

fourneaux des environs; l'absence de la magnésie et la présence d'une grande quantité de manganèse semblent la rendre propre à cet usage (1).

(1) Comme la plupart des minerais de fer ont pour gangues des matières très-siliceuses, il n'est guère probable que la jeffersonite, qui l'est beaucoup elle-même, puisse souvent leur servir de fondant. Au surplus, la magnésie, si la jeffersonite en contenait, ne serait pas un obstacle à ce qu'on l'employât à cet usage; car lorsque cette terre se trouve avec d'autres bases, elle forme des verres au moins aussi fusibles que ceux qui renferment une quantité équivalente d'alumine. P. B.

Sur les sulfures qui proviennent de la réduction de quelques sulfates par le moyen du charbon.

PAR M. P. BERTHIER, Ingénieur au Corps royal des Mines.

ON sait depuis long-temps qu'à la température de la chaleur blanche, le charbon transforme en sulfures tous les sulfates qui ne sont pas très-facilement décomposables par la chaleur seule; mais jusqu'ici on s'est peu occupé de rechercher quelle est la nature et la composition des différens sulfures que l'on peut obtenir ainsi. C'est cette recherche que je me suis proposé de faire, pour un certain nombre de ces sulfures, en entreprenant les expériences dont je vais rendre compte. Ces expériences m'ont donné les moyens de résoudre la question encore indécise de savoir si les alcalis et les terres alcalines sont à l'état métallique dans leurs sulfures préparés par la voie sèche. Elles sont si simples, que l'on est étonné qu'elles n'aient pas été faites plus tôt: on va voir qu'elles eussent conduit de la manière la plus directe et la plus évidente à la connaissance de la nature des alcalis et des terres alcalines, connaissance que l'on n'a acquise, relativement aux terres alcalines, que par des moyens indirects et par des raisonnemens fondés sur des analogies.

On a coutume de procéder comme il suit lorsque l'on veut réduire un sulfate par le charbon. On pulvérise les deux substances, on les passe

à travers un tamis de soie, et on les mêle ensemble le plus exactement possible; on introduit ce mélange dans un creuset de terre, on le recouvre d'une couche de poussière de charbon épaisse d'un travers de doigt pour le garantir du contact de l'air, puis on adapte au creuset un couvercle qu'on lûte avec de l'argile, et enfin on chauffe ce creuset, pendant une heure ou deux, dans un fourneau à vent ordinaire. Cette méthode a l'avantage de n'exiger ni beaucoup de temps ni une température élevée; elle est très-bonne pour préparer les sulfures que l'on doit employer comme réactifs; mais alors ces sulfures ne sont jamais absolument purs, parce que, comme il n'est pas possible de calculer rigoureusement la proportion de charbon qui est nécessaire pour opérer la réduction (1), si l'on en met une quantité insuffisante, le sulfure est mélangé de sulfate, et si, pour éviter cet inconvénient, on emploie un excès de ce combustible comme il convient de le faire, il en reste dans le sulfure.

J'ai trouvé que l'on se procure très-aisément des sulfures parfaitement purs en chauffant les sulfates dans des creusets brasqués de charbon, sans les mélanger avec ce combustible (2): après avoir placé le sulfate, broyé ou non, dans le creuset, on remplit celui-ci avec de la brasque

(1) Dans l'acte de la réduction, le charbon est converti, partie en acide carbonique, partie en oxide de carbone; la proportion relative de ces deux gaz n'est pas la même pour les différens sulfates, et il y a lieu de croire qu'elle varie pour chaque sulfate selon les circonstances.

(2) Le creuset brasqué est un instrument très-précieux et dont on ne fait pas un assez fréquent usage. J'ai déjà fait connaître

que l'on tasse fortement, et on le bouche avec un couvercle que l'on assujettit avec de l'argile, afin que le charbon ne puisse pas se brûler, etc. Cette méthode est fondée sur la propriété qu'ont les sulfates de se réduire par voie de cémentation, comme la plupart des oxides, lorsqu'on les tient exposés, en contact avec le charbon, à une température convenable, pendant un temps suffisant. Le temps qu'exige la réduction dépend: 1°. de la température, 2°. de la fusibilité des sulfures, et 3°. du volume des masses. Les sulfates sont tous réductibles à la simple chaleur blanche; mais la réduction est d'autant plus prompte que la température est plus élevée. Lorsque les sulfures sont fusibles à la température à laquelle on opère, ils se réunissent en globules à mesure qu'ils se forment, et comme leur pesanteur spécifique est toujours beaucoup plus grande que celle des sulfates dont ils proviennent, ces globules ne tardent pas à couler au fond des creusets: il en résulte que la brasque étant toujours en contact immédiat avec les sulfates, ceux-ci se décomposent très-rapidement. Aussi, dans ce cas, la réduction peut-elle se faire en quelques heures, même lorsque l'on opère sur plusieurs centaines de grammes de matière. Quand, au contraire, les sulfures sont infusibles, ils restent interposés entre la brasque et les sulfates, et alors la réduction est lente,

ailleurs ses principaux avantages: ces avantages consistent, 1°. en ce qu'il est infusible; 2°. en ce qu'il peut contenir toutes les matières terreuses en fusion, sans les altérer; et 3°. en ce qu'il opère la réduction de presque tous les oxides métalliques par le seul contact et sans qu'il soit nécessaire de mélanger aucun corps combustible avec ces oxides, etc.

