

Sur les modifications physiques que subissent certains sulfures sous l'influence de la température.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXX, n^o 9-10, pp. 311-319, 1895.)

Dans un travail que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans la séance de juillet de l'année dernière (*), j'ai fait connaître que les premières manifestations de l'état liquide apparaissent, dans les métaux, bien au-dessous du point de fusion, c'est-à-dire à un moment où la matière passe généralement pour répondre encore aux conditions caractéristiques de l'état dit *solide*. J'ai montré que des parties d'un même métal, maintenues au contact parfait, sans interposition de matière étrangère quelconque, se soudent les unes aux autres si on les expose, pendant un temps suffisamment long, à une température élevée, mais bien inférieure au point de fusion proprement dit.

Tout en conservant complètement leur forme et leur état solide, les métaux se confondent là où ils se touchent, comme ils le feraient s'ils étaient à l'état liquide. La facilité seule de cette union varie avec l'espèce de métal soumise à l'expérience.

En chauffant, dans les mêmes conditions, des métaux différents tenus au contact, j'ai obtenu divers alliages, fait démonstratif de la diffusion des corps solides l'un dans l'autre à une température où l'état liquide ne se trouve pas encore atteint. Enfin, j'ai même pu

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXVIII, p. 23, 1894.

réaliser la volatilisation de certains métaux non fondus et obtenir, par exemple sur du cuivre, un enduit de laiton, en chauffant ce métal avec du zinc maintenu à une faible distance.

Pour expliquer ces faits, j'ai admis que dans les corps solides, comme dans les corps liquides et les gaz, les molécules ne vibrent pas toutes avec la même vitesse à une température donnée.

Si l'on regarde la température comme ayant pour expression la force vive des molécules, on reconnaîtra que, dans un corps donné, il n'y a jamais *uniformité complète de température*. Certains points seront, pour un instant, plus chauds, d'autres plus froids. Les premières molécules pourront donc correspondre à l'état liquide *si la température moyenne du corps est suffisamment élevée* et provoquer l'apparition des propriétés caractéristiques de cet état.

Cette explication est évidemment indépendante de la nature chimique de la matière : elle ne s'applique pas seulement aux métaux ou aux corps simples, mais plus généralement à tous les corps composés supportant une élévation de température suffisante sans que leur espèce chimique soit détruite.

En s'assurant si ceux-ci jouissent de propriétés semblables à celles que j'ai constatées chez les métaux, on pourra être fixé sur sa valeur.

Je me suis donc proposé de vérifier si les corps composés manifestent également une certaine liquidité, c'est-à-dire une mobilité moléculaire au-dessous de leur point de fusion, et je me permets de communiquer à la Classe des observations faites sur quelques sulfures de métaux ; dans un article à venir, je m'occuperai de corps appartenant à d'autres genres.

Je le dirai dès maintenant, les expériences que j'ai faites ont conduit à un résultat positif. Comme les métaux, les sulfures que j'ai examinés se soudent bien au-dessous de leur point de fusion, mais avec une facilité inégale, selon leur espèce. J'en ai même rencontré un, le sulfure de zinc, dont les particules ne se sont pas du tout soudées dans les conditions où les autres formaient des masses compactes. D'autre part, tous les sulfures employés, hormis celui de zinc et d'arsenic, ont passé de l'état amorphe, ou tout au moins d'un état où les cristaux n'étaient même pas apparents au microscope, à l'état cristallin sans avoir été liquéfiés ; la plupart ont donné des cristaux microscopiques, tandis que d'autres, par exemple le sulfure d'argent

et le sulfure d'antimoine, ont donné des cristaux visibles à l'œil nu. Ce fait me paraît démontrer, d'une manière plus évidente encore que la formation des alliages à l'aide de métaux non fondus, que tout n'est pas au repos dans un corps solide et que, du moins à une certaine température, les molécules jouissent d'une mobilité assez grande pour s'orienter et se grouper comme elles le font quand un corps passe de l'état gazeux ou liquide à l'état solide. Des essais faits à des températures différentes ont établi, en outre, que tout au moins pour le sulfure de bismuth, la mobilité moléculaire n'est pas encore éteinte à la température ordinaire ; elle se manifeste seulement avec une vitesse considérablement moindre ; c'est ainsi qu'à la température de 265°, j'ai obtenu en quatre-vingt-dix heures le même effet de cristallisation que celui que présentait un échantillon conservé, à la température ordinaire, depuis onze années.

