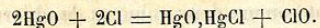


loppe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde de mercure à une basse température en l'entourant de glace :

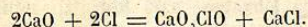


Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque lentement le mercure, et qu'il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le fait arriver dans un tube ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant (Pelouze).

**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

et un composé binaire, ou bien si l'hydracide et la base se combinent intégralement.

Ainsi un hydracide dont le radical est représenté par R, ayant pour formule HR, et réagissant sur une base représentée par MO, formera-t-il MO,HR, ou MR+HO?

Cette question a été longtemps indécise et n'est pas encore entièrement résolue. Nous adopterons l'opinion de M. Chevreul, qui croit que les deux suppositions sont également vraies, c'est-à-dire qu'un hydracide, l'acide chlorhydrique, par exemple, peut, suivant la nature de la base, former un chlorure ou un chlorhydrate.

Dans un grand nombre de cas, les chlorures semblent rester, en présence de l'eau, à l'état de chlorures, sans se transformer en chlorhydrates.

Ainsi, lorsqu'on met du chlorure de sodium NaCl (sel marin) en contact avec la quantité d'eau théorique HO qui serait suffisante pour le transformer en chlorhydrate de soude NaO,HCl, une partie du sel se dissout, et on observe seulement un faible abaissement de température.

Si le sel se fût combiné avec l'eau pour former du chlorhydrate de soude, on eût observé au contraire l'élévation de température qui accompagne ordinairement les combinaisons chimiques.

L'expérience démontre qu'une dissolution de sel marin, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison d'un équivalent de chlore et d'un équivalent de sodium : ce sel ne contient donc ni hydrogène ni oxygène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que le sel marin NaCl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que, par l'évaporation, le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé, à la température ordinaire, en chlorhydrate, et qu'à la même température ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure, ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure HgCl<sub>2</sub>, en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure HgO,HCl, la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente; la lenteur même avec laquelle elle

s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique; par suite, que le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxyde de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxyde de mercure.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, peuvent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Toutefois, les hydracides peuvent se combiner intégralement avec les bases; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui dégagent beaucoup de chaleur quand on les met en contact avec de l'eau, et dont les dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie ou de l'alumine, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de chrome anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesquioxyle de chrome.

*En résumé* : Quand un hydracide et une base anhydre agissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il paraît se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base : ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides prouvent, du reste, que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Nous ne ferons pas l'histoire de tous les hydracides; nous n'étudierons avec détail, dans la première classe des hydracides, que les acides chlorhydrique et fluorhydrique, qui sont les seuls dont il soit important de connaître les propriétés.

L'acide sulfhydrique sera choisi comme exemple d'hydracide appartenant à la seconde classe.

**Acide chlorhydrique. HCl.**

Équiv. en poids = 36,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

**Historique.** — L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin*, *acide muriatique*, *acide hydrochlorique*. Il paraît avoir été connu des premiers alchimistes; Basile Valentin le décrit sous le nom d'*esprit de sel*, et indique comme moyen de l'obtenir la calcination d'un mélange de vitriol vert et de sel ordinaire. Glauber le prépara plus tard, comme on le fait encore aujourd'hui, en traitant le sel par l'acide sulfurique. Enfin les travaux de Gay-Lussac, Thenard et Davy permirent de fixer exactement sa composition.

**État naturel.** — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans en éruption. Il existe, mêlé à l'acide sulfurique, dans le rio Vinagre, qui a sa source dans les environs d'un volcan de la chaîne des Andes; ce torrent en contient 1 à 2 millièmes.

**Propriétés.** — Cet acide est gazeux et incolore; son odeur est irritante. Il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes; sa densité est 1,2474. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées blanches, dues à ce que le gaz, s'emparant de la vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère, forme avec elle un composé ayant une force élastique faible et par suite se condensant sous forme de brouillard. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 40 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Ce gaz se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très-intense que l'on produit en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Le gaz chlorhydrique n'a pu être solidifié (Faraday).

Ce gaz est impropre à la combustion, très-soluble dans l'eau, qui peut, à la température de 0°, en dissoudre environ 480 fois son volume. La dissolution du gaz chlorhydrique se fait avec une telle rapidité, que, lorsqu'on met en contact avec l'eau une cloche remplie de ce gaz, la colonne de liquide qui s'introduit instantanément dans la cloche en détermine quelquefois la rupture. La présence de la plus petite quantité d'air retarde beaucoup la rapidité de cette absorption.

