultats, en prenant les températures comme abscisses et les volumes comme ordonnées, on voit que le volume varie de la même façon pour les deux sulfures : les courbes sont parallèles dans les limites des erreurs d'observation. La

(\*) On le sait, Faraday a déjà constaté que l'eau privée entièrement d'air n'entre plus en ébullition.

(\*\*) Le poids du vase est naturellement supposé soustrait.

(\*) *Pogg. Ann.*, t. XXXIV, p. 247, 1835.

*Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure précipité, noir.*

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
18,3	7,6242	131,160
18,6	7,6206	131,222
23,6	7,6047	131,496
35,2	7,5686	132,124
35,4	7,5697	132,106
56,5	7,5500	132,452
56,6	7,5498	132,454
56,6	7,5494	132,460
77,5	7,5378	132,313
77,6	7,5383	132,304
77,7	7,5394	132,286
77,7	7,5614	132,250
77,8	7,5610	132,225

*Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure précipité, rouge.*

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
21,6	8,1289	123,018
23,5	8,1246	123,082
34,4	8,1004	123,450
34,6	8,1016	123,432
56,5	8,0851	123,684
56,6	8,0860	123,675
77,7	8,0871	123,653
77,7	8,0902	123,606

*Poids et volumes spécifiques du sulfure de mercure sublimé, rouge.*

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes spécifiques.
13,8	8,1587	122,569
18,0	8,1464	122,754
34,6	8,1199	123,154
34,6	8,1181	123,182
56,6	8,0906	123,600
56,7	8,0914	123,588
77,5	8,0979	123,488
77,7	8,0978	123,490

dilatation augmente d'abord rapidement avec la température, puis de moins en moins; elle paraît même diminuer à la fin, de manière à causer un maximum de volume situé aux environs de 56°. Il est possible que la raison de cette similitude de la dilatation soit due à ce que des volumes égaux des deux sulfures renferment le même nombre de molécules, comme c'est le cas pour les corps gazeux qui ont aussi le même coefficient de dilatation. La raison de la différence de couleur des variétés de sulfures de mercure se trouverait alors dans la constitution de la molécule, et non dans l'orientation des molécules, c'est-à-dire dans la cristallisation. En comparant les poids spécifiques avec le poids moléculaire 252 du groupement HgS, on calcule aisément que la molécule du cinabre doit contenir, exactement, quinze fois le groupement HgS si le sulfure noir le contient quatorze fois. La variété rouge serait un état polymère du sulfure noir. J'ai déjà dit, dans l'introduction, que le sulfure de mercure précipité, rouge, ne laisse pas apercevoir, sous le microscope, plus de vestige de cristallisation que le sulfure précipité, noir. L'action du sulfure d'ammonium serait à comparer à une action de polymérisation et non à une action de cristallisation. Je n'ai d'ailleurs pu trouver la moindre trace de sulfure de mercure dissous dans le sulfure d'ammonium qui avait servi à la production de près d'un demi-kilogramme de sulfure rouge.

2° CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VARIÉTÉS DE SULFURE DE MERCURE.

Les relations des volumes spécifiques des variétés de sulfure de mercure avec la température, donnent à supposer que leur chaleur spécifique doit varier aussi, d'une manière accentuée; au moins peut-on trouver dans l'allure de celle-ci un certain contrôle des résultats précédents. C'est là surtout ce qui m'a engagé à déterminer cette valeur.

La méthode à suivre ici ne pouvait être que celle dite *du refroidissement*, car seule elle se prête à une observation de degré en degré. Si, à la vérité, la méthode du refroidissement ne conduit pas à des résultats irréprochables quand on l'applique à des corps solides conduisant mal la chaleur, il est à remarquer, toutefois, qu'elle n'exclut pas une comparaison de la chaleur spécifique de deux variétés d'une même espèce chimique, puisque, dans ce cas, toutes les causes d'erreur restent les mêmes dans les mêmes intervalles de température.

Les variétés de sulfure ont été introduites successivement dans le même creuset de platine, au centre duquel se trouvait un thermomètre donnant le centième de degré. On les a portées à 100°, puis on a mesuré la vitesse de refroidissement de 5 en 5 degrés, à l'aide d'un chronographe; la température du milieu réfrigérant était maintenue à 19° par un courant d'eau.

