

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 <sup>2</sup> ;
— hypochlorique.....	= ClO <sup>3</sup> ;
— chlorique.....	= ClO <sup>4</sup> ;
— perchlorique.....	= ClO <sup>7</sup> ;
— chlorochlorique.....	= 2ClO <sup>3</sup> , ClO <sup>3</sup> ;
— chloroperchlorique.....	= 2ClO <sup>7</sup> , ClO <sup>3</sup> .

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

**Acide chlorique. ClO<sup>3</sup>.**

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.

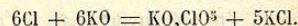
**Propriétés.** — L'acide chlorique est liquide, sans odeur, coloré en jaune, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

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.

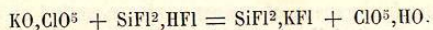
**Analyse.** — L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxygène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

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, ClO<sup>3</sup>, 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.

C'est cette quantité d'acide chlorique 75,5 qui sature un équivalent d'une base MO pour former un chlorate neutre.

**Préparation.** — L'acide chlorique se prépare ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique :



On fait d'abord une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse, on y verse peu à peu l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mêlé avec l'acide hydrofluosilicique qu'on est obligé d'employer en excès, car le précipité d'hydrofluosilicate de potasse est gélatineux, demi-transparent et à peine visible dans la liqueur, de sorte qu'on ne peut saisir le moment où la précipitation est terminée. On la sature par de l'eau de baryte, qui forme avec ce dernier acide un précipité insoluble, et avec l'acide chlorique un sel, au contraire, très-soluble. Le chlorate de baryte est décomposé par l'acide sulfurique employé en quantité telle, que la liqueur ne contienne ni sel de baryte ni acide sulfurique en excès. On filtre de nouveau pour séparer le sulfate de baryte. Il ne reste plus qu'à concentrer l'acide chlorique à une douce chaleur, en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

Acide perchlorique.  $\text{ClO}^7$ .

Équiv. = 91,5.

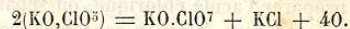
L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Serullas et Gay-Lussac.

**Propriétés.** — L'acide perchlorique,  $\text{ClO}^7, \text{HO}$ , est, d'après M. Roscoë, un liquide très-mobile et incolore, s'il est pur; sa densité est 1,782 à 15° 5. Il est très-avide d'humidité; aussi, quand on le met en contact avec l'eau, fait-il entendre le bruit d'un fer rouge plongé dans ce liquide. Il fait explosion au contact du papier, du bois et surtout du charbon de bois; il se décompose même spontanément au bout d'un certain temps.

Si l'on ajoute à l'acide monohydraté deux équivalents d'eau, la masse se prend en cristaux volumineux par le refroidissement. On obtient ainsi l'acide perchlorique solide,  $\text{ClO}^7, 3\text{HO}$ , que, depuis Serullas, on considérait comme étant l'acide perchlorique monohydraté. Ces cristaux fument à l'air et y tombent en déliquescence. Ils fondent vers 50°; en se dissolvant dans l'eau, ils dégagent une quantité de chaleur sensible. Leur action sur les matières organiques est moins énergique que celle de l'acide monohydraté, mais ils peuvent cependant allumer le papier ou le bois, lorsqu'on les fond au contact de ces substances.

Lorsqu'on distille de l'acide perchlorique très-étendu, il passe d'abord de l'eau, puis des vapeurs acides et enfin, à 200°, un acide de composition constante, qui répond sensiblement à la formule  $\text{ClO}^7, 5\text{HO}$ . Cet acide est sirupeux, sa densité est 1,65. L'acide perchlorique étendu ne décolore pas le papier de tournesol, il n'est décomposé ni par la lumière, ni par les acides sulfureux, sulfhydrique et chlorhydrique. Il est donc plus stable que l'acide chlorique.