Une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0° a pour densité 1,2109, et contient environ 42 pour 100 d'acide chlorhydrique, et 6 équivalents d'eau. Lorsqu'on abandonne

cette dissolution à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle contient, et se transforme en un hydrate représenté par la formule  $\text{HCl}, 12\text{HO}$ , qui contient environ 25 pour 100 d'acide réel.

Cet hydrate a pour densité 1,12 à 14°, et entre en ébullition à 106°, sous la pression de 0<sup>m</sup>,760 (M. Bineau). Une dissolution d'acide chlorhydrique soumise à la distillation perd d'abord une grande quantité de gaz; bientôt son point d'ébullition devient constant et se fixe à 110°; la densité de ce nouvel hydrate est 1,094, et sa formule  $\text{HCl}, 16\text{HO}$ .

Il existe donc trois hydrates d'acide chlorhydrique :



L'acide chlorhydrique noircit les matières organiques et les détruit rapidement.

Il n'agit pas, en général, sur les métalloïdes, excepté sur le silicium, qui le décompose à l'aide de la chaleur. Plusieurs métaux, tels que le potassium, le fer, l'étain, etc., le décomposent en se combinant avec le chlore, et dégagent de l'hydrogène. La grande facilité avec laquelle l'acide chlorhydrique est décomposé à froid par le fer et le zinc le fait quelquefois employer à la préparation de l'hydrogène  $\text{HCl} + \text{M} = \text{MCl} + \text{H}$ .

L'acide chlorhydrique, à une température élevée, est décomposé par l'argent.

L'acide chlorhydrique réagit sur les protoxydes en donnant de l'eau et des chlorures :  $\text{HCl} + \text{MO} = \text{MCl} + \text{HO}$ .

En agissant sur les oxydes plus riches en oxygène que les protoxydes, ou bien il donne encore des chlorures correspondants :  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{HCl} = \text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 3\text{HO}$ ; ou bien, si le chlorure correspondant n'existe pas, il dégage du chlore :  $\text{MnO}^2 + 2\text{HCl} = \text{MnCl} + 2\text{HO} + \text{Cl}$  (préparation du chlore); ou bien encore on peut obtenir du bioxyde d'hydrogène :  $\text{BaO}^2 + \text{HCl} = \text{BaCl} + \text{HO}^2$  (préparation de l'eau oxygénée).

**Synthèse et analyse de l'acide chlorhydrique.** — Si l'on expose à la lumière diffuse un ballon plein d'hydrogène, adapté, par son col usé à l'émeri, à un flacon de même capacité plein de chlore (fig. 58), les deux gaz se combinent peu à peu, et si on sépare les deux vases sous le mercure on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé. De plus, le mer-

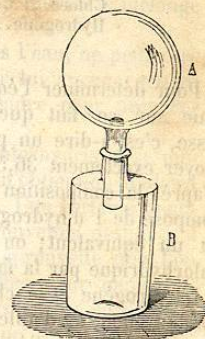


Fig. 58.

cure n'est pas attaqué, et le gaz produit est complètement absorbé par l'eau, ce qui prouve qu'il ne reste ni chlore ni hydrogène libres. Cette première expérience montre que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

Ces résultats approximatifs sont confirmés par l'analyse suivante, qui est d'une entière exactitude.

On introduit dans une cloche courbe 100 volumes d'acide chlorhydrique; on y fait passer un petit fragment de potassium qui souvent s'empare du chlore de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; on active beaucoup la réaction en chauffant. Le volume gazeux diminue de moitié; les 50 volumes restants sont de l'hydrogène parfaitement pur (fig. 59).



Fig. 59.

Un volume d'acide chlorhydrique contient donc un demi-volume d'hydrogène. Si maintenant on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique 1,2474, la moitié de la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,0346, le reste 1,2128 représente sensiblement la moitié de la densité du chlore 2,44. Donc un volume d'acide chlorhydrique contient un demi-volume de chlore.

