

## CHAPITRE VI

CHLORE ET SES COMPOSÉS. — BROME. — IODE. — FLUOR.

### CHLORE.

Équivalent Cl = 35,5. — 2 vol. Poids atomique Cl = 35,5.

**299. Historique.** — Le chlore a été découvert, en 1774, par Scheele. Cet illustre chimiste, alors simple élève pharmacien, en dissolvant, dans l'acide chlorhydrique, un minéral noir (le bioxyde de manganèse) dont la nature était inconnue, vit se dégager un gaz nouveau, de couleur verte, qui lui présenta des propriétés remarquables : c'était le chlore. En continuant l'étude de ce minéral, il y découvrit encore l'oxygène et deux nouveaux métaux, le manganèse et le baryum, qui s'y trouvent le premier à l'état d'oxyde, le second à l'état de carbonate. La science s'enrichit ainsi de quatre corps nouveaux.

Imbu des idées de Stahl, Scheele pensa que l'acide chlorhydrique, appelé alors acide muriatique, en réagissant sur le bioxyde de manganèse, avait perdu son phlogistique : de là le nom d'*acide muriatique déphlogistique*.

Lavoisier et Berthollet, pensant que l'oxygène du bioxyde avait dû oxyder l'acide muriatique, lui donnèrent le nom d'*acide muriatique oxygéné*.

Mais Gay-Lussac et Thenard constatèrent que le charbon ne lui enlève pas d'oxygène au rouge blanc, et que dans cette expérience le corps appelé acide muriatique oxygéné se comporte comme le ferait un corps simple. Davy, en Angleterre, arrivait, en 1809, aux mêmes résultats, et en concluait sans hésitation que ce corps est un élément<sup>1</sup>. Cette opinion fut peu à peu admise et on donna à cet élément le nom de chlore (χλωρος, jaune verdâtre). Berzélius ne l'adopta qu'en 1821.

**300. État naturel.** — Le chlore se trouve, dans la nature, combiné avec les métaux. On le rencontre 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. Celles-ci contiennent en outre du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium.

Le chlore se trouve aussi à l'état de chlorure de plomb et de chlorure d'argent dans quelques mines métalliques.

**301. Préparation.** — PROCÉDÉ DE SCHEELÉ. — Le chlore se pré-

1. Il admit immédiatement que l'acide chlorhydrique est formé de cet élément uni à l'hydrogène, et que l'oxygène n'est pas, comme on le croyait jusqu'alors, nécessaire à l'existence des acides.

## PRÉPARATION DU CHLORE.

255

pare encore par le procédé que Scheele employa pour le découvrir. Dans les laboratoires, on met dans un ballon d'un litre (fig, 164), 100 grammes de bioxyde de manganèse en fragments et 400 grammes

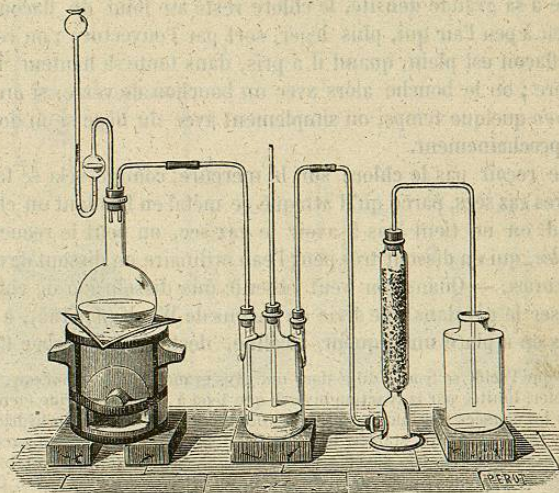
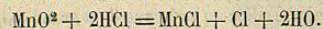


Fig. 164. — Préparation du chlore sec.

