

N° 123. — Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal ;
par MM. W. SPRING et G. DE BDECK.

La raison de la solubilité ou de l'insolubilité de certains corps dans un liquide donné n'est pas encore connue. Peut-être est-elle la résultante d'un nombre de facteurs plus ou moins grand, parmi lesquels il y aurait lieu de citer le *degré de condensation* (polymérisation) du corps examiné. Plusieurs exemples paraissent montrer qu'il en est ainsi ; nous rappellerons celui de l'aldéhyde : corps soluble dans l'eau en toute proportion, sous l'état C^2H^4O , et qui devient presque insoluble quand il passe à l'état de *paraldéhyde* $(C^2H^4O)^3$; il est même complètement insoluble quand il est devenu *métaldéhyde*. S'il est permis de généraliser ce fait, on est conduit à voir, dans les corps insolubles, *des polymères* de substances pou-

vant exister sous un état physique plus simple ; elles seraient douées alors de propriétés plus variées. De cette façon, se vérifierait une remarque déjà faite souvent (1) : que la multiplicité des propriétés est en relation avec le degré de simplicité de la matière, et que, par une polymérisation de plus en plus forte, la matière est comme amortie, c'est-à-dire de moins en moins *justiciable* de la chimie.

On ne connaît pas encore beaucoup de corps inorganiques présentant deux états caractérisés, l'un par l'insolubilité, et l'autre par une solubilité relative. Aux hydrates de fer et d'aluminium, connus depuis longtemps, il n'y a lieu d'ajouter que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic, étudiés par M. Schulze (2), et le sulfure de fer de M. H. Ikight (3), du moins si l'on veut se borner aux corps qui ont fait l'objet d'un examen assez complet (4).

Il nous a paru utile de vérifier si le nombre de ces corps pouvait être augmenté.

Dans l'affirmative, non seulement le caractère *d'insolubilité* perdrait ce qu'il peut encore avoir d'absolu aujourd'hui, mais on pourrait aussi être conduit vers l'explication de la formation de nombre d'espèces minérales cristallisées pour lesquelles on n'a pas connu, du moins jusqu'à présent, d'état autre que l'état solide.

Guidés par ces considérations, nous avons complété une étude que l'un de nous avait entreprise depuis plusieurs années déjà (5), et que des circonstances indépendantes de sa volonté l'avaient obligé à interrompre.

On peut obtenir une solution de sulfure de cuivre dans l'eau pure, en précipitant d'abord une solution d'un sel de cuivre quelconque par de l'acide sulfhydrique, et en lavant par décantation le précipité à l'aide d'une solution d'acide sulfhydrique dans l'eau. A mesure que les matières étrangères (acides, sels, etc.) sont éliminées, le sulfure de cuivre passe à l'état soluble et fournit un liquide foncé, noir quand il est vu en masse, et brun quand on le

(1) W. SPRING, *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 5, p. 501.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. 25 et 27.

(3) *Journal of chem. Society*, 1883, p. 163.

(4) E. GRIMAU, *Conférences de la Société chimique*, p. 92.

(5) *Ber. der Deutsch. chem. Gesell.*, 1883, p. 1142. — Note mentionnant l'existence probable du sulfure de cuivre sous un état soluble dans l'eau. J'ai appris que le même fait avait été observé quelques mois auparavant par M. H. Wright. Voici comment ce chimiste s'exprime dans le *Journal of chem. Society* : « I have noticed the same appearance (solution of ferrous and ferric sulphides) when cupric sulphide has been treated with an amount of potassium cyanide insufficient to effect its solution ».

regarde sous une épaisseur assez faible. Il a une légère fluorescence verdâtre. Pour obtenir un produit plus pur, il est avantageux de faire usage d'une solution ammoniacale d'un sel de cuivre, parce qu'alors le précipité formé d'abord ne contient pas de soufre libre.

La solution, obtenue de cette façon, renferme encore beaucoup d'acide sulfhydrique et contient peut-être un sulphydrate de cuivre $\text{Cu}(\text{SH})_2$. Par une ébullition de peu de durée, on peut expulser complètement H_2S sans provoquer une précipitation notable de sulfure de cuivre.

Le liquide foncé, filtré et limpide, a été analysé. On y a dosé le cuivre et le soufre en vue de s'assurer si le corps dissous répondait à la formule CuS ou CuS_2H_2 . Le rapport trouvé pour le métal et le métalloïde a démontré la formule CuS .

Le sulfure de cuivre se conserve assez bien si la solution ne renferme que 5 grammes de CuS par litre d'eau. Des solutions quatre à cinq fois plus concentrées ne peuvent se conserver que quelques heures.

Le liquide, suffisamment étendu, a été soumis à l'analyse spectrale, en vue de s'assurer si le sulfure de cuivre s'y trouve véritablement à l'état dissous. On observe que ce liquide absorbe environ la moitié du rouge fourni par la flamme d'une lampe à gaz ; le violet est complètement éteint, ainsi que la moitié environ du bleu. Le vert, le jaune, l'orangé et le reste du rouge ne sont pas absorbés. Si on examine le liquide sous une plus forte épaisseur, le spectre conserve le même *facies* ; seulement, l'absorption du rouge et du bleu est plus complète. En résumé, le liquide se comporte comme une solution et non comme un liquide *trouble*.

A l'occasion de ce résultat, nous devons mentionner les observations que M. Ebell (1) a faites à propos du lavage, à fond, de l'outremer. Si l'on emploie de l'eau pure, il arrive un moment où l'outremer paraît passer en solution et fournit un liquide bleuâtre, dans lequel on ne peut saisir aucun trouble, même sous une épaisseur de 2 centimètres.

