

peurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

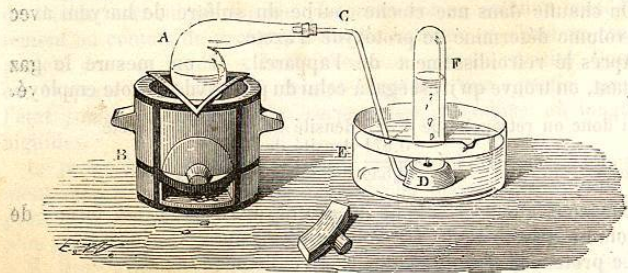
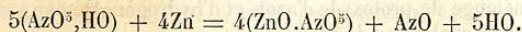


Fig. 47.

On peut encore préparer le protoxyde d'azote en faisant agir l'acide azotique très-étendu sur le zinc, et chauffant légèrement :



COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ammoniaque. AzH^3 .

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 4 vol.

Historique. — Le gaz ammoniac est connu depuis fort longtemps, mais on le confondait avec le carbonate d'ammoniaque. Black distingua ces deux corps, et Priestley fit voir que l'ammoniaque renferme de l'azote et de l'hydrogène, mais ce fut Berthollet qui établit sa composition en 1785.

État naturel. — L'ammoniaque existe en petite quantité dans l'air, à l'état de carbonate et d'azotate. On en trouve dans le guano. Ce gaz se produit toujours dans la décomposition des matières animales.

Nous dirons d'abord dans quelles circonstances l'ammoniaque peut se former.

Les substances organiques contiennent souvent de l'azote au nombre de leurs éléments; elles peuvent donner naissance à de l'ammoniaque :

- 1° Lorsqu'elles se décomposent spontanément;
- 2° Lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur;
- 3° Lorsqu'on les chauffe avec un alcali hydraté, la potasse, par exemple; tout l'azote de la matière organique se dégage alors à l'état d'ammoniaque.

L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir dans plusieurs circonstances pour produire de l'ammoniaque. Ainsi, quand on fait passer

simultanément un excès d'hydrogène et un composé oxygéné de l'azote sur de la mousse de platine légèrement chauffée, il se produit de l'ammoniaque (M. Kuhlmann) :



Dans cette réaction, on peut remplacer le platine par du sesquioxyde de fer (M. Reisel).

Plusieurs métaux, et particulièrement l'étain, le zinc et le fer, traités par l'acide azotique, produisent également de l'ammoniaque qui reste à l'état d'azotate.

Pour expliquer la production de l'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur les métaux, on peut admettre que, sous l'influence de cet acide, l'eau est décomposée et que l'hydrogène mis en liberté réagit sur l'acide azotique et le transforme en ammoniaque : $\text{H}^2 + \text{AzO}^3 = \text{AzH}^3 + 5\text{HO}$.

Lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique et du zinc, et qui produit par conséquent de l'hydrogène, le dégagement de gaz cesse quelquefois complètement, et l'hydrogène se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état de sel ammoniacal.

L'ammoniaque prend encore naissance lorsqu'on expose le fer à l'action de l'air humide : l'eau est décomposée, son oxygène s'unit au fer pour former du sesquioxyde, et son hydrogène produit, avec l'azote de l'air, de l'ammoniaque, qui, se combinant avec l'acide carbonique de l'air, donne du carbonate d'ammoniaque. Aussi la rouille dégage-t-elle toujours de l'ammoniaque quand on la chauffe avec de la potasse.

Certains oxydes de fer et de manganèse naturels, quelques argiles et diverses matières terreuses, contiennent de l'ammoniaque. On en trouve aussi de petites quantités dans les pluies d'orage, à l'état de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque.

La présence de l'ammoniaque dans l'eau de pluie, aussi bien que dans les différentes substances citées précédemment, s'explique sans difficulté, puisqu'on a constaté dans l'air l'existence constante de ce gaz.

Les sécrétions des animaux, leurs urines, leurs excréments, contiennent de l'ammoniaque ou des corps qui se transforment facilement en sels ammoniacaux.

On peut dire en résumé que l'hydrogène et l'azote ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former de l'ammoniaque, et que cette combinaison se produit surtout avec facilité lorsque ces deux corps se rencontrent au moment où ils sortent d'une combinaison.

Propriétés. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur

vive et pénétrante, tout à fait caractéristique; il a une saveur âcre.