d'acide chlorhydrique concentré. On active la réaction en chauffant légèrement. La réaction s'arrête quand il ne reste plus que de l'acide chlorhydrique très étendu d'eau en présence du bioxyde de manganèse non attaqué et du chlorure de manganèse formé. La liqueur, qui s'était d'abord *colorée en brun*, se décolore peu à peu. Il se forme du chlore, du chlorure de manganèse et de l'eau<sup>1</sup> :



Le gaz qui se dégage passe dans un flacon laveur contenant de l'eau :

1. La réaction est en réalité plus complexe que ne l'indique l'équation ci-dessus. On a remarqué depuis longtemps que le dégagement du chlore est précédé de la formation d'une *liqueur brune*; c'est cette liqueur brune qui dégage du chlore. Elle ne se décolore complètement qu'à l'ébullition. Si on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle se trouble et dépose du bioxyde de manganèse hydraté. Ces faits, observés par Forchammer dès 1821, lui avaient fait admettre que ce liquide brun renfermait un sesquichlorure de manganèse. En 1863, Nicklès admit qu'il contenait un bichlorure de manganèse; Fischer arriva à la même conclusion en 1878. M. Berthelot a repris l'étude de cette réaction au double point de vue thermique et chimique. Il a reconnu que la formation du liquide brun exige la présence d'un très notable excès d'acide chlorhydrique concentré. Ce liquide brun contient un chlorhydrate perchloruré de manganèse  $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{HCl}$  qui, à la température ordinaire, a une tension sensible de dissociation, croissant rapidement avec la température; il donne, en se dissociant, du protochlorure de manganèse, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre. Le chlorure de manganèse et l'acide chlorhydrique se dissolvent, le chlore se dégage.

L'action de l'acide chlorhydrique continue tant qu'il se trouve en très grand excès et très concentré; son action devient ensuite de moins en moins énergique au fur et



incommode et encombrant dans les usines ; on a cherché à le faire disparaître en utilisant le chlorure de manganèse pour revivifier le bioxyde primitivement employé. La solution de ce problème était d'autant plus importante que le prix du bioxyde de manganèse augmentait par suite de l'emploi de plus en plus considérable de ce corps pour la métallurgie du fer (ferromanganèses employés dans la fabrication de l'acier Bessemer).

**302. Procédé Weldon.** — M. Weldon a résolu le problème et imaginé un procédé qui est *adopté par toutes les grandes usines*. Dans ce procédé, le même bioxyde de manganèse sert indéfiniment, et le chlore s'obtient, en définitive, par l'emploi (pour les diverses transformations de ce bioxyde de manganèse) de l'acide chlorhydrique, de l'air et de la chaux, à une température convenable. Ce procédé est fondé sur ce fait que, en présence d'un *excès* de chaux, le protoxyde de manganèse est facilement transformé en bioxyde, par un courant d'air à la température de 55° environ.

**CITERNES DE SATURATION.** — La dissolution acide de chlorure de manganèse impur, résidu de la préparation du chlore, contient un excès d'acide chlorhydrique avec du perchlorure de fer, de l'alumine et de la silice ; on la sature au moyen de craie en poudre, dans de vastes *citernes de saturation* G, G (fig. 168) où un agitateur mécanique mélange intimement les matières : l'acide chlorhydrique est neutralisé, le perchlorure de fer est changé en chlorure de calcium et sesquioxyde de fer insoluble, l'alumine et la silice sont également précipitées. La dissolution contient du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium.

**CLARIFICATEURS.** — On fait à l'aide de pompes monter ce liquide boueux dans de grands bassins appelés A, A, A, *clarificateurs* où se déposent les composés insolubles, oxyde de fer, alumine et silice, que l'on rejettera.