Cet acide renferme en poids, d'après les résultats précédents :

Chlore.....	97,25
Hydrogène.....	2,75
	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide chlorhydrique, on s'appuie sur ce fait que pour neutraliser un équivalent de potasse, c'est-à-dire un poids représenté par KO ou 47, il faut employer exactement 36,5 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. D'après la composition donnée ci-dessus, cette quantité d'acide se compose de 1 d'hydrogène ou un équivalent, et de 35,5 de chlore ou un équivalent; on représentera donc un équivalent d'acide chlorhydrique par la formule HCl.

L'hydrogène et le chlore s'unissent à volumes égaux et sans condensation, et d'ailleurs l'équivalent de l'hydrogène correspondant à 2 volumes, l'équivalent du chlore est aussi représenté par 2 volumes; celui de l'acide chlorhydrique correspond à 4 volumes.

On peut déduire cette conséquence de la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque, dans lequel un équivalent d'ammoniaque

(qui correspond à 4 volumes) est saturé par 4 volumes de gaz chlorhydrique.

**Préparation de l'acide chlorhydrique.** — On prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin (chlorure de sodium) par l'acide sulfurique hydraté; la réaction est représentée par la formule suivante :



On introduit dans un petit ballon de verre quelques grammes de sel marin; on y verse de l'acide sulfurique monohydraté, on adapte

au ballon un tube à recueillir les gaz (fig. 60). La réaction se détermine d'abord à froid; on l'active ensuite au moyen de quelques charbons.

On emploie dans cette préparation du sel marin fondu et réduit en fragments d'une certaine grosseur. Si l'on faisait réagir de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin cristallisé et très-

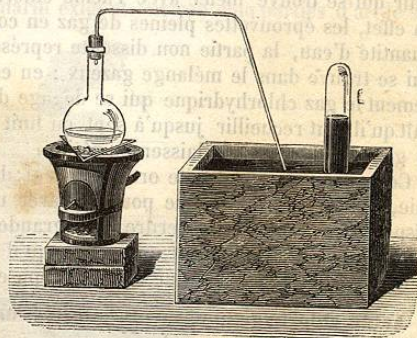


Fig. 60.

divisé, il se produirait, au moment même où l'on verserait l'acide sulfurique, une effervescence très-vive, qui ferait monter le mélange jusque dans le tube de dégagement.

L'acide chlorhydrique, étant très-soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure, qui n'exerce sur lui aucune action.

Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

Au commencement de l'opération, le gaz chlorhydrique se mélange avec l'air contenu dans le ballon; aussi n'obtient-on d'abord qu'un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Une certaine quantité d'air peut aussi se trouver dans les éprouvettes destinées à recueillir l'acide chlorhydrique. En effet, une éprouvette que l'on remplit de mercure contient toujours des bulles d'air imperceptibles qui sont retenues entre le mercure et les parois de l'éprouvette. Pour éviter que le gaz chlorhydrique ne reste mêlé avec l'air atmosphérique, on doit d'abord le produire dans un ballon assez petit pour que l'air puisse en être chassé rapidement. On laisse ensuite perdre une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable qui peut être évaluée à 10 ou 12 fois le volume du ballon dans

lequel le gaz se produit; l'acide chlorhydrique est reçu de temps en temps dans de petites éprouvettes d'essai, et mis ensuite en contact avec l'eau. On ne commence à le recueillir définitivement que lorsqu'on reconnaît qu'il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu.

Pour enlever l'air qui adhère aux parois des éprouvettes, on y fait passer de l'acide chlorhydrique que l'on perd dans l'atmosphère en renversant les éprouvettes dans la cuve à mercure sans mettre leur ouverture en contact avec l'air. La même éprouvette est soumise plusieurs fois à cette opération. L'acide chlorhydrique étant complètement soluble dans l'eau ordinaire, qui est saturée d'air, et l'air y étant insoluble, on peut apprécier facilement la quantité d'air qui se trouve mêlée avec l'acide chlorhydrique. Si l'on met, en effet, les éprouvettes pleines de gaz en contact avec une petite quantité d'eau, la partie non dissoute représente la quantité d'air qui se trouve dans le mélange gazeux : en essayant ainsi successivement le gaz chlorhydrique qui se dégage d'un ballon, on reconnaît qu'il faut recueillir jusqu'à sept ou huit éprouvettes pour que le gaz se dissolve sans laisser de résidu.