Le perchlorate de potasse se produit dans la calcination ménagée du chlorate de potasse, comme nous l'avons dit en parlant de la préparation de l'oxygène :



**Composition.** — L'analyse de l'acide perchlorique se fait comme celle de l'acide chlorique, en remplaçant le chlorate de potasse par le perchlorate.

L'acide perchlorique est formé de :

	En centièmes.
Chlore . . . . .	35,5
Oxygène . . . . .	56
$\text{ClO}^7$ . . . . .	91,5
	38,77
	61,23
	100,00

**Préparation.** — 1° On peut retirer l'acide perchlorique du perchlorate de potasse, en suivant un procédé tout à fait semblable à celui qui a été décrit en parlant de l'acide chlorique; il consiste à

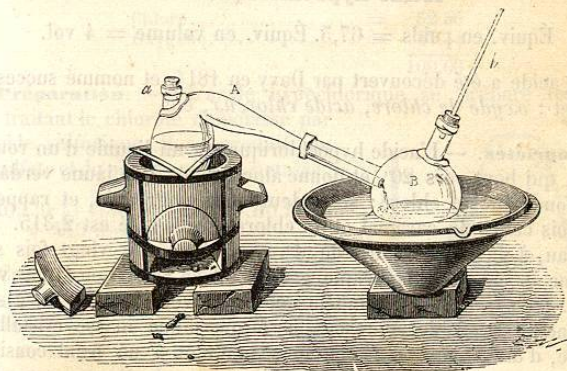


Fig. 55.

décomposer le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, et à former ensuite un perchlorate de baryte soluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique.

2° On prépare aussi l'acide perchlorique en distillant une partie de perchlorate de potasse avec 2 parties d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau. La distillation doit être faite

à 150°; on obtient d'abord un mélange d'acide perchlorique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique au moyen de la baryte et de l'oxyde d'argent. Pour concentrer l'acide perchlorique, on le distille de nouveau sur de l'acide sulfurique, qui lui enlève toute son eau. Cette opération donne lieu quelquefois à des détonations et doit être conduite avec prudence.

3° Enfin il est préférable d'utiliser pour cette préparation la décomposition de l'acide chlorique sous l'influence de la chaleur. On traite le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, comme s'il s'agissait de préparer l'acide chlorique, on sépare par filtration l'hydrofluosilicate de potasse, puis on concentre par la chaleur la liqueur obtenue, jusqu'à formation d'épaisses fumées blanches; on distille alors ce liquide dans un appareil distillatoire (fig. 55), dans le récipient duquel vient se condenser l'acide perchlorique aqueux (M. Roscoë).

**Usages.** — L'acide perchlorique est employé avec plus d'avantage que l'acide chlorique pour précipiter les sels de potasse; car le perchlorate de potasse est encore moins soluble dans l'eau froide que le chlorate.

#### Acide hypochlorique. $\text{ClO}^{\text{h}}$ .

Équiv. en poids = 67,5. Équiv. en volume = 4 vol.

Cet acide a été découvert par Davy en 1814, et nommé successivement : *oxyde de chlore*, *acide chloreux*, etc.

**Propriétés.** — L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé, qui bout vers 20°, et donne alors un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore; son odeur est désagréable, et rappelle à la fois celles du caramel et du chlore; sa densité est 2,315.

L'eau, à la température de 4°, peut dissoudre vingt fois son volume d'acide hypochlorique gazeux, et se colore en jaune verdâtre. Sa saveur est astringente et corrosive. Faraday a obtenu de l'acide hypochlorique sous la forme d'une masse cristalline friable, d'un rouge orangé, en le soumettant à un froid considérable.

Cet acide est peu stable, et se détruit lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. Chauffé à 60°, il détone en se transformant en chlore et en oxygène.

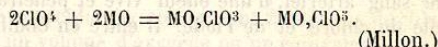
L'acide hypochlorique liquide détone souvent avec la plus grande violence, même à 20°.