parce qu'elle ne peut avoir lieu qu'en se propageant, à travers la croûte de sulfure déjà formée, de la surface au centre des masses, et elle exige un temps d'autant plus long que ces masses sont plus considérables. L'expérience m'a appris que, dans ce cas, lorsqu'on opère sur 25 à 30 grammes de sulfate, la réduction n'est complète qu'au bout d'environ deux heures. Il suit de là qu'il ne serait ni avantageux ni commode d'appliquer la méthode de réduction par cémentation à la préparation des sulfures peu fusibles, tels que le sulfure de barium, etc., que l'on voudrait obtenir en grande quantité pour les employer comme réactifs : mais cette méthode est précieuse comme moyen de recherche, non-seulement parce qu'elle donne des sulfures purs, et dont par conséquent il est possible de déterminer exactement la composition par l'analyse ; mais encore parce qu'elle permet de recueillir sans perte le sulfure produit par la réduction d'un sulfate, et de conclure, par différence, le poids des matières volatiles qui se dégagent pendant la réduction. C'est ce qu'on va voir par les exemples que je vais rapporter.

Si l'on chauffe dans un creuset brasqué, à la température d'un essai de fer, du sulfate de baryte, du sulfate de strontiane ou du sulfate de chaux parfaitement purs et préalablement calcinés, le sulfure qui en résulte forme une masse bien agglomérée, que l'on peut retirer du creuset sans la briser, en cernant doucement la brasque avec la lame d'un couteau : or, en prenant le poids de ce sulfure, on trouve que la perte que le sulfate a éprouvée est précisément égale au poids qui représente la somme des quantités

d'oxigène contenues dans sa base et dans son acide. Si, d'un autre côté, on dissout le sulfure dans l'acide muriatique, on peut s'assurer qu'il ne se dégage pendant la dissolution que du gaz hydrogène sulfuré parfaitement pur, et qu'il ne se forme ni dépôt de soufre, ni acide oxigéné ayant ce combustible pour base ; enfin, si l'on chauffe une portion du sulfure dans un creuset d'argent avec trois ou quatre fois son poids de nitre, on remarque que l'on régénère exactement la quantité de sulfate correspondante à la portion de sulfure employé, et que le sulfate régénéré ne renferme ni excès de base ni excès d'acide (1). Ces trois expériences concordent, et prouvent, de la manière la plus évidente, que les sulfures qui proviennent des sulfates de baryte, de strontiane et de chaux ne contiennent pas d'oxigène, et par conséquent que leur base est à l'état métallique.

Les sulfures que l'on obtient en réduisant par le charbon le sulfate de potasse et le sulfate de soude sont également à base métallique ; car ils se dissolvent dans les acides avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré pur et sans dépôt de soufre, etc., et ils sont transformés en sulfates neutres par le nitrate de baryte (2) ; mais

(1) Lorsqu'on opère sur le sulfure de barium, il suffit de délayer dans l'eau et de saturer d'acide muriatique ; quand on opère sur d'autres sulfures, on sature de même d'acide muriatique, et l'on recueille la portion du sulfate régénéré qui peut rester insoluble ; mais ensuite on décompose la portion dissoute en précipitant d'abord la base par un sous-carbonate alcalin pur, puis l'acide sulfurique par un sel de baryte, après avoir fait bouillir avec de l'acide muriatique.

(2) On chauffe dans un creuset de platine, on délaye dans l'eau, on sature d'acide muriatique et on lave le sulfate de

il n'est pas possible de chercher une preuve de ce fait dans la proportion d'oxygène qui se dégage pendant la réduction, comme pour les sulfures de barium, etc., parce que les sulfures de potassium et de sodium sont tellement fusibles et tellement volatils que la plus grande partie pénètre dans la brasque, tandis que le reste se dissipe en vapeurs (1).

Lorsqu'on chauffe le sulfate de magnésie avec du charbon, il ne donne qu'un résidu pulvérulent composé de magnésie mêlée d'une petite quantité de sulfure; mais en analysant ce mélange, on trouve que le sulfure qu'il contient doit être à base de magnésium. Le sulfure de magnésium peut d'ailleurs être obtenu en combinaison avec d'autres sulfures, comme le sulfure de potassium, etc. Ainsi sous le rapport de la sulfuration comme sous beaucoup d'autres rapports, la magnésie forme le passage entre les alcalis et les terres.

Puisque dans la réduction des sulfates qui ont pour base une terre alcaline, il ne se dégage pas de soufre, et que la perte que ces sulfates éprouvent est plus grande que celle qui correspondrait à l'oxygène de leur acide, il faut nécessairement qu'il se volatilise en outre un

baryte; puis on précipite l'excès de baryte contenu dans la liqueur par le sulfate d'ammoniaque, on évapore et on calcine, ce qui donne du sulfate de potasse, et on voit d'après le résultat que la quantité de potasse contenue dans ce sel correspond à la quantité d'acide sulfurique contenu dans le sulfate de baryte, etc.