Cette expérience est faite ordinairement dans les cours de chimie, afin de démontrer que pour préparer un gaz pur, il est indispensable d'en laisser perdre une grande quantité avant de le recueillir définitivement, et, de plus, qu'il faut *laver* les éprouvettes avec le gaz même que l'on se propose de recueillir.

**Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau.** — L'acide

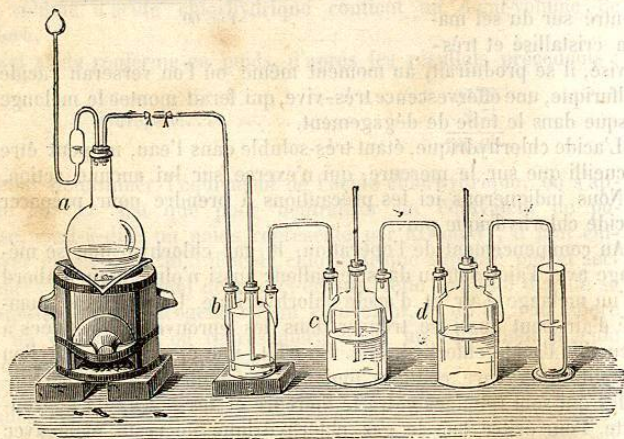


Fig. 61.

chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent

*acide chlorhydrique liquide*, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woulf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (fig. 61). Cet appareil se compose d'un ballon *a* communiquant avec une série de flacons condensateurs *b*, *c*, *d*. Comme la dissolution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau, le gaz doit être amené dans chaque flacon par un tube qui plonge très-peu dans l'eau : de cette manière les diverses couches du liquide se mêlent constamment. Le liquide du premier flacon n'est jamais pur : il contient toujours des chlorures volatils et de l'acide sulfurique, qui ont été entraînés dans la réaction ; mais l'acide chlorhydrique liquide contenu dans les flacons *c* et *d* est ordinairement pur.

Six parties de sel marin exigent environ cinq parties d'acide sul-

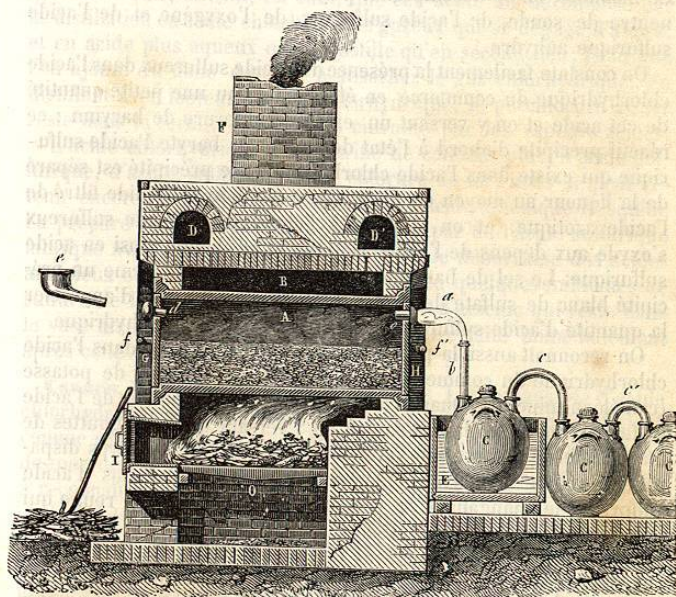


Fig. 62.

furique pour être décomposées. L'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique augmente de volume ; on ne doit donc pas remplir entièrement les flacons d'eau en commençant l'opération.

On prépare dans les arts l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des fours ou dans des cylindres. L'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé dans

une série de bouteilles de grès communiquant avec une cheminée dont le tirage est énergique (*fig.* 62).

L'acide chlorhydrique du commerce (acide muriatique) n'est pas pur; il contient ordinairement tous les sels qui se trouvent dans l'eau commune employée pour la dissolution du gaz chlorhydrique, et, en outre, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer, et quelquefois des acides arsénieux et arsénique.

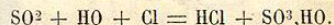
L'acide sulfureux qui existe en quantité très-notable dans l'acide chlorhydrique du commerce provient, ordinairement, de la réaction de l'acide sulfurique sur les matières organiques contenues accidentellement dans le sel marin.