L'électricité agit sur cet acide comme la chaleur.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, le décomposent

avec détonation. Si l'on met dans un verre à pied du chlorate de potasse, de l'eau et un fragment de phosphore, qu'on y fasse tomber ensuite avec un tube effilé de l'acide sulfurique concentré, il se forme dans le fond du verre de l'acide hypochlorique, qui se décompose au contact du phosphore; celui-ci prend feu et brule sous l'eau.

L'acide hypochlorique décolore le tournesol et les autres matières organiques colorées. L'acide hypochlorique ne se combine pas avec les bases, et donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate :



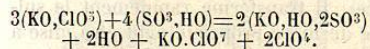
L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypoazotique :  $2\text{ClO}^{\text{h}} = \text{ClO}^{\text{s}},\text{ClO}^{\text{h}}$ .

**Analyse.** — En faisant passer de l'acide hypochlorique en vapeurs à travers un tube capillaire chauffé, on le décompose, sans détonation, en chlore et en oxygène. On sépare aisément ces deux gaz au moyen de la potasse, qu'in'absorbe que le chlore. On trouve par cette méthode, due à Gay-Lussac, qu'un volume d'acide hypochlorique est formé d'un volume d'oxygène et d'un demi-volume de chlore, et la formule  $\text{ClO}^{\text{h}}$  représente 4 volumes d'acide hypochlorique.

Sa composition en centièmes est :

Chlore.....	=	52,56
Oxygène.....	=	47,44
		100,00

**Préparation.** — L'acide hypochlorique se prépare toujours en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique, il se produit du bisulfate et du perchlorate de potasse :



Cette préparation exige de grandes précautions; elle est accompagnée souvent d'explosions violentes. Le mélange est d'abord préparé dans un creuset de platine entouré d'un mélange réfrigérant, puis introduit dans un tube de verre que l'on chauffe lentement au bain-marie (fig. 56). La température ne doit pas dépasser 30°.

Quand on n'a besoin que d'une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide

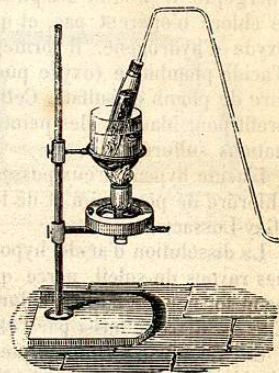
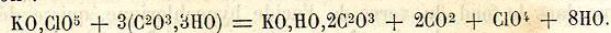


Fig. 56.

oxalique. L'opération se fait sans danger, mais le gaz est souillé d'acide carbonique; la formule suivante rend compte de cette réaction :



Acide hypochloreux.  $\text{ClO}$ .

Équiv. en poids = 43,5. Équiv. en vol. = 2 vol.

On doit la découverte de cet acide à M. Balard.

**Propriétés.** — L'acide hypochloreux est un liquide d'un rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il entre en ébullition à  $+ 20^\circ$ , et produit une vapeur jaune rougeâtre, d'une densité de 2,977.

L'acide hypochloreux est extrêmement instable; un choc un peu fort suffit quelquefois pour le décomposer. Il détone au soleil et par une légère chaleur. Le phosphore, l'arsenic, le potassium, le décomposent avec explosion lorsqu'on les met en contact avec lui. L'eau dissout environ deux cents fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux, ou plus des trois quarts de son poids. Cette dissolution possède une couleur jaune foncé; elle exerce une action très-vive sur la peau, qu'elle désorganise; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxygène.

L'eau chargée d'acide hypochloreux dégage du chlore en présence de l'acide chlorhydrique :  $\text{ClO} + \text{HCl} = 2\text{Cl} + \text{HO}$ .

Si l'on refroidit préalablement la dissolution, on obtient une abondante cristallisation d'hydrate de chlore.

L'acide hypochloreux doit être regardé comme un oxydant énergique. Il produit des phénomènes d'oxydation que l'oxygène et le chlore n'opèrent pas, et que l'on obtient seulement avec le bi-oxyde d'hydrogène. Il forme dans les sels de plomb un précipité d'acide plombique (oxyde puce). Il transforme rapidement le sulfure de plomb en sulfate. Cette dernière propriété peut être mise à profit pour blanchir des peintures à la céruse noircies par des émanations sulfureuses.