Sa densité est 0,596. Il est impropre à la respiration et à la combustion. Une bougie qu'on y plonge s'éteint immédiatement. Il n'est pas combustible dans l'air atmosphérique; mais lorsqu'on fait arriver ce gaz par un tube effilé à son extrémité, dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer; il brûle alors avec une flamme jaune en produisant de l'azote et de l'eau.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. M. Bussy a démontré qu'en l'exposant au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux, on peut le liquéfier. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac par une autre méthode: ce procédé consiste à faire passer d'abord du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent parfaitement sec. A la température ordinaire, ce chlorure peut absorber environ 320 fois son volume d'ammoniaque, et il laisse dégager tout ce gaz quand on le chauffe vers 40°. On introduit donc ce chlorure

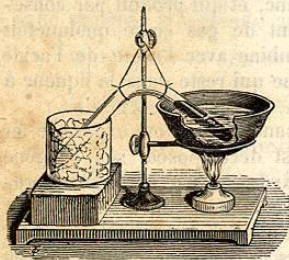


Fig. 48.

d'argent ammoniacal dans un tube de verre à parois épaisses, courbé sous forme de V et fermé à l'une de ses extrémités (fig. 48); après l'introduction du composé, l'autre branche est également scellée à la lampe. — Pour faire l'expérience, il suffit de plonger dans de l'eau à 40° la branche du tube qui contient le chlorure, tout en refroidissant l'autre branche avec de la glace; au bout de quelques instants, on voit s'y condenser un liquide incolore, transparent, qui est l'ammoniaque liquide. En effet, la tension exercée par le gaz ammoniac liquéfié n'est à 0° que de 4 atmosphères $\frac{1}{2}$; par suite, dès que le chlorure d'argent aura dégagé assez de gaz pour exercer cette pression, c'est-à-dire un volume qui, mesuré à la pression de 0^m,760, équivaldrait à 4 fois $\frac{1}{2}$ la capacité du tube, tout le gaz qu'il pourra encore émettre se liquéfiera nécessairement.

Lorsqu'on cesse de chauffer le chlorure d'argent, l'ammoniaque liquide repasse à l'état de gaz, qui est absorbé au fur et à mesure, et le composé $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$ se reforme.

La densité du gaz ammoniac liquéfié est 0,76. Faraday a pu solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'ammoniaque solide est blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide; son odeur est faible, parce que, à cette basse température, la tension de sa vapeur n'est pas considérable.

M. Carré fabrique depuis quelques années des appareils qui permettent de liquéfier l'ammoniaque avec facilité, et au moyen desquels on produit un froid très-intense qu'on utilise dans diverses circonstances, et notamment pour la préparation de la glace.

Le froid est produit par la vaporisation rapide de l'ammoniaque liquéfiée. Une dissolution ammoniacale saturée remplit aux trois quarts un cylindre A (fig. 49), communiquant par un tube C avec un récipient vide B. Si l'on chauffe le cylindre, la dissolution perd son gaz, qui va se liquéfier dans le récipient froid; le dégagement est terminé dès que le thermomètre *t* marque 130° environ. On plonge alors dans un haquet d'eau froide le cylindre A, et on place au milieu du récipient B l'eau que l'on veut solidifier; l'ammoniaque liquéfiée se vaporise peu à peu, parce que le gaz libre se redissout dans le cylindre A. Le froid produit par cette vaporisation suffit pour congeler l'eau qui est au milieu du récipient. On obtient ainsi environ 3 kilog. de glace pour 1 kilog. de charbon brûlé.

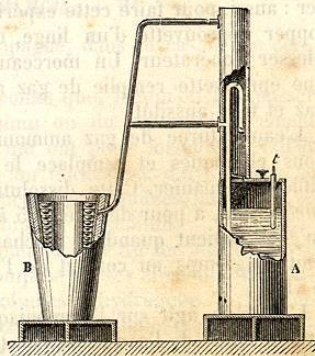


Fig. 49.

Quand l'opération est terminée, l'appareil est prêt à servir de nouveau.

Indépendamment de ces petits réfrigérants à marche intermittente, M. Carré construit de grands appareils à marche continue, que l'on emploie dans l'industrie.

L'ammoniaque se comporte comme une base énergique; elle forme avec les acides des sels bien définis, qu'on nomme *sels ammoniacaux*.

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur le sirop de violettes. Cette propriété, qui n'appartient qu'à un très-petit nombre de fluides élastiques, sert à le caractériser; aussi lui donne-t-on le nom d'*alcali volatil*. On reconnaît en général l'ammoniaque à trois caractères: 1° à son odeur; 2° à son alcalinité; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit lorsqu'on en approche un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer l'ammoniaque à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, elle est en partie décomposée et donne naissance à de l'azote et à de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène; cette décomposition est plus facile, si l'on

introduit dans le tube de porcelaine un faisceau de fils de platine. L'électricité peut aussi décomposer l'ammoniaque.