L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin. Ce bisulfate, en se décomposant par la chaleur, produit du sulfate neutre de soude, de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre.

On constate facilement la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce en étendant d'eau une petite quantité de cet acide et en y versant un excès de chlorure de baryum: ce réactif précipite d'abord à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique qui existe dans l'acide chlorhydrique; ce précipité est séparé de la liqueur au moyen du filtre. On verse dans le liquide filtré de l'acide azotique, et on le porte à l'ébullition: l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique et se change ainsi en acide sulfurique. Le sel de baryte que contient la liqueur forme un précipité blanc de sulfate de baryte dont le poids permet d'apprécier la quantité d'acide sulfureux que contenait l'acide chlorhydrique.

On reconnaît aussi la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce au moyen du manganate de potasse (caméléon minéral). Quand l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfureux, en l'étendant d'eau et en y versant quelques gouttes de manganate de potasse, on y voit la teinte verte de ce corps disparaître aussitôt: si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux, le manganate de potasse prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps.

Pour enlever l'acide sulfureux tenu en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on emploie le chlore, qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, comme l'indique l'équation suivante:



On sépare ensuite l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique par une distillation ménagée. Le premier acide passe à la distillation, tandis que l'acide sulfurique reste dans la cornue.

Gay-Lussac a proposé, au lieu d'introduire directement le chlore dans l'acide chlorhydrique, d'agiter cet acide avec une petite quan-

tité de bioxyde de manganèse réduit en poudre très-fine. Il se forme, par la réaction de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse, du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour reconnaître le moment où le chlore est en excès, on essaye de temps en temps l'acide en le mettant en contact avec une dissolution sulfurique d'indigo. La disparition de la couleur bleue indique que le chlore est en excès, et que l'acide sulfureux se trouve transformé complètement en acide sulfurique. On enlève la petite quantité de chlore qui reste dans l'acide chlorhydrique en échauffant légèrement cet acide; le chlore se dégage aussitôt, et se trouve dans les premières parties distillées, que l'on doit mettre de côté tant qu'elles décolorent l'indigo. Le récipient destiné à recevoir l'acide chlorhydrique doit contenir une certaine quantité d'eau; on sait, en effet, que cet acide se décompose par la distillation en acide chlorhydrique gazeux qui se dégage d'abord, et en acide plus aqueux qui ne distille qu'en second lieu; l'eau que l'on ajoute est donc destinée à absorber le gaz chlorhydrique. En distillant avec lenteur l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer reste dans la cornue et n'est pas entraîné par les vapeurs acides.

L'acide chlorhydrique ainsi purifié ne contient plus d'acide sulfurique, d'acide sulfureux ni de chlorure de fer, mais il peut retenir encore de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique lorsqu'on l'a préparé en décomposant le sel marin par de l'acide sulfurique fabriqué avec des pyrites arsénifères. On le débarrasse des acides arsénieux ou arsénique en le distillant avec quelques millièmes de sulfure de baryum; il se forme du sulfure d'arsenic qui reste dans le vase distillatoire. Cette addition peut être faite immédiatement après celle du bioxyde de manganèse.

**Usages de l'acide chlorhydrique.** — Les usages de l'acide chlorhydrique sont nombreux et importants. Cet acide, employé comme réactif, sert à reconnaître les sels d'argent, de protoxyde de mercure, de plomb, à décomposer les carbonates, les sulfures, à reconnaître et à doser l'ammoniaque, etc.

Il sert dans les arts pour la préparation du chlore, des chlorures décolorants, pour l'extraction de la gélatine des os, etc. On l'emploie seul ou mêlé à l'acide azotique pour dissoudre un grand nombre de métaux ou d'alliages, et préparer les chlorures métalliques. Le mélange de ces deux acides constitue l'eau régale.

#### CHLORURE D'AZOTE. $\text{AzCl}^3$ .

Ce corps a été découvert en 1812 par Dulong.

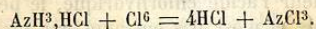
**Propriétés.** — Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, d'une couleur jaunâtre, insoluble dans l'eau, plus lourd que ce liquide. Soumis à un froid considérable, il ne se solidifie pas; on peut le

distiller à la température de 71° sans qu'il s'altère; vers 93°, il entre vivement en ébullition et semble produire une effervescence; entre 96 et 100°, il détone violemment et brise les vases qui le contiennent; cette explosion est ordinairement accompagnée d'une production de lumière.