(1) M. Vauquelin et M. Gay-Lussac ont émis l'opinion que les sulfures alcalins sont à base métallique il y a déjà quelques années; et ils l'ont appuyée sur des raisonnemens si plausibles, qu'on pouvait les considérer comme équivalens à des preuves.

autre corps qui fasse partie constituante de la base: l'expérience donne rigoureusement la proportion de ce corps, et il suffirait d'opérer la réduction en vases clos pour s'assurer, en recueillant les gaz, en les mesurant et en les analysant, que ce corps n'est autre que l'oxygène. Ces expériences auraient donc pu conduire à la découverte de la composition des terres alcalines, ainsi que je l'ai dit en commençant.

Quant aux alcalis, on serait arrivé au même résultat en suivant une marche inverse, c'est-à-dire en cherchant combien une quantité déterminée de sulfure peut régénérer de sulfate, et comme il est assez difficile de se procurer du sulfure pur, on aurait opéré, soit sur un mélange de sulfure et de charbon, que l'on obtient aisément, soit sur une combinaison de sulfure alcalin avec un autre sulfure, combinaison que l'on prépare aussi très-facilement, ainsi que je le ferai voir plus bas, et l'on aurait dosé avec tout le soin possible soit le charbon mélangé, soit le sulfure combiné avec le sulfure alcalin.

Je vais présenter le détail des expériences qui ont servi de base à ce que je viens d'exposer; je passerai ensuite en revue différens sulfures métalliques, et je ferai connaître, en terminant, quelques combinaisons de sulfures qui n'ont pas encore été observées.

205. de sulfate de baryte artificiel calciné, ayant été chauffés dans un creuset brasqué à la température de 150°, ont donné 148,4 de sulfure: perte 56,6 = 0,28. Ce sulfure était blanc, nuancé de gris dans quelques parties, faiblement aggloméré, s'égrenant entre les doigts, grenu, à grains cristallins. Il se dissolvait complètement

Sulfate de baryte.

dans l'eau sans la colorer. L'acide muriatique dégagait de l'hydrogène sulfuré de la dissolution sans la troubler sensiblement. Pour transformer ce sulfure en sulfate, on a essayé, 1°. de le griller, mais il est resté presque inaltérable; 2°. de le traiter par l'acide nitrique et par l'eau régale, mais on n'a pu éviter le dégagement d'une grande quantité d'hydrogène sulfuré; 3°. de le chauffer avec du chlorate de potasse, mais ce sel ne l'a attaqué qu'incomplètement; 4°. enfin, de le faire détonner avec du nitre: ce moyen a parfaitement réussi, en élevant la température jusqu'à la chaleur blanche; en délayant dans l'eau et saturant d'acide muriatique, on a trouvé que la liqueur ne contenait point d'acide sulfurique, mais seulement une trace insignifiante de baryte.

120g. de sulfate de baryte cristallisé d'Auvergne, réduit en poudre, ayant été chauffés dans un creuset brasqué au four à porcelaine de Sèvres, ont donné une masse de sulfure fortement agglomérée, à cassure grenue cristalline, d'un gris légèrement rosacé, et pesant 86g.: la perte a donc été de 34g. = 0,28, comme dans la première expérience.

La quantité d'oxygène contenu dans le sulfate de baryte étant théoriquement de 0,285, il est évident que le sulfure produit par la réduction de ce sel est le sulfure de barium BS², qui doit être composé de:

Barium.....	0,8099	..	100
Soufre.....	0,1901	..	24,47

Sulfate de strontiane.

20g. de sulfate de strontiane artificiel, parfaitement pur et calciné, chauffés dans un creuset brasqué à la température de 150°, ont donné une masse blanche, grenue, agglomérée, mais friable, pesant 12g.,80; perte: 7g.,20 = 0,35: or,

la quantité d'oxygène contenu dans le sulfate est de 0,33; le sulfure obtenu est donc le sulfure de strontiane Sz S², composé de:

Strontium.....	0,7517	..	100
Soufre.....	0,2683	..	36,6

la différence des résultats ne peut être attribuée qu'à une petite perte accidentelle.

20g. de sulfate de chaux limpide du Puy (Haute-Loire), chauffés, etc., ont donné 10g.,76 de sulfure; perte: 9g.,24 = 0,462: or, le sulfate de chaux cristallisé contient 0,467 d'eau et d'oxygène; le sulfure obtenu est donc le sulfure de calcium CS², composé de:

Calcium.....	0,561	..	100
Soufre.....	0,439	..	78,3

Ce sulfure était parfaitement blanc et opaque, il n'avait éprouvé aucun commencement de fusion, et il conservait la forme des morceaux de gypse que l'on avait employés: ils s'est dissous, etc. Il est presque inaltérable par le grillage.

En chauffant à la chaleur blanche du sulfate de potasse ou du sulfate de soude avec la moitié de leur poids de charbon en poudre, on obtient une masse noire faiblement agglomérée, et qui n'adhère presque pas au creuset. C'est un mélange de sulfure de potassium ou de sulfure de sodium et de charbon. Si l'on place dans les creusets quelques morceaux de sels de la grosseur d'une noisette environ, on trouve ces morceaux transformés en sulfures purs, et l'on voit qu'à cet état ces sulfures sont mamelonés, cristallins, translucides et d'un beau rouge de chair. Les sulfures de potassium et de so-

Sulfate de potasse, sulfate de soude

dium sont très-avides d'eau, et ils se dissolvent dans ce liquide en développant une vive chaleur. Lorsqu'ils sont mêlés de charbon, ils s'embrasent dès qu'on les humecte; ils sont très-difficiles à griller, ils se transforment en sulfates, mais lentement, et il ne s'en dégage pas du tout de soufre.