Cette observation ne me paraît pas sans conséquence pour certaines théories pétrographiques. En effet, s'il est déjà possible d'observer un changement d'état physique dans un agglomérat après onze années d'exposition à la température ordinaire, il est permis de penser que nombre de phénomènes de cristallisation, voire de formation de minéraux, dans les roches agglomérées par la pression, aux dépens de matières à l'état solide, peuvent être rattachés au défaut de rigidité complète de la matière à l'état solide, sans qu'il soit absolument nécessaire de faire intervenir l'action de dissolvants quelconques.

Je passe à présent au détail des expériences et des résultats spéciaux.

DESCRIPTION DES ESSAIS.

Les expériences ont eu lieu exclusivement sur des sulfures qui s'obtiennent facilement à l'état amorphe par précipitation et qui peuvent être lavés et séchés sans altération. Il a été fait choix : des sulfures d'argent ; d'arsenic : As^2S^3 ; d'antimoine : Sb^2S^3 ; de bismuth ; de cuivre : CuS ; d'étain : SnS ; de cadmium, de plomb et de zinc.

La poudre bien sèche de chacun de ces sulfures a été *agglomérée* par pression, en cylindres, en vue de mettre seulement les grains de

poudre au contact : la pression a été ménagée de manière à obtenir des cylindres facilement *friables* entre les doigts et non une soudure plus ou moins forte, comme c'est le cas quand on agit sous pressions extrêmes.

Chaque cylindre a été coupé en deux parties; l'une de celles-ci, destinée à subir l'action de la chaleur, a été enfermée dans un tube en verre vidé d'air et scellé à la lampe; l'autre partie, destinée à servir de témoin, a été enfermée dans un tube à part. Enfin, j'ai soumis aussi à l'action de la chaleur de la poudre *non agglomérée* des sulfures, enfermée également dans un tube vidé.

Tous les tubes ont été portés ensemble dans le même thermostat à la température de 265°, excepté le sulfure d'arsenic, qui a été chauffé à 150° seulement pendant le même temps (*), savoir, pendant neuf jours, de 7 à 8 heures; la nuit, la chauffe était interrompue.

RÉSULTATS.

1° Sulfure d'argent : Ag_2S .

a. Le cylindre aggloméré s'est contracté et crevassé d'une manière notable. Sa couleur est devenue *gris d'acier*, avec éclat métallique prononcé; à la surface apparaissent des soulèvements anguleux produits par la cristallisation. Les grains de sulfure s'étaient soudés au point qu'il n'a pas été possible de briser, à la main, le cylindre malgré son état crevassé. Coupé à la pince, il a présenté une cassure cristalline d'outre en outre; elle rappelait entièrement celle d'un morceau d'acier trempé.

b. Le sulfure d'argent en poudre non comprimée a fait prise; il s'est agglutiné, mais sans donner une masse aussi solide que la précédente.

La poudre montre, au microscope, des traces évidentes de cristallisation; mais les cristaux n'ont pu grandir parce que leur alimentation était compromise par le défaut de continuité de la matière en poudre.

(*) Dans une première série d'essais, j'avais remplacé l'air du tube par de l'acide sulfhydrique; mais j'ai préféré vider les tubes pour me mettre à l'abri de la dissociation des sulfures que pouvait provoquer l'acide sulfhydrique.

En somme, dans une masse agglomérée de sulfure d'argent, l'élévation de la température provoque la formation de centres de cristallisation et par conséquent de cristaux assez grands pour être constatés à l'œil nu dans la cassure. Le résultat est surtout apparent quand on compare le sulfure chauffé avec celui qui ne l'a pas été; ce dernier est noir, sans éclat métallique, et le microscope ne permet pas de constater avec certitude une structure cristalline.

2° Sulfure d'antimoine : Sb_2S_3 .

a. *Cylindre aggloméré de sulfure rouge*. Ce sulfure a abandonné un peu d'eau : il contenait par conséquent encore une certaine proportion d'*hydrate*. Sa couleur était, après la chauffe, d'un gris métallique; il avait la surface tapissée de cristaux visibles à l'œil nu. La masse était entièrement cristalline et très solide; les surfaces des crevasses étaient tapissées de cristaux isolés.

b. *Sulfure d'antimoine noir aggloméré*. Il a fourni un résultat analogue au précédent; la différence se trouve dans l'absence de cristaux isolés à la surface et dans l'absence de vapeurs d'eau.

c. *Sulfure d'antimoine rouge en poudre*. Il s'est converti en une poudre microcristallisée, mais qui est restée, pour ainsi dire, *meuble*.

3° Sulfure d'arsenic : As_2S_3 .

Ce sulfure, qui a été chauffé seulement à 150° pour éviter sa fusion, n'a pas cristallisé. Il s'est agglutiné seulement en une masse, rappelant dans sa cassure l'orpiment qui a été fondu.