La facilité avec laquelle le chlorure d'azote détone rend ce corps un des plus dangereux que l'on connaisse; aussi ne doit-on le préparer qu'en prenant les plus grandes précautions. Dulong et plusieurs autres chimistes ont été blessés en étudiant les propriétés du chlorure d'azote.

Pour mettre en évidence les propriétés explosives du chlorure d'azote, on en verse une goutte sur un morceau de papier que l'on chauffe légèrement: il se produit aussitôt une explosion aussi forte que celle d'un coup de fusil.

**Préparation.** — On obtient le chlorure d'azote en faisant réagir le chlore sur le sel ammoniac:

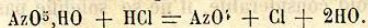


Pour préparer ce corps sans danger, on introduit une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure.

On verse avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniacque, de manière qu'elle se tienne au-dessus du sel marin, et l'on y fait arriver lentement du chlore. Il se forme bientôt des gouttes huileuses de chlorure d'azote, qui tombent au fond de l'entonnoir et qui se trouvent entourées par la dissolution du sel marin. Le sel marin est employé afin de soustraire le chlorure d'azote au contact du chlorhydrate d'ammoniacque, qui le décomposerait. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir, en bouchant son extrémité avec le doigt, puis on fait tomber le chlorure d'azote dans un vase de verre assez mince pour que les éclats soient sans danger pour l'opérateur, en cas d'explosion.

#### Eau régale.

Si l'on soumet une feuille d'or à l'action de l'acide chlorhydrique, même à la température de l'ébullition, le métal n'est pas attaqué; il en serait de même si l'on remplaçait l'acide chlorhydrique par l'acide azotique. Mais vient-on à faire agir sur le métal le mélange de ces deux acides, l'or se dissout promptement, en se transformant en chlorure. C'est à la propriété de dissoudre l'or, appelé par les alchimistes le roi des métaux, que ce mélange des deux acides azotique et chlorhydrique doit le nom d'*eau régale*. Dans le contact des deux acides précédents, il s'est produit des vapeurs nitreuses et du chlore qui s'est uni au métal:



L'eau régale est donc à la fois un réactif oxydant et chlorurant.

Outre le chlore et l'acide hypoazotique, il se produit dans l'action réciproque des acides azotique et chlorhydrique deux composés découverts par M. Baudrimont et étudiés par Gay-Lussac: l'acide chloroazoteux,  $\text{AzO}^2\text{Cl}$ , qui correspond à l'acide azoteux, et l'acide chlorohypoazotique,  $\text{AzO}^2\text{Cl}^2$ , qui correspond à l'acide hypoazotique.

L'eau régale, la plus fréquemment employée dans l'industrie, est formée de 3 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique. On fait d'ailleurs varier ces proportions suivant l'usage auquel l'eau régale est destinée.

#### BROME. Br.

Équiv. en poids = 80. Équiv. en vol. = 2 vol.

**Historique. État naturel.** — Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard, qui l'a extrait des eaux mères des marais salants, et en a fait connaître les principales propriétés.

Le brôme existe en effet, comme le chlore et l'iode, dans les eaux de la mer; il s'y rencontre en très-petite quantité, mais certains végétaux marins, tels que les fucus et les varechs, jouissent de la propriété de condenser dans leurs tissus des proportions assez notables de cette substance. Aussi a-t-on recours aujourd'hui à ces végétaux pour préparer le brôme aussi bien que l'iode.

C'est à l'état de bromure de sodium et de magnésium que le brôme existe dans l'eau de la mer. L'eau de la mer Morte est celle qui contient le plus de brôme, elle renferme environ 3 grammes de bromure de magnésium par mètre cube.

Un grand nombre de sources minérales salées, par exemple celles de Kreuznach, contiennent également des bromures.

Le bromure d'argent est associé au chlorure et à l'iodure dans les minerais du Mexique.

Les propriétés chimiques du brôme et de l'iode sont tellement semblables à celles du chlore, que nous pourrions en tracer l'histoire d'une manière très-rapide.

**Propriétés.** — Le brôme est un liquide d'un rouge brun, d'une odeur irritante et désagréable, assez analogue à celle du chlore. Son nom dérive du mot grec  $\beta\rho\omicron\mu\omicron\varsigma$ , fétidité.