Le calcul des quantités de chaleur abandonnées a été fait d'après la formule bien connue

$$\frac{Pc + p}{P'c' + p} = \frac{t}{t'}$$

P et P' sont les poids des matières employées; c et c', leurs chaleurs spécifiques; t et t', les durées des refroidissements, et p, une constante dépendant de l'appareil.

Pour déterminer p pour chaque intervalle de 5°, j'ai fait usage de deux substances conduisant mal la chaleur : le chlorure de sodium en poudre et l'iodure de potassium, pour lesquelles Regnault a fait connaître la chaleur spécifique de 0° à 100°. Je me plaçais, de cette manière, dans des conditions semblables à celles que le sulfure de mercure allait réaliser.

La chaleur spécifique du sulfure de mercure a été déterminée comparativement à celle du chlorure de sodium; puis, comme contrôle, à celle de l'iodure de potassium. Le calcul a été exécuté d'après la méthode que j'ai fait connaître, en 1886, dans mon travail sur *La chaleur des alliages de plomb et d'étain* (\*); il est inutile de la répéter ici; je puis me borner à reproduire les résultats obtenus. Ils se trouvent réunis dans le tableau suivant. On remarquera que mes résultats ne s'accordent pas avec le nombre donné aujourd'hui pour la chaleur spécifique du sulfure de mercure, savoir 0,052, trouvé par H. Kopp (\*\*); le fait est peut-être à imputer à la différence des méthodes suivies.

*Chaleur spécifique du sulfure de mercure.*

Températures.	Variété noire précipitée.	Variété rouge précipitée.	Rapport des chaleurs.
25 à 30	0,08348	0,07487	1,115
30 à 35	0,08818	0,07923	1,113
35 à 40	0,09668	0,08707	1,110
40 à 45	0,10178	0,09139	1,113
45 à 50	0,11015	0,09335	1,118
50 à 55	0,11143	0,09364	1,119
55 à 60	0,11034	0,09852	1,120
60 à 65	0,11879	0,10577	1,123
65 à 70	0,12065	0,10737	1,123
70 à 75	0,12541	0,11158	1,124
75 à 80	0,14328	0,12702	1,128

On le voit, la variation des chaleurs spécifiques est bien en relation avec la valeur des volumes des sulfures. La variété noire, qui a

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, pp. 367 et suiv., 1886.

(\*\*) *Jahresbericht für 1864*, p. 50.

le volume le plus grand, est également douée de la chaleur spécifique la plus grande, ce qui est conforme à la règle générale. Ensuite, le rapport des chaleurs spécifiques est, à peu de chose près, constant; les courbes des chaleurs sont donc parallèles entre elles comme celles des volumes. Enfin, de même que la dilatation augmente d'abord rapidement avec la température, la chaleur s'élève également, pour passer par une région où elle est presque stationnaire. Finalement, elle grandit de nouveau rapidement.

### 3° CONVERSION DES VARIÉTÉS DE SULFURE DE MERCURE.

En comparant le volume du sulfure noir au volume du sulfure rouge, on obtient, pour une même température, les quotients

$$\frac{117,8}{132,5} = 0,888 \quad \text{et} \quad \frac{123,6}{132,5} = 0,932;$$

pour passer à la variété rouge, le sulfure noir éprouve donc une diminution de volume exprimée par  $1,000 - 0,952 = 0,068$  par unité de volume.

Pour calculer exactement la pression nécessaire à cet effet, il faudrait connaître le coefficient de compressibilité du sulfure de mercure. Cette donnée fait encore défaut. Néanmoins, on peut se servir, à titre de renseignement, des coefficients aujourd'hui connus pour des corps de même genre que lui; ces coefficients sont tous de même ordre, à peu de chose près. D'après le tableau donné par Landolt et Börnstein, page 278 de leurs *Phys. chem. Tabellen*, la diminution de volume produite par une atmosphère de pression sur des corps non solubles dans l'eau s'exprimerait par 1 à 3 millièmes environ, soit en moyenne 2 millièmes. Alors on a

$$\frac{0,068 \times 1000000}{2} = 34000 \text{ atmosphères}$$

Ce calcul suppose, bien entendu, que la compressibilité ne diminue pas quand le volume diminue. Comme ceci n'est pas le cas, le nombre trouvé ci-dessus ne représente que le minimum de pression nécessaire. Quoi qu'il en soit, on peut dire que la réalisation pratique de

si grandes pressions n'est pas possible avec les matériaux dont nous disposons.