4° Sulfure de bismuth : Bi_2S_3 .

a. *Sulfure aggloméré*. Est devenu très dur, avec éclat métallique à la surface. Il a cristallisé, mais en petits cristaux. Après avoir laissé ce sulfure trois jours de plus (en tout : douze jours) dans le thermostat, les cristaux sont devenus aussi grands que ceux qui s'étaient formés dans un autre cylindre après onze années d'exposition à la température ambiante. (Voir plus haut.)

b. *Sulfure en poudre*. Tout en ayant foncé de couleur, ce sulfure est devenu moins gris que le précédent. Il est passé à l'état cristallin, mais il a conservé, au toucher, l'état onctueux du graphite, propre à

la poudre primitive; il tache les doigts, tandis que le sulfure d'abord aggloméré ne laisse plus de trace sur la peau.

5° *Sulfure de cadmium* : CdS.

A un premier examen, ce sulfure apparaît comme n'ayant pas subi de changement, si ce n'est dans son état d'agglomération qui est devenu plus solide. Au microscope, on reconnaît nettement, par places, de petits bouquets de cristaux jaunes, transparents, à facettes triangulaires, rappelant complètement les pyramides de greenokite naturelle. Le sulfure de cadmium cristallise donc plus difficilement que les précédents; il y a tout lieu de croire qu'en prolongeant la durée de la chauffe, ou bien en élevant la température, on atteindra un résultat plus complet.

6° *Sulfure de cuivre*.

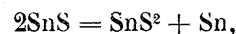
a. *Sulfure aggloméré*. Le sulfure aggloméré par la pression est bleu foncé à la surface, avant la chauffe. Après avoir été chauffé, il s'est contracté considérablement et il est devenu une masse noire, très dure et très solide, formée d'un amas de cristaux microscopiques noir brillant.

b. *Sulfure en poudre*. Le sulfure de cuivre précipité et séché est vert foncé et sans trace de cristallisation. Chauffé, il devient noir, reste meuble, tout en se convertissant en cristaux microscopiques que l'on peut distinguer seulement sous un fort grossissement.

7° *Sulfure stanneux* : SnS.

a. *Sulfure aggloméré*. Ce sulfure s'est comporté d'une manière particulière, en ce sens que sa modification physique a été accompagnée d'un changement chimique qui s'est opéré sur une partie de sa masse.

Environ la moitié est passée à l'état de sulfure stannique et d'étain, selon



réaction qui rappelle la décomposition bien connue de l'oxyde stanneux sous l'influence de la chaleur.

Le sulfure stannique a sublimé en partie en donnant de fins cristaux. Le sulfure stanneux restant a fourni de beaux cristaux rouge-

brun. Sa masse, très solide, présente des crevasses dans lesquelles on retrouve des particules d'étain. Sa surface a l'éclat métallique de l'étain, sans doute par suite de la présence de points de ce métal.

b. *Sulfure en poudre*. La poudre a également donné du sulfure stannique et de l'étain. Le sulfure stannique a sublimé, tandis que le sulfure stanneux, de couleur noir-bleu, est resté meuble.

8° *Sulfure de plomb aggloméré*.

Il est devenu de couleur plus grise, sans éclat métallique proprement dit. Il s'est fortement agglutiné et présente, au microscope, une infinité de points brillants qui sont autant de facettes de cristaux. La cristallisation, dans le cas présent, n'a pas fusionné les petits cristaux en des individus plus gros.

9° *Sulfure de zinc aggloméré*.

A subi peu de changements et n'a pas permis de reconnaître, avec certitude, s'il y a eu cristallisation ou non.

* * *

L'ensemble de ces résultats prouve, je pense, que les sulfures des métaux, comme ceux-ci mêmes, se soudent et éprouvent des modifications physiques, même dans l'état solide. La formation de cristaux ne nécessite donc pas toujours un état de la matière où la mobilité moléculaire est évidente comme dans l'état liquide ou gazeux. Le retour de la matière vers son état d'équilibre stable se poursuit toujours, mais avec une lenteur d'autant plus grande que la température est plus basse, ou mieux, que la solidité ou le frottement intérieur des molécules est plus prononcé (*).

Liège, Institut de chimie générale,
septembre 1895.

(*) Ces lignes étaient écrites quand j'ai eu connaissance du travail que M. Schott, d'Iéna, a fait sur la dilatation des verres, travail dans lequel il dit explicitement que les particules du verre peuvent changer leurs positions relatives à une température bien inférieure à celle où le verre se ramollit. (Voir *Ueber die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas*, von Dr SCHOTT, Berlin, Druck von L. Simion, 1892.) Je suis heureux de constater l'accord de mes expériences sur les sulfures avec l'observation de M. Schott sur les verres.