La densité du brôme est 2,966. Il se solidifie à une température de  $-20^\circ$  en feuillets cristallins. Sa tension de vapeur est considérable à la température ordinaire; quelques gouttes de brôme tombant dans un ballon plein d'air le remplissent aussitôt de vapeurs d'une couleur jaune-orangé.

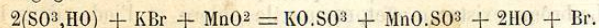
Le brôme entre en ébullition à  $63^\circ$ ; la densité de sa vapeur est représentée par le nombre 5,3933.

Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool; l'éther le dissout en toutes proportions. Le brome forme avec l'eau un hydrate solide et cristallisable vers la température de 0°.

L'affinité du brome pour l'hydrogène et les métaux est moindre que celle du chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons : c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du brome. Le brome et l'hydrogène ne se combinent pas sous l'influence de la lumière solaire; toutefois le potassium s'enflamme lorsqu'on le fait tomber dans un flacon rempli de vapeur de brome. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine brûlent également dans la vapeur de brome.

Le brome détruit les matières colorantes.

**Préparation.** — On peut suivre pour cette préparation un procédé calqué sur celui qui nous a servi pour obtenir le chlore. Il suffit de traiter un bromure, le bromure de potassium par exemple, par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse; il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brome se dégage :



L'opération s'effectue dans un appareil distillatoire; on condense le brome dans un ballon refroidi (fig. 63.)

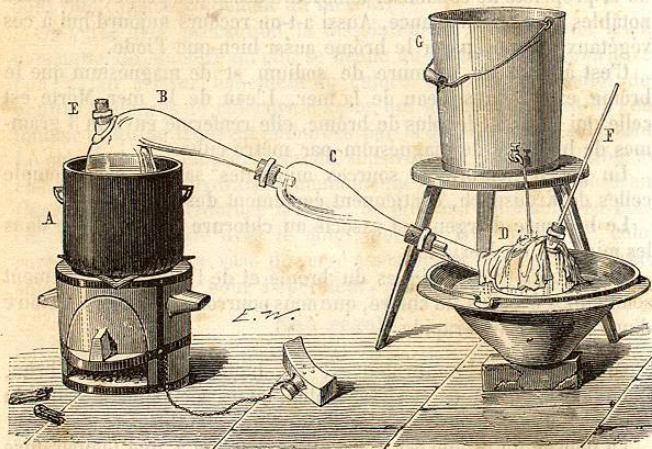
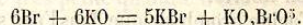


Fig. 63.

Pour obtenir le bromure de potassium, M. Balard faisait passer un courant de chlore dans les eaux mères des marais salants, qui contiennent du bromure de magnésium; le brome est chassé par le chlore et se dissout dans l'eau, en la colorant en jaune. En agitant

cette eau avec de l'éther, elle se décolore parce que le brome se dissout dans l'éther. On décante cet éther et on le traite par la potasse, qui donne avec le brome un mélange de bromure et de bromate de potasse, par une réaction analogue à celle qui permet d'obtenir le chlorate de potasse au moyen du chlore et de la potasse :



Ce mélange calciné se transforme en bromure de potassium par la décomposition du bromate de potasse en bromure et oxygène. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser ce corps, si on veut l'avoir pur.

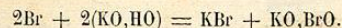
Nous verrons, en parlant de l'extraction de l'iode, comment on prépare aujourd'hui le brome à l'aide des sodes de varechs.

**Usages.** — Le brome est employé en photographie concurremment avec l'iode. On l'a recommandé pour le traitement du croup et de l'angine couenneuse.

#### Composés oxygénés du brome.

On ne connaît que trois composés oxygénés du brome; ce sont : l'acide hypobromeux,  $\text{BrO}$ , l'acide bromique  $\text{BrO}_3$ , et l'acide perbromique,  $\text{BrO}_7$ .

L'acide hypobromeux prend naissance dans les mêmes conditions que l'acide hypochloreux :



L'hypobromite de potasse est un décolorant comme l'hypochlorite.

L'acide bromique se produit quand on fait agir le brome sur la potasse; on obtient un mélange de bromure de potassium et de bromate de potasse; ce dernier sel est peu soluble, on pourra donc le séparer du bromure et on en retirera l'acide bromique, en le décomposant par l'acide hydrofluosilicique. C'est un oxydant très-énergique, comme l'acide chlorique.