L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse; l'eau peut en dissoudre 1000 fois son volume. Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie d'ammoniaque pure, le gaz est absorbé instantanément, et l'eau vient frapper le haut de l'éprouvette avec assez de force pour la briser: aussi, pour faire cette expérience, faut-il avoir le soin d'envelopper l'éprouvette d'un linge, car les éclats de verre pourraient blesser l'opérateur. Un morceau de glace qu'on introduit dans une éprouvette remplie de gaz ammoniaque absorbe rapidement ce gaz et fond aussitôt.

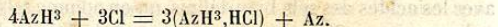
L'eau saturée de gaz ammoniaque est employée dans les réactions chimiques et remplace le gaz ammoniaque, qui serait plus difficile à manier. Cette dissolution, que l'on appelle *ammoniaque liquide*, a pour densité 0,85 à 10°. Elle abandonne tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe à 60° ou qu'on l'expose pendant longtemps au contact de l'air; elle le perd également dans le vide.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité, et forme de l'eau et de l'azote: $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

Il se forme toujours dans ces circonstances un peu d'azotate d'ammoniaque.

Sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange de gaz ammoniaque et d'oxygène se transforme en acide azotique: $AzH^3 + O^3 = AzO^5 + 3HO$ (M. Kuhlmann).

Le chlore décompose l'ammoniaque; si l'on fait passer dans ce gaz quelques bulles seulement de chlore, il se forme aussitôt des fumées blanches qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur et de lumière. Il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote:



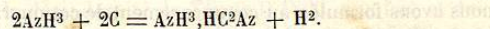
Le chlore décompose aussi l'ammoniaque liquide, mais alors l'action est moins énergique; elle n'est pas accompagnée de lumière. Si le chlore est en excès, il se forme du chlorure d'azote, $AzCl^3$, substance très-détonante.

Le brome agit comme le chlore sur le gaz ammoniaque.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniaque et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote. Mais, si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniaque dans de l'iode qu'on a préalablement refroidi, on obtient un liquide noir qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble qui sera étudié plus loin sous le nom d'*iodure d'azote* (M. Colin).

Le soufre et le phosphore n'agissent sur le gaz ammoniaque que sous l'influence de la chaleur; les produits de ces deux réactions n'ont pas été suffisamment examinés.

Le charbon décompose le gaz ammoniaque sous l'influence d'une température élevée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène:



L'hydrogène est toujours accompagné, dans ce cas, d'une certaine quantité d'azote.

Gay-Lussac et Thenard ont reconnu que, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniaque sur du potassium ou du sodium légèrement chauffé, il se forme des composés qui ont pour formules: AzH^2K — AzH^2Na . Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se trouve éliminé. Ces combinaisons, fortement chauffées, paraissent se décomposer en azotures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque sur du fer ou du cuivre chauffé au rouge, ce gaz se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène. Si la température n'est pas très-élevée, l'azote de l'ammoniaque se combine avec les métaux et forme des azotures métalliques. Le cuivre et le fer, portés au rouge naissant dans un courant de gaz ammoniaque, augmentent de poids d'une manière très-sensible, et se transforment en azotures (MM. Savart et Despretz).

Mais si les métaux sont chauffés au rouge vif, les azotures se décomposent par la chaleur, et le métal soumis à l'action du gaz ammoniaque n'éprouve qu'un changement dans ses propriétés physiques: il est alors devenu gris et cassant.

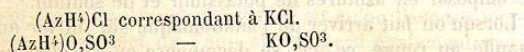
L'ammoniaque dissout plusieurs oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre et les protoxydes de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les oxydes alcalins et terreux paraissent être sans action sur le gaz ammoniaque; mais, en faisant passer à chaud, sur des oxydes métalliques réductibles par l'hydrogène, un courant de gaz ammoniaque, on produit de l'eau et des azotures métalliques, ou simplement de l'eau et des métaux réduits, si la température est portée jusqu'au rouge.

Théorie de l'ammonium. — Nous avons vu que l'ammoniaque formait avec les différents acides des sels bien définis: ainsi, avec l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3HCl ; avec l'acide sulfurique, AzH^3, HO, SO^3 , etc. Les sels ammoniacaux sont entièrement analogues par leurs propriétés, par leur forme cristalline, avec les composés correspondants du potassium ou du sodium. De plus, le sulfate d'ammoniaque, en s'unissant au sulfate d'alumine, donne un sel double appelé *alun* d'ammoniaque,

parfaitement isomorphe avec les aluns correspondants fournis par la combinaison du même sulfate d'alumine avec les sulfates de potasse ou de soude. Cependant les formules de ces sulfates ne sont nullement comparables; tandis que nous écrivons le sulfate d'ammoniaque AzH^3, HO, SO^3 , nous avons la formule du sulfate de potasse KO, SO^3 . Ce serait là une exception à la loi de l'isomorphisme que nous avons formulée au commencement de cet ouvrage: deux corps isomorphes ne posséderaient pas toujours une constitution correspondante.