**OXYDEURS.** — Quand la liqueur s'est éclaircie par le repos dans les *clarificateurs*, elle ne contient plus que du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium ; on la fait passer dans des cylindres B d'une grande hauteur, appelés *oxydeurs*, et on y ajoute un lait de chaux préparé dans des citernes spéciales J, J, et élevé par une pompe K : le chlorure de manganèse est décomposé par la chaux et donne du chlorure de calcium et du protoxyde de manganèse, on a ainsi un lait blanchâtre, formé par une solution de chlorure de calcium tenant en suspension du protoxyde de manganèse, et, partie en dissolution, partie en suspension, de la chaux. On détermine alors l'oxydation à la température de 55° environ, par un courant d'air qui, aspiré par une pompe L, et emmagasiné dans un réservoir M, arrive au fond de l'oxydeur, en n, par un grand nombre d'ouvertures et traverse la masse de bas en haut. Le protoxyde de manganèse passe en présence de l'excès de chaux (1,6 de chaux pour 1 équiv. de chlorure de manganèse<sup>1</sup>), à l'état de bioxyde qui, jouant le rôle d'acide vis-à-vis de la chaux, donne du manganite de chaux  $\text{CaO, MnO}_2$  ; vers la fin de l'opération on ajoute du chlorure de manganèse et on oxyde de nouveau, il se produit alors du bimanganite de chaux  $\text{CaO, HO, 2MnO}_2$ .

1. Si l'on avait employé seulement 1 équiv. de chaux pour 1 équiv. de chlorure de manganèse, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour mettre en liberté le protoxyde de manganèse, l'oxydation aurait produit du manganite de manganèse  $\text{MnO, MnO}_2$ , et par suite la moitié du manganèse serait seule passée à l'état de bioxyde. En présence de l'excès de chaux, base plus forte que le protoxyde de manganèse, tout le protoxyde passe à l'état de bioxyde qui se combine à la chaux.

*Merita - tigo.*

*Weldon*

DÉPOSANTES. — Ce bimanganite de chaux se déposera par le repos au fond de

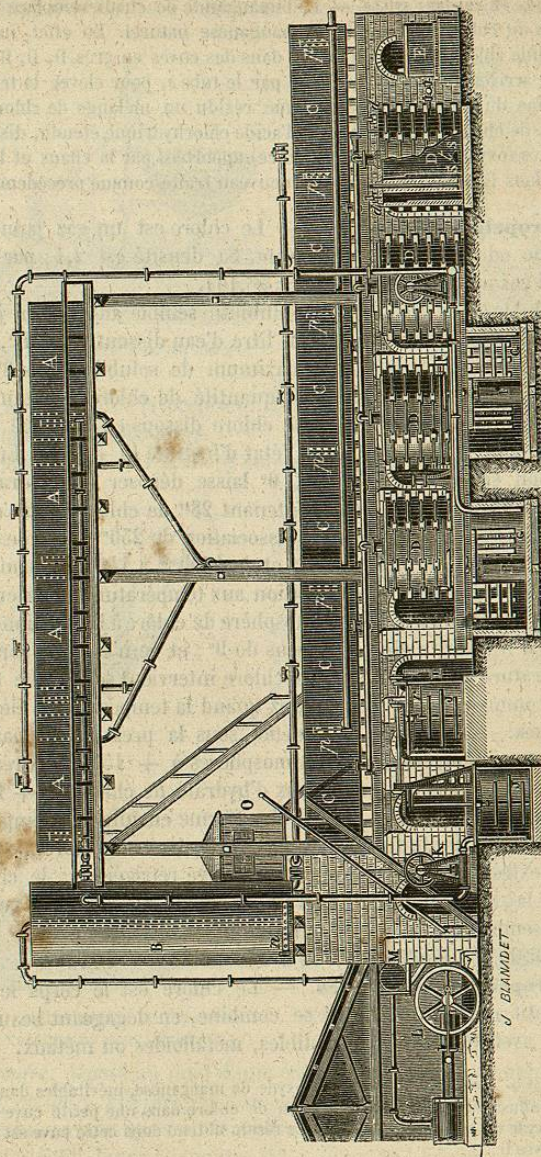


Fig. 168. — Préparation industrielle du chlore. Appareil Weldon.

réservoirs C, C, C (*déposantes*). La liqueur qui surnage contenant seulement

du chlorure de calcium est, sans inconvénient, déversée dans les cours d'eau.