L'acide hypochloreux possède la propriété curieuse d'oxyder le chlorure de potassium et de le transformer en chlorate de potasse (Gay-Lussac).

La dissolution d'acide hypochloreux doit être conservée à l'abri des rayons du soleil, parce que sans cela elle réagirait sur l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique. Elle est détruite aussi par l'ébullition.

Gay-Lussac a reconnu que le pouvoir décolorant d'un volume d'acide hypochloreux est égal au pouvoir décolorant de deux volumes de chlore, ou, ce qui revient au même, que l'acide hypochloreux décolore deux fois plus que le chlore qu'il renferme. I

faut donc admettre que l'acide hypochloreux agit non-seulement par son chlore, mais encore par l'oxygène que contient la liqueur au moment où la décoloration a lieu, et qu'un volume d'oxygène décolore précisément comme deux volumes de chlore.

On comprend dès lors l'immense importance de l'acide hypochloreux et la préférence dont il doit jouir, comparativement au chlore.

**Composition.** — L'analyse de l'acide hypochloreux, qui peut se faire comme celle de l'acide hypochlorique, démontre que 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore ou un équivalent et un volume d'oxygène ou un équivalent.

L'acide hypochloreux est formé en centièmes de :

Chlore.....	=	81,59
Oxygène.....	=	18,4
		<hr/>
		100,00

**Préparation.** — Le moyen le plus simple pour préparer l'acide hypochloreux consiste à faire passer un courant de chlore dans un tube rempli d'oxyde de mercure. L'oxyde de mercure qu'on doit préférer pour cette préparation est celui qui a été obtenu par précipitation; avant de s'en servir, il faut le calciner à une température voisine de celle qui commence à le décompo-

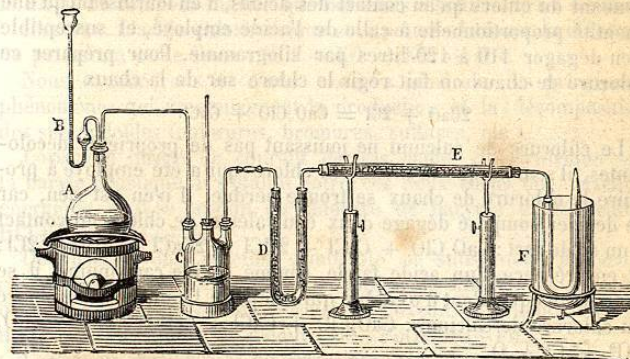
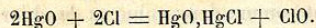


Fig. 57.

ser, vers  $300^\circ$  (fig. 57). A est le ballon à chlore, B le tube qui sert à verser l'acide chlorhydrique, C le flacon laveur, D le tube à dessécher, E le tube de verre dans lequel l'oxyde de mercure est introduit, F le tube dans lequel l'acide hypochloreux vient se condenser.

Dans la réaction du chlore sur l'oxyde de mercure, il se déve-

loppe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde de mercure à une basse température en l'entourant de glace :

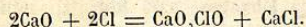


Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque lentement le mercure, et qu'il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le fait arriver dans un tube ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant (Pelouze).

**Usages.** — Jusqu'à présent l'acide hypochloreux libre n'a pas été employé; mais les arts tirent un grand parti des combinaisons de cet acide avec les bases; elles portent le nom de chlorures décolorants et désinfectants.

On nomme eau de Javel celui de ces composés qui est formé par la potasse  $\text{KO}, \text{ClO} + \text{KCl}$ ; l'eau de Labarraque renferme la soude au lieu de la potasse,  $\text{NaO}, \text{ClO} + \text{NaCl}$ ; enfin le chlorure de chaux, le plus important de tous, a pour composition  $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$ .