Afin de faire disparaître cette anomalie, Ampère a proposé d'admettre l'existence d'un radical AzH^3 , qu'il a appelé l'ammonium, corps composé qui jouerait entièrement le rôle d'un corps simple, d'un métal, comme le potassium ou le sodium.

Si l'on adopte cette hypothèse, on pourra représenter par des formules correspondantes des composés analogues; ainsi:



Depuis Ampère, bien des tentatives ont été faites pour isoler l'ammonium; jusqu'ici on a échoué, mais cependant, lorsque nous parlerons des sels ammoniacaux, dans la seconde partie de ce livre, nous citerons certaines expériences qui semblent prouver l'existence de ce radical, mais en même temps son extrême instabilité.

Analyse. — Lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou par l'électricité, on reconnaît que ce gaz double de volume. Pour apprécier les quantités d'azote et d'hydrogène contenues dans le mélange gazeux, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniac avec 50 volumes d'oxygène, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique. En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau: en se reportant à la composition de l'eau, qui a été établie précédemment, on reconnaît que 112,5 volumes de vapeur d'eau correspondent à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

On voit donc déjà que 100 volumes de mélange contenaient 75 volumes d'hydrogène; pour apprécier la proportion d'azote, on met le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes, en contact avec un morceau de phosphore; il se fait une absorption de 12,5 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote: ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniac, en se décomposant, a doublé de volume,

100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniac ont donné, en se décomposant, 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, ou que 100 volumes d'ammoniac sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul; si l'on ajoute en effet à la demi-densité de l'azote 0,4860, une fois et demie la densité de l'hydrogène, ou 0,1038, la somme 0,5898 doit être égale à la densité de l'ammoniac. Or, la densité expérimentale est de 0,596: cette densité se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre théorique. L'ammoniac étant formée de 0,1038 d'hydrogène et de 0,4860 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniac de la proportion suivante:

$$\frac{0,4860 + 0,1038}{0,1038} = \frac{100}{x}$$

100 parties d'ammoniac contiennent donc 17,59 p. d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniac en cherchant la quantité de ce gaz qui se combine avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniac. On a reconnu que l'ammoniac et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniac. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniac correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniac est donc formée de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes; la formule AzH^3 représente sa composition et son équivalent, et le poids de cet équivalent est 17. — En effet:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ équivalent d'azote.} \dots\dots\dots = 14 \\ 3 \text{ équivalents d'hydrogène.} \dots\dots\dots = 3 \\ \hline 1 \text{ équivalent d'ammoniac } AzH^3 \dots\dots\dots = 17 \end{array}$$

Préparation. — La préparation de l'ammoniac est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation; mais on emploie de préférence le chlorhydrate d'ammoniac, ou le sulfate d'ammoniac, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

On chauffe dans un ballon A, ou mieux dans une cornue de terre, des poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac; le mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon; le reste est rempli de petits fragments de chaux caustique,

destinés à dessécher le gaz. Le gaz est recueilli sur le mercure dans l'éprouvette C (fig. 50).

On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlo-

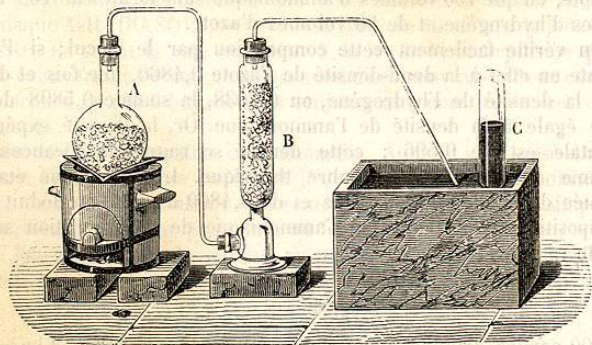
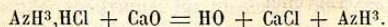


Fig. 50.

rure de calcium, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités de ce gaz, ni l'acide sulfurique, qui formerait immédiatement du sulfate d'ammoniaque; mais on peut faire passer le gaz à travers un tube plein de fragments de potasse caustique.

L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid; mais elle s'arrêterait bientôt si l'on ne chauffait le ballon avec quelques charbons. On reconnaît que le gaz est pur lorsqu'il est complètement absorbable par l'eau.

L'équation suivante rend compte de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque :



On peut aussi obtenir le gaz ammoniac en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce; il suffit d'une température de 60° pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme.

La dissolution d'ammoniaque (ammoniaque liquide) se prépare en recevant le gaz ammoniac, d'abord dans un flacon laveur où l'on a mis une petite quantité de lait de chaux pour absorber l'acide carbonique et les corps étrangers qui pourraient être entraînés, et ensuite dans une série de flacons qui contiennent de l'eau distillée.