M. Ebell pense que l'on n'a pas là affaire à une véritable solution, mais plutôt à un état physique particulier, produit parce que l'outremer serait plus facilement *mouillé* (?) par l'eau pure que par l'eau tenant des matières étrangères en solution. Pour lui, l'état colloïdal de beaucoup de corps ne pouvait être un état de *dissolution complet*.

(1) *Ber. der Deutsch. chem. Gesell.*, t. 16, p. 2429.

Nous n'y contredisons pas ; mais nous nous permettrons de demander si cette distinction est bien utile, et pourquoi l'on devrait se borner à considérer, comme véritablement solubles, seulement les substances qui ne sont pas précipitées par l'addition de matières étrangères à leur solution dans l'eau. A ce compte-là, beaucoup de sels alcalins devraient être considérés comme insolubles, parce que l'alcool les précipite de leur solution.

Il y a plutôt lieu d'admettre, entre la *solubilité absolue* et l'*insolubilité absolue* (si tant est qu'elle existe), une évolution dont les différents termes peuvent être représentés par des corps différents.

Si nous nous plaçons dans cet ordre d'idées, il paraîtra intéressant de connaître, pour chaque substance soluble, et en particulier pour le sulfure de cuivre, pour quelle dose de matière étrangère ajoutée à l'eau l'insolubilité se produit. M. H. Schulze (1) a déjà fait un travail de l'espèce pour le sulfure d'antimoine soluble qu'il a découvert. Nous avons suivi le procédé qu'il a indiqué, afin de permettre la comparaison immédiate des résultats.

On prenait, pour chaque essai, 10 centimètres cubes de la solution de sel dont on se proposait de déterminer le pouvoir *coagulant*, et on y laissait tomber 10 gouttes de la solution colloïdale. On retournait le tube deux fois, et l'on s'assurait si le trouble était produit. Un tube *témoin*, contenant 10 centimètres cubes d'eau pure additionnée de 10 gouttes de la solution de sulfure de cuivre, facilitait le jugement.

La solution servant à ces déterminations renfermait 1^{er},5 de sulfure de cuivre par litre. On a opéré aussi avec une solution plus diluée, et avec une autre d'une concentration supérieure à 1,5 ; les résultats ont été du même ordre.

Le tableau suivant contient le titre au-dessous duquel une solution d'un des corps mentionnés ne produit plus la précipitation du sulfure de cuivre ; ainsi :

Chlorure de potassium..... 1 : 333

signifie qu'une solution contenant moins de 1 gramme de ce sel dans 333 grammes d'eau ne détruit pas l'état colloïdal du sulfure de cuivre.

A. — *Sels de métaux monoatomiques.*

Ferrocyanure de potassium..... 1 : 62
Iodure de potassium..... 1 : 80

(1) *Journ. prakt. Chem.* 1883, t. 27, p. 320.

Sulfate de potassium.....	1 : 117
Ferrocyanure de potassium.....	1 : 127
Bromure de potassium.....	1 : 133
Chromate de potassium.....	1 : 133
Hyposulfite de sodium.....	1 : 157
Chlorate de potassium.....	1 : 166
Benzoate de sodium.....	1 : 166
Carbonate de sodium.....	1 : 200
Acétate de sodium.....	1 : 221
Dithionate de potassium.....	1 : 222
Phosphate de sodium.....	1 : 252
Oxalate d'ammonium.....	1 : 255
Chlorure de potassium.....	1 : 333
Sulfate de potassium.....	1 : 333
Chlorure de sodium.....	1 : 400
Azotate de potassium.....	1 : 500
Bichromate de potassium.....	1 : 2083
Bicarbonat de sodium.....	1 : 2500

B. — *Sels de métaux biatomiques.*

Dithionate de baryum.....	1 : 2242
Azotate de baryum.....	1 : 2677
Sulfate de cadmium.....	1 : 3442
Azotate de cadmium.....	1 : 3483
Chlorure de baryum.....	1 : 3921
Sulfate de manganèse.....	1 : 5518
Sulfate de magnésium.....	1 : 6830
Chlorate de plomb.....	1 : 6988

C. — *Sels de métaux triatomiques.*

Alun d'ammonium.....	1 : 31896
Alun de chrome.....	1 : 58889
Sulfate d'aluminium.....	1 : 90909

D. — *Acides.*

Acide acétique.....	Ne précipite pas
Acide tartrique.....	<i>Idem</i>
Acide citrique.....	1 : 20
Acide succinique.....	1 : 100
Acide oxalique.....	1 : 162
Acide sulfurique.....	1 : 208
Acide chlorhydrique.....	1 : 733

L'examen de ces nombres montre que le pouvoir de précipiter le sulfure de cuivre de sa solution (ou de coaguler son état colloïdal, si l'on préfère), n'est en relation simple ni avec le poids moléculaire du sel, ni avec le volume moléculaire ; mais l'atomicité du

métal du sel joue un rôle évident, car on voit que les aluns et le sulfate d'aluminium agissent encore à des degrés de dilution extrême, et que les sels des métaux biatomiques ont un pouvoir dix à vingt fois plus grand que les sels de potassium ou de sodium.

M. H. Schulze a fait connaître la même particularité dans son étude sur le sulfure d'antimoine dissous; mais si l'on compare ses nombres aux nôtres, on voit que le sulfure de cuivre est précipité, en moyenne, par des solutions de deux à trois fois moins concentrées. L'énergie avec laquelle l'eau tient ce corps en solution est donc moindre que celle avec laquelle elle retient le sulfure d'antimoine.

Nous nous proposons de rechercher si d'autres corps peuvent aussi prendre l'état colloïdal, et spécialement d'étudier les réactions de double décomposition auxquelles cet état pourra se prêter.