Le sulfure de potassium KS^2 , qui provient du sulfate, doit être composé de :

Potassium.....	0,7089 ..	100
Soufre.....	0,2911 ..	41,06

et le sulfure de sodium analogue NS^2 doit contenir

Sodium.....	0,5913 ..	100
Soufre.....	0,4087 ..	69,27

100g. de sulfate de potasse doivent produire 63g.,3 de sulfure de potassium.

100g. de sulfate de soude doivent produire 55g. de sulfure de sodium.

Sulfate de magnésie.

10g. de sulfate de magnésie pur et récemment calciné, réduits à la température de 150° , ont donné un résidu blanc friable, pesant 3g.,95; perte : 6g.,05.

1g.,5 de cette matière ayant été mis en ébullition avec de l'eau, il est resté de la magnésie pure, qui s'est dissoute sans effervescence dans les acides. La liqueur contenait de l'hydrosulfate de magnésie, et a donné 0,18 de magnésie par la potasse.

1g. de la même matière ayant été chauffé au rouge avec du nitre, on a obtenu, par les procédés d'analyse ordinaires, 0,90 de magnésie, et 0,85 de sulfate de baryte, qui équivalent à 0,12 de soufre. D'après ces expériences, la matière devait être composée de :

Magnésie ...	0,780	} Sulfure de magnésium. 0,192
Magnésium..	0,072	
Soufre.....	0,120	
	0,972	

En rectifiant ce résultat par le calcul théorique, on trouverait :

Magnésie ...	0,786	} Sulfure..... 0,214
Magnésium..	0,094	
Soufre.....	0,120	

et alors la perte du sulfate, par la réduction, aurait dû être de 0,608 au lieu de 0,605. On ne saurait mettre en doute, d'après cela, qu'il y ait eu production de sulfure de magnésium.

Lorsqu'on chauffe du sulfate de magnésie mélangé de charbon, à une température même peu élevée, il abandonne presque tout son acide, et il ne se forme pas, à beaucoup près, autant de sulfure de magnésium que quand on traite le sel sans mélange de charbon dans un creuset brasqué à une haute température.

10g. de sulfate de cuivre, privé d'eau par la calcination, autant qu'il est possible de le faire sans le décomposer, réduits à la température de 150° , ont donné 4g.,76 de sulfure, mélangé de quelques grenailles de cuivre rouge. Le sulfure, débarrassé des grenailles, a été trouvé, par l'analyse, avoir la même composition que le sulfure CS . Le sulfate abonde donc, en produisant ce sulfure, la moitié du soufre qu'il contient. D'après cela, il devrait donner 0,499 de sulfure CS : si l'on n'en a obtenu que 0,476, c'est probablement parce qu'une partie du sulfate a été totalement décomposée par la chaleur, avant que la cémentation ait pu pénétrer jusqu'au centre de la masse.

Sulfate de cuivre.

La présence des grenailles de cuivre dans le sulfure CS faisait présumer qu'il ne pouvait pas se former de sulfure inférieur. Pour m'en assurer, j'ai fait un mélange, à parties égales, de ce sulfure et de cuivre métallique en limaille, et je l'ai exposé à une température élevée dans un creuset brasqué : il y a eu une perte du poids d'environ 0,06, et j'ai obtenu un sulfure semblable à celui que j'avais employé, et un culot de cuivre rouge parfaitement pur, et un peu plus pesant que le cuivre introduit dans le mélange. Il résulte de cette expérience que le cuivre et le sulfure CS sont sans action l'un sur l'autre; l'augmentation de poids du cuivre semble prouver aussi que le sulfure se laisse en partie décomposer par le charbon.

Sulfate de
zinc.

308 de sulfate de zinc calciné, ayant été chauffés dans un creuset brasqué à la température de 150°, n'ont laissé que 148,5 de résidu = 0,15.

30 autres grammes du même sel, tenus pendant une heure à la simple chaleur blanche dans un creuset brasqué, ont laissé un résidu du poids de 138,2 = 0,44.

Ces résidus étaient l'un et l'autre en masse friable, composée de grains cristallins, le premier de couleur brune, le second d'un blond clair : je les ai analysés tous les deux, et j'ai trouvé dans le premier 0,355 de soufre, et dans le second environ 0,340 : cette différence dans la proportion du soufre provient de ce que le résidu brun était mélangé d'une quantité très-notable de sulfure de fer, tandis que le résidu blond n'en contenait que très-peu, et la présence du sulfure de fer est due à ce que le sulfate de

zinc qu'on a employé n'avait pas été parfaitement purifié, et renfermait encore du sulfate de fer. Ces expériences prouvent que le sulfate de zinc se réduit très-aisément, même à une température peu élevée, et que le sulfure qu'il produit est identique avec la blende, c'est-à-dire que c'est le sulfure ZS^2 , composé de

Zinc.....	0,667	— 100
Soufre.....	0,333	— 50

Rien ne sera donc plus facile maintenant que de préparer ce sulfure par la voie sèche, ce que l'on n'avait pas encore pu faire jusqu'à présent.