Comme l'eau ammoniacale est plus légère que l'eau pure, le tube qui amène le gaz dans l'eau doit plonger jusqu'au fond du flacon; pour faciliter la dissolution de l'ammoniaque, on entoure les flacons condensateurs d'eau froide: on peut considérer la sa-

turation comme complète quand on voit de nombreuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

Usages. — L'ammoniaque est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. — Dans l'industrie, on l'utilise pour dissoudre le carmin, pour développer la couleur de l'orseille et pour en aviver d'autres. L'ammoniaque est constamment employée dans le dégraissage de la laine. Elle sert aussi à émulsionner la matière nacrée des écailles d'ablettes dont on enduit l'intérieur de globules de verre pour former les perles fausses.

On l'utilise en médecine contre les piqûres de guêpe et de cousin, etc. Quelques gouttes d'ammoniaque dans l'eau sucrée donnent un liquide susceptible d'arrêter les effets de l'ivresse, et de détruire le gonflement produit par l'acide carbonique, chez les herbivores qui ont mangé du fourrage humide.

L'ammoniaque jetée dans un espace vicié par l'acide carbonique rend à l'air sa salubrité.

CHLORE. Cl.

Équiv. en poids = 35,5. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — Scheele a découvert le chlore en 1774. Ce chimiste avait considéré le chlore comme de l'acide muriatique ou marin (acide chlorhydrique) privé de phlogistique, et l'avait nommé *acide marin déphlogistiqué*.

Lavoisier vint ensuite, qui regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxygène, et l'appela *acide muriatique oxygéné*.

Enfin, en 1809, Gay-Lussac et Thenard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore peuvent s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple; et, en effet, ce corps n'a jamais été décomposé.

Ampère lui a donné le nom de *chlore*, que tous les chimistes ont adopté.

État naturel. — Le chlore se trouve dans la nature combiné avec les métaux. On le rencontre surtout à l'état de chlorure de sodium, que l'on appelle *sel gemme*, lorsqu'on l'extrait du sein de la terre, et *sel marin*, quand on le retire des eaux de la mer.

Propriétés. — Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom, tiré du grec *χλωρός*, d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2,44; il est impropre à la combustion: lorsqu'on introduit une bougie allumée

dans une cloche remplie de ce gaz, sa flamme devient fuligineuse et s'éteint au bout d'un instant.

Le chlore est impropre à la respiration, et, de plus, délétère. Quelques bulles de chlore introduites dans les poumons produisent une suffocation violente, et peuvent même causer des lésions suivies de crachements de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent. Faraday l'a obtenu à l'état liquide en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux formés par la combinaison du chlore avec l'eau. Sous l'influence d'une faible élévation de température, cet hydrate de chlore se décompose, et l'on trouve au fond du tube deux couches liquides : la couche inférieure *a* est du chlore liquéfié, et la couche supérieure *b* de l'eau saturée de chlore (*fig.* 51).



Fig. 51.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre; la tension de sa vapeur est considérable : à 15° elle est de 4 atmosphères; aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés et suffisamment résistants.

Du chlore sec, que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très-rapidement sous la pression ordinaire.

Le chlore est soluble dans l'eau. Un volume de ce liquide en dissout 3,07 à 8°; c'est à cette température que la solubilité de ce gaz est maxima. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 50°, elle n'est plus que 1,09; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore, elle perd tout le chlore qu'elle contient. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore, et présente toutes les propriétés du chlore gazeux; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8°; et à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

On doit conserver la dissolution de chlore à l'abri de la lumière, attendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore, réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et dégage de l'oxygène. Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide hypochloreux et de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau. La dissolution de chlore doit être enfermée dans des flacons de verre bleu ou de verre ordinaire entourés de papier noir, afin d'éviter sa décomposition par la lumière solaire directe ou diffuse.

En refroidissant, à la température de + 2 ou 3°, une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties d'eau, ce qui correspond à la formule Cl,10HO. Il a été appliqué par Faraday à la préparation du chlore liquide.

Dans la préparation de l'hydrate de chlore, il faut éviter que la température ne s'abaisse au-dessous de zéro; la dissolution du chlore se congelant presque avec la même facilité que l'eau pure, les cristaux d'hydrate de chlore pourraient alors être mêlés de glace.

Le chlore a pour l'hydrogène une grande affinité.

L'action de ces deux gaz l'un sur l'autre ne se manifeste pas tant qu'on les conserve à l'abri de la lumière et à la température ordinaire; soumis à l'influence de l'électricité, de la chaleur ou de la radiation solaire, ces deux gaz se combinent immédiatement en faisant entendre une détonation violente.