**PRÉPARATION DU CHLORE: STILLS.** — Le bimanganite de chaux remplace dans la préparation du chlore le bioxyde de manganèse naturel. En effet, introduit avec de l'acide chlorhydrique en excès, dans des cuves en grès D, D, D (*stills*) où l'on fait arriver de la vapeur d'eau par le tube *s*, pour élever la température, il donne du chlore, et laisse comme résidu un mélange de chlorure de manganèse, de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique étendu, dissolvant les impuretés (oxyde de fer, alumine, silice) apportées par la chaux et la craie employées dans l'opération. Il sera de nouveau traité comme précédemment<sup>1</sup>.

**303. Propriétés physiques.** — Le chlore est un gaz jaune verdâtre d'une odeur forte et suffocante. Sa densité est 2,4; par suite, un litre de gaz pèse  $1^{\text{er}},295 \times 2,45 = 3^{\text{er}},167$ .

Il est soluble dans l'eau et sa solubilité semble augmenter jusque vers 8° pour décroître ensuite: 1 litre d'eau dissout à 0° 1<sup>litre</sup>,44 de chlore et 5<sup>litres</sup>,04 à 8°. Ce prétendu maximum de solubilité vers 8° tient à ce que au-dessous de 8° ou 9°, la quantité de chlore contenu dans l'eau est la somme de la quantité de chlore dissous en tant que gaz et de la quantité de chlore combiné à l'état d'hydrate  $\text{Cl} + 10\text{HO}$ . En effet la dissolution saturée de chlore à 0° laisse déposer cet hydrate en octaèdres droits à base rhombe, contenant 28<sup>er</sup> de chlore et 72<sup>er</sup> d'eau. Cet hydrate possède une tension de dissociation de 250<sup>mm</sup> à 0°, de 481<sup>mm</sup> à 5°, de 776<sup>mm</sup> à 9°,1, de 852<sup>mm</sup> à 10°,1 et de 1400<sup>mm</sup> à 14°,5 (M. Isambert). Il se dissout par suite sans décomposition aux températures inférieures à 8° dans l'eau en contact avec une atmosphère de chlore à la pression ordinaire, mais il n'y existe plus au-dessus de 9°; et ce n'est qu'à partir de cette température que la solubilité du chlore intervient seule; elle diminue alors comme celle de tous les gaz quand la température s'élève.

**LIQUÉFACTION.** — Le chlore se liquéfie, sous la pression ordinaire, à -50°, ou sous la pression de 4 atmosphères à +15°. Pour réaliser cette liquéfaction, on met les cristaux d'hydrate de chlore ( $\text{Cl} + 10\text{HO}$ ) dans un tube recourbé (*fig.* 169) qu'on ferme ensuite à la lampe. On chauffe à 55° la partie du tube qui contient l'hydrate de chlore, pendant que l'autre extrémité plonge dans un mélange réfrigérant; le chlore, résultant de la dissociation de l'hydrate de chlore, distille peu à peu, et vient se rassembler à l'extrémité refroidie<sup>2</sup>.

La densité de ce liquide est 1,55; il se solidifie à -102°.

**304. Propriétés chimiques.** — Le chlore est le corps le plus électro-négatif après l'oxygène. Il se combine, en dégageant beaucoup de chaleur, avec les corps combustibles, métalloïdes ou métaux. Nous

1. Pour réparer les petites pertes de bioxyde de manganèse, inévitables dans une exploitation industrielle, on prépare un peu de chlore dans une petite cuve E, au moyen de bioxyde de manganèse naturel. Le résidu obtenu dans cette cuve est réuni à celui des cuves D.