On a vu, que dans l'une des expériences précitées, le sulfate de zinc n'a produit que 0,15 de sulfure; cependant, d'après les quantités de soufre et de zinc que renferme ce sel, il devait en produire la moitié de son poids : il y a donc eu une volatilisation très-considérable pendant l'opération. Comme la blende est fixe et indécomposable par la chaleur, on ne pouvait expliquer cette volatilisation qu'en admettant ou qu'une portion du sulfate avait été décomposée par la chaleur avant d'être réduite, ou que le sulfure avait été lui-même en partie décomposé par l'action du charbon. On avait opéré sur de trop petites quantités pour que la première supposition parût vraisemblable, j'ai donc dû rechercher, par une expérience directe, si le charbon a réellement la faculté de décomposer le sulfure de zinc : le résultat a été affirmatif, comme on va le voir. On a chauffé dans un creuset brasqué, à la température de 150°, pendant une heure, un morceau de blende de

(1) *Annales des Mines*, tome III, page 474.

Pontpéan, pesant 205 : après l'opération, il n'a plus pesé que 115 ; il était arrondi, ce qui prouve qu'il avait été au moins à demi fondu, compacte, brun, à cassure lamelleuse brillante, et presque en tout semblable à la blende employée. On l'a chauffé de nouveau de la même manière, et il s'est réduit à 65 : il était alors d'un brun presque noir, parce que tout le sulfure de fer contenu dans la blende s'y était concentré. Ainsi, dans les deux opérations, la perte a été de 0,67. Il est probable que si l'on eût mélangé ensemble de la blende en poudre et du charbon, la volatilisation aurait eu lieu complètement en très-peu de temps. Malheureusement, cette décomposition ne s'effectue qu'à une température très-élevée, et il n'est guère probable, d'après cela, qu'on puisse employer ce procédé pour extraire en grand le zinc de la blende. Comme la réduction du sulfure de zinc par le charbon est due sans aucun doute à l'affinité de ce combustible pour le soufre et à la tendance qu'a le zinc à se volatiliser, il doit se dégager à-la-fois, pendant l'opération, du zinc métallique et du sulfure de carbone. Je n'ai pas essayé de recueillir ces substances, parce que cela aurait été embarrassant ; mais j'ai reconnu la formation du sulfure de carbone dans une circonstance analogue, savoir : dans la décomposition du sulfure d'antimoine par le charbon (1). Pour cela, j'ai chauffé à la chaleur blanche, dans une cornue de grès, un mélange

Sulfure
d'antimoine.

(1) J'ai constaté cette décomposition par une expérience qui a été publiée dans les *Annales des Mines*, tome III, page 560.

de 1005 de sulfure d'antimoine en poudre et de 65 de charbon, et j'ai fait passer les gaz qui se sont dégagés dans un petit tube à moitié plein d'eau : ayant arrêté l'opération au bout d'environ trois quarts d'heure, j'ai trouvé au fond du tube un liquide huileux, incolore, et qui présentait tous les caractères du sulfure de carbone ; j'ai pu en peser plus de 105 : la matière qui restait dans la cornue ne renfermait plus que 0,14 de soufre, au lieu de 0,27, que devait en contenir le sulfure employé.

Il suit de ce qui précède que le carbone, en vertu de la tendance qu'il a à se combiner avec le soufre, peut réduire plusieurs sulfures métalliques, indécomposables par la chaleur seule. Il paraît même que ce combustible a de l'action sur presque tous les sulfures ; car on remarque que la plupart, tels que le sulfure de fer, le sulfure de cuivre, etc., diminuent toujours sensiblement de poids lorsqu'on les chauffe pendant un certain temps dans des creusets brasqués de charbon.

Lorsqu'on chauffe le sulfate de plomb dans un creuset brasqué à la chaleur rouge, il se transforme en sous-sulfure PS, et il y a dégagement de gaz acide sulfureux. Quand on l'expose à une température plus élevée, une partie du sous-sulfure se volatilise, et une autre partie se décompose en abandonnant du plomb pur.

Le sulfate de manganèse se réduit très-facilement. Lorsqu'après l'avoir mélangé avec un excès de charbon, on le chauffe à la simple chaleur blanche, le sulfure qu'il produit est pulvérulent, noir et sans éclat : ce sulfure se dissout très-rapidement dans l'acide muriatique et dans

Sulfate de
plomb.

Sulfate de
manganèse.

l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré parfaitement pur; il renferme par conséquent tout le soufre du sulfate, et il est composé de

Manganèse.....	0,6588	—	100
Soufre.....	0,3612	—	56,52

Lorsqu'on expose le sulfate de manganèse en petite quantité à la haute température d'une forge d'essai dans un creuset brasqué, le sulfure qui en résulte se fond et se présente sous la forme d'un culot caverneux, à cassure grenue et cristalline, d'un gris de fer foncé avec un éclat demi-métallique. Si l'on n'emploie qu'une petite quantité de sulfate, le sulfure est de même nature que le précédent, et le sel en donne, à très-peu près les 0,59 de son poids; mais si l'on opère sur une quantité un peu considérable, on obtient moins de 0,59 de sulfure, et ce sulfure renferme moins de 0,36 de soufre, parce qu'il arrive alors qu'une portion du sulfate est décomposée par la chaleur avant que la réduction ait pu se propager jusqu'au centre de la masse.