Cette combinaison produit de l'acide chlorhydrique, qui résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation : ainsi 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène donnent 4 volumes d'acide chlorhydrique.

À la lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène s'unissent lentement et sans détonation; mais un mélange de ces deux gaz se conserve indéfiniment dans un lieu obscur.

Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène; les rayons violets ont seuls cette propriété : aussi peut-on exposer à la lumière directe du soleil un mélange de chlore et d'hydrogène contenu dans des vases de verre rouge, jaune ou vert, sans qu'il y ait combinaison. D'autre part, nous avons vu qu'on peut déterminer la combinaison instantanée de ces deux gaz en les soumettant à l'influence de la lumière bleue que produit la combustion d'un mélange de bioxyde d'azote et de vapeur de sulfure de carbone.

Quand le chlore sec a été exposé à la radiation solaire pendant quelque temps, il possède des affinités chimiques plus énergiques; il se combine avec l'hydrogène à la température ordinaire et à l'abri de la lumière (M. Draper).

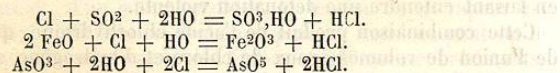
Toutefois certains chimistes pensent que cette énergie plus considérable tient à ce que le chlore contient de l'acide hypochloreux produit, sous l'influence de la radiation solaire, par l'action du chlore sur un peu d'eau restant dans le gaz.

Le chlore agit non-seulement sur l'hydrogène libre, mais encore sur un très-grand nombre de composés hydrogénés. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau est décomposée, et il se forme de l'acide

chlorhydrique et de l'oxygène. C'est en se fondant sur cette expérience que les chimistes avaient cru d'abord que le chlore était de l'acide muriatique oxygéné.

Sous l'influence de la radiation solaire et de la chaleur, le chlore peut donc enlever de l'hydrogène à l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. En même temps, l'oxygène de l'eau est mis en liberté. Cette décomposition de l'eau par le chlore joue un rôle considérable; elle explique une des propriétés les plus utiles du chlore, c'est son pouvoir oxydant. La solution d'acide sulfureux et celle de sulfate de protoxyde de fer, qui s'oxydent lentement à l'air, s'oxydent instantanément en présence du chlore. L'acide arsénieux ne se change pas à l'air en acide arsénique à la température ordinaire; le chlore en présence de l'eau opère de suite cette transformation.

Les égalités suivantes rendent compte de ces oxydations, basées sur la mise en liberté de l'oxygène dans la décomposition de l'eau par le chlore :



Le chlore pourra donc être employé, tantôt comme un agent d'oxydation, tantôt comme un agent de déshydrogénation.

Aucune matière colorante de nature organique ne résiste à l'action du chlore; la teinture de tournesol, l'indigo, l'encre, sont détruits par le chlore : cette propriété a été appliquée par Berthollet au blanchiment des toiles de coton, de chanvre et de lin.

Les matières animales, telles que la laine et la soie, ne peuvent être blanchies avec le chlore, qui les détruit très-rapidement.

Un corps hydrogéné, après avoir été soumis à l'action du chlore, retient souvent du chlore qui s'est substitué, équivalent pour équivalent, à l'hydrogène qui a formé de l'acide chlorhydrique.

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les miasmes et les matières organiques en décomposition.

L'odeur que répandent certaines substances en putréfaction est due à la présence d'une combinaison d'hydrogène et de soufre, appelée *acide sulhydrique*, que le chlore décompose.

Le chlore est donc employé pour désinfecter les substances qui dégagent de l'acide sulhydrique; de plus, cet acide étant éminemment délétère, on se sert du chlore pour combattre les asphyxies produites par l'acide sulhydrique. Mais le chlore, étant lui-même délétère, ne doit être administré qu'avec précaution.

Le chlore n'agit pas seulement sur les substances hydrogénées; il se combine directement avec plusieurs corps simples,

tels que l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, le potassium, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les introduit dans un flacon rempli de chlore (*fig. 52*).

Comme on le voit, dans un grand nombre de cas, le chlore se montre plus comburant que l'oxygène lui-même. Car pour s'unir à ce dernier gaz, les corps précédents ont besoin d'avoir été préalablement chauffés. D'ailleurs, le chlore chasse l'oxygène de beaucoup de ses combinaisons.

L'oxygène, l'azote, le charbon, sont les seuls métalloïdes qui ne s'unissent pas directement au chlore; presque tous les autres se combinent avec lui à la température ordinaire.

Un fil de cuivre chauffé à son extrémité que l'on plonge dans un flacon contenant du chlore gazeux, y brûle complètement en se transformant en chlorure de cuivre.