Enfin l'acide perbromique peut s'obtenir en faisant agir le brome sur l'acide perchlorique :



Comme on le voit, le brome chasse le chlore de ses combinaisons oxygénées.

#### Acide bromhydrique. $\text{HBr}$

Équiv. en poids = 81. Équiv. en vol. = 4 vol.

**Propriétés.** — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une



odeur piquante, comme l'acide chlorhydrique, répandant comme lui d'épaisses fumées au contact de l'air humide. Sa densité est 2,798. Il est aussi soluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique, et présente d'ailleurs la plupart des propriétés chimiques de cet acide.

Le chlore le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et mettant le brôme en liberté.

La dissolution d'acide bromhydrique dans l'eau se décompose lentement quand elle reste exposée à l'air, et prend une coloration brune; l'oxygène de l'air forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide bromhydrique, et le brôme isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide non décomposé.

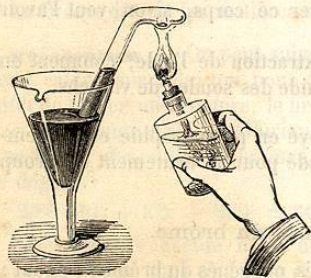


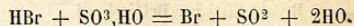
Fig. 64.

Brome.....	98,78
Hydrogène.....	1,22
	100,00

**Préparation.** — Le brôme ayant moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore, on ne peut produire l'acide bromhydrique en exposant à la lumière solaire un mélange d'hydrogène et de vapeurs de brôme. La combinaison n'a lieu que si l'on fait passer ce mélange dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

On obtient encore directement de l'acide bromhydrique en faisant passer de l'hydrogène et de la vapeur de brôme sur de la mousse de platine chauffée à 300 ou 400 (M. Corenwinder).

On ne peut pas se servir pour obtenir cet acide du mode de préparation qui nous a servi pour l'acide chlorhydrique, car l'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique :



Mais on se le procurera aisément en décomposant par l'eau le bromure de phosphore :



Pour obtenir le bromure de phosphore, comme cette combinaison se forme avec grand dégagement de chaleur lorsqu'on emploie, comme on était forcé de le faire autrefois, du phosphore or-

dinaire, il faut avoir soin de faire arriver lentement la vapeur de brôme sur le phosphore en petits fragments, divisés par du verre pilé et humecté d'eau.

Aujourd'hui, on peut se dispenser de ces précautions en employant du phosphore rouge, que l'on introduit dans une cornue (fig. 65) avec une très-petite quantité d'eau et du brôme. Sous l'in-

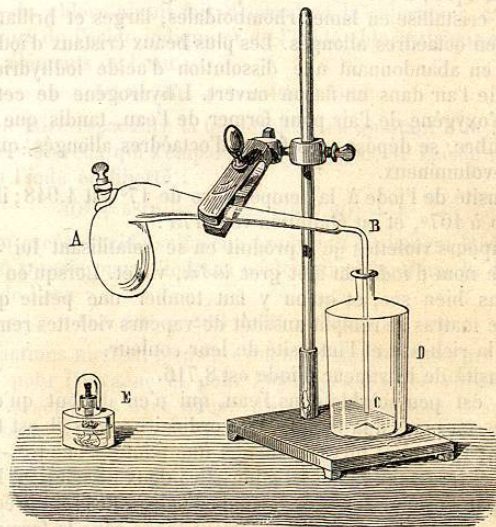


Fig. 56.

fluence d'une température peu élevée, le bromure de phosphore prend naissance et se décompose aussitôt en présence de l'eau.

## IODE. I.

Équiv. en poids = 127. Équiv. en vol. = 2 vol.

**Historique. État naturel.** — Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois, salpêtrier à Paris. Gay-Lussac en a examiné les principales propriétés et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants (1813).

L'iode n'existe pas dans la nature à l'état de liberté; ainsi que le chlore et le brôme, avec lequel il a de grandes analogies, on le trouve toujours uni au sodium ou au magnésium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans le foie des raies et des morues, dans l'eau de mer, dans quelques sources salées. Enfin on le trouve dans le règne minéral à