La conversion, par acte mécanique, de la variété noire en variété rouge n'est donc pas faisable. Pour vérifier, autant que possible, cette conclusion, et pour s'assurer tout à la fois si un effort mécanique peut produire le changement de constitution du sulfure de mercure noir, j'ai essayé de produire une variété de sulfure noir dont le volume spécifique soit moins éloigné du volume de la variété rouge. Je ne mentionnerai pas les tentatives plus ou moins infructueuses que j'ai faites; je me bornerai à faire connaître le procédé suivant, qui est certain.

Si l'on sublime le sulfure de mercure, ses vapeurs se condensent en masse en produisant la variété rouge, cristallisée, le *cinabre*; mais si les vapeurs sont diluées dans un volume suffisant d'un gaz inerte, tel que l'anhydride carbonique ou l'azote, elles se condensent sous forme d'une poudre très ténue, d'aspect amorphe et complètement noire, même vue sous un éclairage puissant, au microscope. A cette poudre se trouvent mêlés de petits cristaux microscopiques qu'on peut trier sur le porte-objet du microscope; ils sont absolument noirs, opaques. Ils diffèrent donc évidemment des cristaux de cinabre, qui sont rouges et transparents. Mise au contact du polysulfure d'ammonium, la poudre noire devient rouge, mais beaucoup plus lentement que le sulfure de mercure noir précipité. Il faut près de trois jours, à la température ordinaire, pour que la transformation soit achevée, tandis que le sulfure précipité demande environ six heures. Cette expérience prouve que l'on a bien affaire à une variété différant à la fois de la variété rouge et de la variété noire, généralement connues.

La préparation de ce sulfure noir est en tout point semblable à la formation de l'arsenic amorphe (densité 4,7) à côté de l'arsenic sublimé cristallisé (densité 5,7). Le premier se produit aussi quand on condense des vapeurs d'arsenic dont la tension est diminuée par la présence d'un gaz inerte.

A la détermination du poids spécifique, cette variété a donné le résultat 8,0595, ou le volume spécifique 124,585, à la température de 17°. Il est facile de calculer, à présent, que pour ramener ce volume à celui de la variété rouge, il suffit de le diminuer de douze millièmes de sa valeur, ou de le soumettre à une pression d'environ

2500 atmosphères, pression qu'on peut réaliser sans difficulté. *On constate alors que ce sulfure noir devient rouge-vermillon dans toute sa masse.*

On remarquera qu'une pression de 2500 atmosphères peut être aussi réalisée sans difficulté dans un mortier. Il suffit d'exercer sur le pilon un effort de 25 kilogrammes, si celui-ci s'applique sur le fond du mortier sur 1 millimètre carré de surface. Aussi, en pressant la matière avec une force de cette valeur dans un mortier en agate, on voit un petit cercle d'un millimètre devenir rouge, au point d'application du pilon, tandis que les parties moins pressées restent noires.

Dans la fabrication industrielle du vermillon par sublimation (méthode chinoise), on éloigne par lévigation la poudre noire qui s'est formée en même temps. On a donc déjà constaté qu'elle est moins dense que la partie rouge. Dans un autre procédé (méthode d'Amsterdam), on broie le tout et l'on constate que la couleur devient d'un rouge d'autant plus vif que le broyage est fait avec plus de force. L'explication du fait est maintenant facile à donner.

Un mot encore. On lit dans les traités de chimie (\*) que le sulfure rouge chauffé commence à noircir vers 250°, pour reprendre sa couleur rouge par le refroidissement, à moins qu'il n'ait été refroidi brusquement ou chauffé jusqu'à sublimation.

Je n'ai pas constaté l'exactitude de cette donnée. Le sulfure rouge chauffé progressivement jusque 320° devient noir, et reprend complètement sa couleur rouge par le refroidissement lent ou brusque. A une température supérieure à 320°, et jusqu'à la température de la sublimation, le sulfure rouge devient noir et reste noir après refroidissement lent ou brusque. Ni la compression ni le broyage ne restaurent alors la couleur rouge. La température de 320° est donc un point critique au-dessus duquel la variété rouge cesse définitivement d'exister. Elle ne se reforme que par la condensation en masse des vapeurs.

Liège, Institut de chimie générale,  
septembre 1894.

---

(\*) Voir GMELIN, édition de 1844, p. 488.