Le chlore est absorbé par la potasse, et en général par les bases énergiques : il se forme ainsi des chlorures, des hypochlorites et des chlorates.



Fig. 52.

Préparation du chlore. — Le chlore se retire de l'acide chlorhydrique ou des chlorures. Nous décrirons d'abord sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est formé d'un équivalent de chlore et d'un équivalent d'hydrogène; sa formule est HCl.

Tous les corps qui, en agissant sur cet acide, tendent à s'emparer de l'hydrogène, mettent le chlore en liberté : on emploie ordinairement le peroxyde de manganèse pour préparer le chlore.

En faisant réagir sur 2 équivalents d'acide chlorhydrique 1 équivalent de peroxyde de manganèse, les 2 équivalents d'hydrogène de l'acide se combinent avec 2 équivalents d'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et 2 équivalents de chlore se trouvent mis en liberté; un seul de ces équivalents se dégage, et l'autre se porte sur le manganèse pour former du chlorure de manganèse.

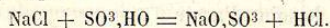
Cette réaction se représente par la formule suivante :



La réaction commence à froid; il suffit, pour la continuer, de chauffer légèrement.

Lorsqu'on se propose de retirer le chlore d'un chlorure, on opère ordinairement sur le chlorure de sodium (sel ordinaire).

Le chlorure de sodium que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique hydraté se transforme, dans ce cas, en sulfate de soude et en acide chlorhydrique :



Si cet acide chlorhydrique est en présence du peroxyde de manganèse, il pourra, comme nous l'avons dit précédemment, dégager du chlore.

On comprend donc qu'un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produise un dégagement de chlore.

On peut également admettre que, dans la réaction précédente, la moitié de l'oxygène du bioxyde de manganèse se porte direc-

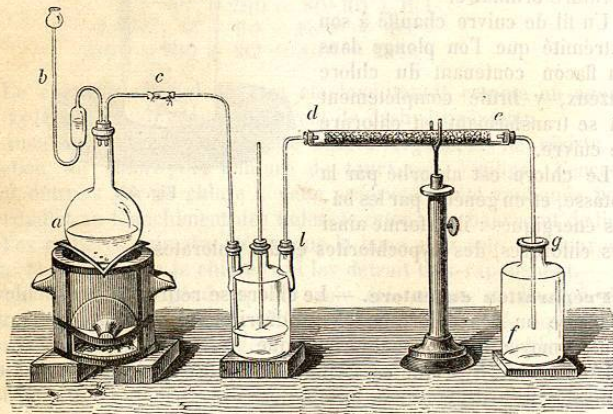
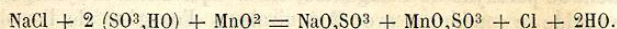


Fig. 53.

tement sur le sodium pour former de la soude qui se combine avec l'acide sulfurique de même que le protoxyde de manganèse :



Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux on emploie l'appareil suivant (fig. 53).

a représente un ballon contenant un mélange qui produit le chlore; le col du ballon porte un bouchon percé de deux trous :

dans l'un s'engage le tube *b*, par lequel on introduit l'acide qui détermine la réaction; dans l'autre se trouve un tube *c*, courbé deux fois à angle droit, qui communique avec un flacon *l* renfermant un peu d'eau destinée à retenir l'acide chlorhydrique entraîné. En sortant de ce flacon laveur, le gaz se dessèche dans un tube *de* rempli de fragments de chlorure de calcium, et se rend dans un flacon *f*, à petite ouverture, par un tube qui descend jusqu'au fond. Le chlore déplace peu à peu l'air du flacon en raison de sa grande densité. On reconnaît que le flacon est plein de chlore lorsque le gaz sort en abondance par l'ouverture *g*. Si l'on retirait rapidement le flacon, l'air s'y précipiterait et remplirait le vide laissé par le tube; pour éviter cet inconvénient, on descend peu à peu le flacon en enlevant successivement les supports, sans interrompre le dégagement de chlore.

On ne recueille pas le chlore sur le mercure, comme cela se fait pour les autres gaz que l'on veut avoir secs, parce qu'il attaque ce métal à la température ordinaire, en formant avec lui un chlorure.

Quand on ne tient pas à avoir le gaz sec, on peut le recueillir sur l'eau salée, qui en dissout moins que l'eau pure.