Le sulfure de manganèse est tellement avide d'oxygène, que lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, même concentré, ou par l'eau régale, il décompose toujours en même temps l'eau et l'acide. On ne peut l'analyser exactement qu'en le chauffant avec du nitre, ou, mieux, avec du nitrate de baryte.

J'ai réduit au creuset brasqué le protosulfate de fer et le persulfate que l'on obtient en évaporant à siccité une dissolution de protosulfate mêlée d'acide nitrique. En opérant sur 205., il est résulté des deux sulfates deux sulfures absolument

semblables l'un et l'autre, pour l'aspect, au sulfure que l'on prépare en fondant du fer avec un excès de soufre, c'est-à-dire au protosulfure FS^2 : cependant, en analysant ces sulfures, j'ai trouvé dans le premier 0,34 de soufre, et dans le second 0,325 au lieu de 0,37 qu'en renferme le protosulfure. Il est évident que cette différence vient de ce qu'une certaine portion des sulfates est décomposée par la chaleur avant qu'elle puisse être atteinte par la cémentation, et que, si l'on n'opérait que sur de très-petites masses, ou si l'on graduait très-lentement la chaleur, la réduction aurait lieu sans aucune perte de soufre, et produirait par conséquent le sulfure FS^2 parfaitement pur.

Les sulfures de fer qui contiennent moins de soufre que le protosulfure, sont des mélanges de ce dernier et de fer à l'état de fonte. Le sulfure FS n'existe pas, ou du moins il ne peut pas se former par la voie sèche. J'ai fondu au creuset brasqué 205. de protosulfure FS^2 artificiel avec 125. de fil de fer: ce mélange, au lieu de produire le sulfure FS dont il contenait les élémens, a donné deux culots superposés qui se sont séparés sous le choc du marteau; l'un, semblable par l'aspect au sulfure ordinaire, et l'autre, analogue à la fonte, demi-ductile, gris de fer, et à cassure lamelleuse: ce dernier contenait 0,025 de soufre, c'était de la fonte mêlée de sulfure; le premier était au contraire du protosulfure mêlé d'un peu de fonte. Ces deux substances ne se séparent jamais complètement l'une de l'autre, et il m'est arrivé plusieurs fois d'obtenir des culots dans lesquels elles étaient comme entrelacées d'une manière plus ou moins distincte, parce que

je n'avais pas tenu ces culots en fusion pendant un assez long-temps : alors on aperçoit presque toujours le sulfure cristallisé en trémies pyramidales et très-aiguës au milieu de la masse de fonte ; d'autres fois, au contraire, on trouve au milieu des culots de sulfure qui résultent de la décomposition du sulfate de fer par le charbon, des grains de fonte qui s'en détachent aisément, quoiqu'ils ne soient pas plus gros que la tête d'une épingle.

Il me paraît très-vraisemblable qu'il en est du carbure de fer comme du sulfure, et que cette substance peut constituer avec le fer des mélanges dans lesquels elle est retenue par simple adhérence. Les fontes carburées ne sont probablement que des mélanges de cette espèce, et non des combinaisons particulières de fonte et de carbone.

Toutes les fois que l'on chauffe du protosulfure dans un creuset brasqué il diminue notablement de poids. Ce fait semble prouver qu'il est décomposé par le charbon ; mais cette décomposition est lente et elle exige une haute température.

Sulfures
composés.

Les sulfures alcalins et les sulfures alcalins terreux s'unissent très-aisément entre eux, et avec la plupart des sulfures métalliques, par la voie sèche. Quoique cette union puisse avoir lieu à-peu-près en toutes proportions, les corps qui en résultent sont de véritables combinaisons et non pas de simples mélanges. En effet, ces corps sont parfaitement homogènes, et ne conservent souvent aucune trace des propriétés physiques de leurs composans ou du moins d'un de leurs composans. Il y en a un grand nombre

qui sont facilement fusibles quoiqu'ils renferment, même en assez forte proportion, un sulfure infusible par lui-même ; enfin on observe que lorsque l'on chauffe, à quelque température que ce soit, des sulfures de densités très-différentes, jamais-on ne les obtient en culots superposés, ainsi que cela arrive quand on traite de cette manière deux substances qui ne sont douées d'aucune affinité l'une pour l'autre, et qui n'ont pas la même pesanteur spécifique, par exemple un métal et un silicate fusible. Ces combinaisons de sulfures sont analogues aux alliages et aux matières vitreuses.

On obtient les combinaisons de sulfures en chauffant, à une température suffisante pour fondre ces combinaisons, soit des sulfures dans des creusets brasqués ou non, soit des sulfates dans des creusets brasqués. Le dernier procédé est le plus simple, et c'est celui que j'ai suivi pour préparer les composés que je vais faire connaître. J'ai opéré dans une forge d'essai, c'est-à-dire à la température de 150° au moins, toutes les fois que j'ai eu à traiter des sulfures fixes ; mais lorsque l'un de ces sulfures était volatile, j'ai employé un fourneau à vent ordinaire qui donnait environ 70° de chaleur.