Le chlorure de chaux est de beaucoup le plus important, ce qu'il faut attribuer à son bas prix et à la commodité de son emploi. C'est une poudre blanche, facilement transportable dans des barils, ne donnant du chlore qu'au contact des acides, n'en fournissant qu'une quantité proportionnelle à celle de l'acide employé, et susceptible d'en dégager 110 à 120 litres par kilogramme. Pour préparer ce chlorure de chaux on fait régir le chlore sur de la chaux :



Le chlorure de calcium ne jouissant pas de propriétés décolorantes, il semble que la moitié du chlore qui a été employé à produire le chlorure de chaux se trouve perdue. Il n'en est rien, car ce dernier composé dégage deux équivalents de chlore au contact d'un acide fort :  $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + 2\text{HCl} = 2\text{CaCl} + 2\text{HO} + 2\text{Cl}$ ; et en présence d'un acide faible, comme l'acide carbonique, il se dégage un équivalent d'oxygène qui remplace l'équivalent de chlore du chlorure de calcium :  $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + \text{CO}^2 = \text{CaCl} + \text{CaO}, \text{CO}^2 + \text{Cl} + \text{O}$ .

#### COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

##### Hydracides.

On donne le nom d'*hydracides* aux corps acides qui résultent de la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène.

On connaît sept hydracides principaux, qu'on divise en deux classes.

La première classe comprend :

Acide chlorhydrique.....	HCl;
Acide iodhydrique.....	HI;
Acide bromhydrique.....	HBr;
Acide fluorhydrique.....	HFl.

Les hydracides de cette première classe ont entre eux une grande analogie; chacun d'eux est formé de volumes égaux d'hydrogène et d'un radical particulier unis sans condensation; leur équivalent est représenté par 4 volumes.

La seconde classe comprend :

Acide sulfhydrique.....	HS;
Acide sélénhydrique.....	HSe;
Acide tellurhydrique.....	HTe.

L'équivalent de ces hydracides est représenté par 2 volumes.

**Action des hydracides sur les bases.** — Les hydracides présentent tous les caractères généraux des oxacides; ils rougissent la couleur bleue du tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques; mais, tandis que les oxacides s'unissent intégralement avec elles pour former des sels, les hydracides éprouvent presque toujours une décomposition lorsqu'on les fait agir sur les oxydes métalliques; leur hydrogène se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau, et leur radical produit avec le métal un composé binaire que Berzelius a nommé un *sel haloïde*.

**EXEMPLE.** L'acide chlorhydrique et la potasse forment du chlorure de potassium et de l'eau :  $\text{HCl} + \text{KO} = \text{KCl} + \text{HO}$ .

Nous examinerons ici d'une manière générale les principaux phénomènes qui accompagnent la production et la décomposition des sels haloïdes (chlorures, bromures, sulfures, etc.).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz acide chlorhydrique sur la baryte caustique, il s'établit entre ces deux corps une réaction énergique, et il se produit du chlorure de baryum et de l'eau :  $\text{HCl} + \text{BaO} = \text{BaCl} + \text{HO}$ .

On observe une réaction semblable en substituant à l'acide chlorhydrique et à la baryte d'autres hydracides et d'autres oxydes. Ainsi, l'acide sulfhydrique et l'oxyde de plomb donnent de l'eau et du sulfure de plomb :  $\text{HS} + \text{PbO} = \text{HO} + \text{PbS}$ .

Lorsqu'on fait réagir un hydracide sur une base anhydre, et que l'on voit l'eau se dégager, il ne peut rester aucun doute sur la constitution du composé qui s'est produit; il est évident que ce composé ne doit pas être assimilé à un oxysel, puisqu'il ne contient pas les éléments de l'hydracide et de la base et qu'il est formé par la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

Mais lorsqu'un hydracide agit sur une base en présence de l'eau, et que le corps résultant de cette combinaison est soluble dans l'eau, on peut se demander s'il se forme dans ce cas de l'eau