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil appelé *appareil de Woulf* (fig. 54).

a représente un ballon dans lequel le chlore se forme; *b*, *c*, *d*,

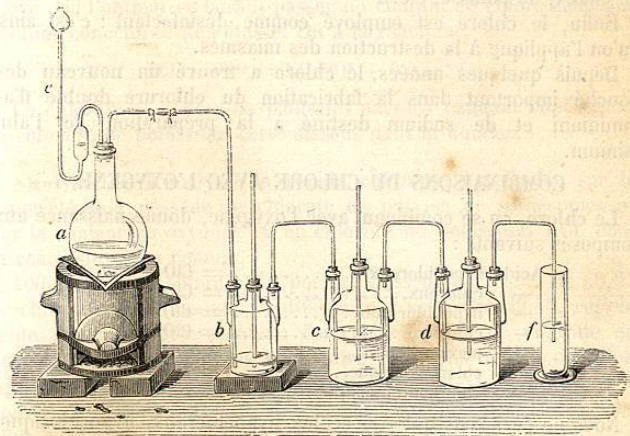


Fig. 54.

sont des flacons contenant de l'eau distillée dans laquelle le chlore doit se dissoudre; *f* représente une éprouvette qui contient une

dissolution alcaline destinée à absorber l'excès de chlore qui ne reste pas en dissolution dans l'eau; les flacons portent des tubes de sûreté qui doivent empêcher l'absorption et laisser rentrer l'air, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. *e* est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon *a*, où se trouve le peroxyde de manganèse.

L'appareil étant monté comme le représente la figure, on met quelques charbons sous le ballon: le chlore se dégage rapidement, entraînant toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans le premier flacon laveur *b*; les dissolutions contenues dans les flacons *c* et *d* peuvent être considérées comme pures.

Usages du chlore. — Le chlore est un des agents les plus fréquemment employés dans les opérations chimiques et les recherches analytiques. Il sert à modifier les corps organiques en leur enlevant de l'hydrogène auquel il se substitue souvent, et détermine en outre des phénomènes d'oxydation.

Le chlore est d'un grand usage dans l'industrie pour le blanchiment des toiles, de la pâte à papier, etc.

Dans cette application industrielle, on emploie rarement le chlore à l'état de liberté; on le combine avec la chaux, la potasse ou la soude pour former les *chlorures décolorants* (hypochlorites de chaux, de potasse, etc.).

Enfin, le chlore est employé comme désinfectant: c'est ainsi qu'on l'applique à la destruction des miasmes.

Depuis quelques années, le chlore a trouvé un nouveau débouché important dans la fabrication du chlorure double d'aluminium et de sodium destiné à la préparation de l'aluminium.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance aux composés suivants:

Acide hypochloreux.....	= ClO;
— chloreux.....	= ClO ² ;
— hypochlorique.....	= ClO ³ ;
— chlorique.....	= ClO ⁴ ;
— perchlorique.....	= ClO ⁷ ;
— chlorochlorique.....	= 2ClO ³ , ClO ³ ;
— chloroperchlorique.....	= 2ClO ⁷ , ClO ³ .

Nous ne parlerons que des acides hypochloreux, hypochlorique, chlorique et perchlorique.

Acide chlorique. ClO³.

Équiv. = 75,5.

L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par Gay-

Lussac. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; quand on veut le déshydrater, il se décompose.

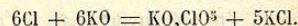
Propriétés. — L'acide chlorique est liquide, sans odeur, coloré en jaune, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acide chlorique, elle commence par se concentrer, et se décompose ensuite en acide perchlorique, en chlore et en oxygène.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré comme un oxydant énergique: il agit vivement sur tous les corps organiques. Il enflamme l'alcool et brûle le papier, etc. L'acide chlorique rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite. Il est décomposé par les acides chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux, qui mettent en liberté son chlore et donnent respectivement de l'eau, de l'eau et du soufre, et enfin de l'acide sulfurique.

L'acide chlorique neutralisé par les bases possède encore des propriétés comburantes énergiques. Les chlorates déflagrent sur des charbons ardents; le soufre, le phosphore, le sulfure d'antimoine, mêlés à ces sels, puis frottés ou frappés sur une enclume avec un marteau, détonent avec violence.

Parmi ces sels, le chlorate de potasse est à peu près le seul employé. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse. On a la réaction:



Le chlorate se dépose en paillettes nacrées pendant l'opération, le chlorure de potassium reste dissous dans la liqueur.

Analyse. — L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxygène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

100 parties de chlorate de potasse laissent un résidu de 60,84 de chlorure de potassium. La différence, c'est-à-dire 39,16, représente donc l'oxygène contenu dans 100 parties de chlorate de potasse. Ces deux nombres sont entre eux dans le rapport d'un équivalent de chlorure de potassium à 6 équivalents d'oxygène; on voit donc que le chlorate de potasse est représenté par la formule KO, ClO³, et que l'acide chlorique est formé de:

1 équivalent de chlore.....	= 35,5	En centièmes.
5 équivalents d'oxygène.....	= 40	46,90
		53,10
1 équivalent d'acide chlorique anhydre..	= 75,5	100,00
		1. — 8.