5g. de sulfate de potasse, et 5g. de sulfate de baryte, ont donné un culot de sulfure pesant 5g.,6, et qui, par conséquent, devait contenir :

Sulfure de potassium..... 0,357
Sulfure de barium..... 0,643

Sulfate de
potassium et
de barium.

Il en résulte que plus de la moitié du sulfure de potassium produit par le sulfate de potasse s'est volatilisé pendant l'opération.

Le sulfure double était bien fondu, un peu spongieux, grenu, cristallin, translucide et d'un rouge de chair foncé : il s'est dissous dans l'eau en produisant une chaleur sensible, mais peu considérable, et sans laisser de résidu.

Sulfure de potassium et de cuivre.

5g. de sulfate de potasse, et 5g. de sulfate de cuivre calciné, ont donné un culot de sulfure pesant 5g.,6 qui devait être composé de :

Sulfure de potassium..... 0,55

Sulfure de cuivre..... 0,45

La volatilisation a été presque nulle : le culot était arrondi, mais excessivement boursoufflé, d'un noir légèrement métalloïde, et ressemblant à une scorie de forge : il avait une saveur caustique et sulfureuse. Les morceaux, exposés à l'air, se sont effleuris. L'eau le décompose en dissolvant le sulfure de potassium, et laisse le sulfure de cuivre sous la forme d'une poudre noire.

Si la composition du sulfate de potassium ou de la potasse n'était pas connue, il serait facile de la déterminer en analysant avec soin l'un des sulfures doubles dont je viens de parler.

Sulfure de sodium et de calcium.

10g. de sulfate de soude fondu, et 25g. de sulfate de chaux cristallisé, ont produit 14g.,15 de sulfure double composé de :

Sulfure de sodium..... 0,26

Sulfure de calcium..... 0,74

Il s'est volatilisé une quantité considérable de sulfure de sodium. Le composé formait un culot caverneux et bulleux, d'un rose rougeâtre un peu nacré, à cassure grenue et cristalline. Il se dissolvait complètement dans l'acide muriatique, et la dissolution ne contenait pas la moindre trace d'acide sulfurique.

Le même sulfure, soumis à la température de 150°, s'est converti en une masse compacte, grenue et cristalline, et il a éprouvé une perte de 0,16, due à la volatilisation d'une partie du sulfure de sodium qu'il contenait.

10g. de sulfate de soude fondu et 20g. de sulfate de plomb ont donné un culot pesant 19g., compacte, fragile, à cassure unie, d'un gris de plomb assez éclatant. Il adhérait, par sa partie inférieure, à un petit bouton de plomb pur, du poids de 3g.,5. L'eau décompose le sulfure double, en dissolvant tout le sulfure de sodium. Le résidu est le sous-sulfure de plomb PS; car, en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique concentré, jusqu'à ce que tout le soufre soit brûlé, il ne se convertit pas en entier en sulfate, et la liqueur contient du nitrate de plomb. S'il n'y eût eu aucune volatilisation de sulfure, le culot aurait pesé 20g.,3, au lieu de 19g.. Il devait contenir 0,20 à 0,25 de sulfure de sodium.

Sulfure de sodium et de plomb.

10g. de sulfate de soude fondu, et 15g. de sulfure d'antimoine natif, ont produit un culot pesant 17g.; il aurait dû peser 20g.,5 : ainsi, il s'est volatilisé, pendant l'opération, environ 3g.,5 de sulfure d'antimoine et de sulfure de sodium. Le culot était compacte, à cassure luisante, d'un brun rouge peu foncé, et sans aucun éclat métallique. Il contenait un petit bouton de régule d'antimoine à sa partie inférieure; mais le poids de ce bouton s'élevait à peine à 0g.,5. Le sulfure double devait être composé, à peu près, de :

Sulfure de sodium et d'antimoine.

Sulfure d'antimoine..... 0,77

Sulfure de sodium..... 0,23

Il était déliquescent : en le traitant par l'eau bouillante, on a obtenu une liqueur brune, opaque, et un résidu de kermès d'une teinte foncée : la liqueur, ayant été neutralisée peu-à-peu avec de l'acide muriatique, a déposé du kermès jusqu'à la fin, et n'a pas donné de soufre doré; elle s'est complètement décolorée, et il s'en est dégagé du gaz hydrogène sulfuré, mais en petite quantité. On pourrait préparer, par ce procédé, du kermès très-beau et très-pur.

Sulfure de sodium et de manganèse.

5g. de sulfate de soude fondu, et 10g. de sulfate de manganèse calciné, ont donné un culot de sulfure double bien fondu, compacte, à cassure grenue, opaque, d'un rouge analogue à la couleur du tartre brut, sans éclat métallique. Ce culot pesait 7g.,8 : d'après cela, on trouve aisément qu'il devait contenir 0,26 de sulfure de sodium. Ainsi, le sulfure de manganèse, qui est métallique et d'un noir foncé, et que l'on ne peut fondre qu'en employant la chaleur d'une forge d'essai, perd son éclat et sa couleur, et devient fusible à la température de 60°, lorsqu'on le mêle avec le tiers de son poids de sulfure de sodium. Il me semble résulter de cette observation la preuve évidente qu'il y a combinaison dans l'union des deux sulfures.

Sulfure de barium et de cuivre.

5g. de sulfate de baryte, et 10g. de sulfate de cuivre calciné, ont donné un culot pesant 8g.,10 (1). Ce culot était parfaitement fondu, compacte, fragile, très-lamelleux, d'un gris de bronze à l'extérieur, mais d'un gris de plomb éclatant à l'intérieur; il ressemblait beaucoup à

(1) Cet essai et tous les suivans ont été faits à la température de 150°.

de la galène. On y apercevait çà et là quelques grenailles de cuivre rouge. Il s'est promptement effleuré à l'air. Il devait contenir :

Sulfure de barium..... 0,45
Sulfure de cuivre..... 0,55

Dans ce composé, le sulfure de barium acquiert l'aspect métallique, et un éclat que n'a pas même le sulfure de cuivre pur.

Sulfure de barium et de fer.

10g. de sulfate de baryte, et 10g. de protosulfate de fer, ont donné un culot pesant 11g.,5. Ce culot était parfaitement fondu, homogène, compacte, sans bulles, à cassure unie ou légèrement cristalline, et d'un gris métallique foncé, sans aucune teinte du jaune de bronze du protosulfure de fer pur. Il devait être composé de :

Sulfure de barium..... 0,626
Protosulfure de fer..... 0,574

Ici une demi-partie de sulfure de fer suffit pour donner l'aspect métallique au sulfure de barium.

Sulfure de barium et de plomb.

15g. de sulfate de baryte et 15g. de sulfate de plomb ont donné un culot qui n'a pesé que 17g.; ce qui prouve qu'il y avait eu une grande volatilisation de sulfure de plomb. Il était bien fondu, mais un peu bulleux, à cassure lamelleuse, brillante, d'un jaune sale, sans éclat métallique : il était recouvert d'une grande quantité de grenailles de plomb pur. En traitant ce sulfure par l'eau, il s'en est séparé du sulfure de plomb, et l'on a reconnu que la proportion de ce sulfure s'élevait à peine à 0,10.

Sulfure de calcium et de cuivre.

5g. de sulfate de chaux cristallisé, et 10g. de sulfate de cuivre distillé, ont donné un culot parfaitement fondu, pesant 6g.,47 : il était bulleux, à cassure grenue et cristalline, d'un gris

métallique bleuâtre, et il ressemblait assez à du sulfure d'antimoine. On y voyait quelques grenailles très-petites de cuivre rouge : l'acide acétique en a séparé le sulfure de calcium avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, et sans dissoudre la plus petite trace de cuivre. Il devait être composé de :

Sulfure de calcium..... 0,33

Sulfure de cuivre..... 0,67

Sulfure de calcium et de fer. 208 de sulfate de chaux cristallisé, et 208 de protosulfate de fer anhydre ont donné un culot pesant 178,23. Ce culot était fondu et arrondi, mais très-boursoufflé et caverneux, et d'un gris-blanc métallique, peu éclatant. Il devait contenir :

Sulfure de calcium..... 0,49

Protosulfure de fer..... 0,51

Sulfure de magnésium, de cuivre et de fer. J'ai essayé aussi de combiner le sulfure de magnésium avec le sulfure de cuivre et avec le sulfure de fer; j'ai effectivement obtenu ces combinaisons, même en culots fondus, en réduisant divers mélanges de sulfate; mais je n'ai pas pu réussir à les obtenir parfaitement pures, et elles se sont toujours trouvées contenir une assez grande proportion de magnésie. La présence d'un sulfate alcalin n'a pas pu non plus déterminer la réduction complète du sulfate de magnésie en sulfure de magnésium, et empêcher qu'une grande partie de ce sel ne se décomposât, en laissant un résidu de magnésie.

RECHERCHES

Sur les mortiers, etc.; par L.-J. VICAT, 1 vol. in-4, 1818.

MÉMOIRE

RELATIF à la fabrication des pouzzalanes artificielles; par le même, An. de chim., tom. 15, pag. 365.

EXTRAIT; par M. COMBES, Élève-Ingénieur des Mines.

LES calcaires dont on retire la chaux par la calcination sont purs ou mélangés de substances étrangères, telles que la silice, l'alumine, la magnésie, les oxides de fer et de manganèse. Quand la pierre calcaire est pure, la calcination ne produit point d'autre effet que celui de chasser l'acide carbonique combiné avec la chaux. Il est indifférent, pour ces sortes de pierres, de les calciner trop long-temps ou à une température plus élevée que celle qui est strictement nécessaire pour chasser l'acide carbonique.

Pierres à chaux.

Effet de la cuisson.

Quant aux calcaires mélangés de silice, d'alumine ou d'oxides de fer et de manganèse, l'action du feu, après avoir chassé l'acide carbonique, opère une combinaison entre la chaux et les autres oxides : ici, si l'on élève trop la température, cette combinaison éprouvera un commencement de fusion ou de vitrification, et la chaux ne sera plus susceptible de fuser par l'action de l'eau. Il est donc nécessaire de calciner seulement au degré convenable la seconde espèce de pierres calcaires.

La combinaison de la silice avec la chaux est prouvée par la différence d'action de l'acide ni-