2. On peut également obtenir le chlore liquide, en remplaçant dans cette expérience l'hydrate de chlore par du charbon saturé de chlore (Melsens).

indiquerons rapidement sa manière d'agir sur ces corps, en réservant, pour l'étudier à part, son action sur l'hydrogène et les composés hydro-

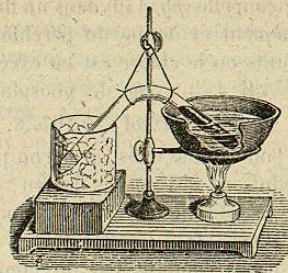


Fig. 169. — Liquéfaction du chlore.

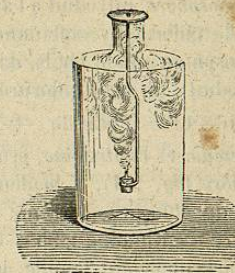


Fig. 170. — Combustion du phosphore dans le chlore.

génés, qui constitue la propriété caractéristique du chlore et détermine ses principales applications.

Si nous considérons d'abord son action sur les corps de la famille de l'oxygène, nous trouvons qu'il ne se combine pas directement avec l'oxygène (la combinaison ne se fait qu'avec absorption de chaleur  $\text{Cl} + \text{O} = \text{ClO} - 7^{\text{c}},6$ ), mais il se combine directement, en dégageant de la chaleur, avec le soufre, avec le sélénium et avec le tellure.



Fig. 171. — Combustion de l'arsenic ou de l'antimoine dans le chlore.

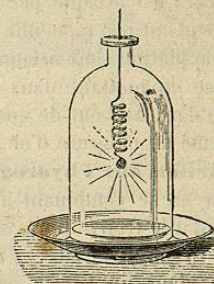
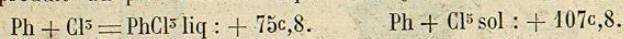


Fig. 172. — Combustion du cuivre dans le chlore.

Le *soufre*, déposé au fond d'une éprouvette à pied, se combine avec le chlore, qu'on y fait arriver par un tube à dégagement. Si on arrête l'expérience avant que tout le soufre ait disparu, on a du protochlorure de soufre  $\text{S}^{\text{c}}\text{Cl}$ , liquide jaunâtre ( $\text{S}^{\text{c}} + \text{Cl} = \text{S}^{\text{c}}\text{Cl}$  liquide : + 8<sup>c</sup>,8); s'il y a excès de chlore, on a un liquide rouge: c'est du bichlorure  $\text{S}^{\text{cl}}$ .

Dans la<sup>e</sup> famille de l'azote, le chlore ne se combine pas directement avec l'azote ( $Az + Cl^5 = AzCl^5 : - 58c,1$ ), mais il se combine, en dégageant de la chaleur, avec le phosphore et avec l'arsenic :

Le *phosphore*, introduit à l'aide d'une coupelle (fig. 170) dans un flacon plein de chlore, s'y enflamme spontanément et donne du perchlorure de phosphore solide  $PhCl^5$ , dans les points où le chlore est en excès. Il se produit du protochlorure liquide s'il y a excès de phosphore :



L'*arsenic* et l'*antimoine*, projetés en poudre fine dans un flacon plein de chlore (fig. 171), y brûlent en produisant des gerbes de feu; il se forme du chlorure d'arsenic ( $As + Cl^5 = AsCl^5$  liquide : + 69c,4) ou du chlorure d'antimoine :  $Sb + Cl^5 = SbCl^5$  cristallisé : + 91c,4.

Dans la dernière famille, le chlore ne se combine pas directement avec le carbone, mais il se combine, en dégageant de la chaleur, avec le bore :  $Bo + Cl^5 = BoCl^5$  liq. : + 108c,5, et avec le silicium :  $Si^2 + Cl^4 = Si^2Cl^4$  liq. : + 157c,6.

**MÉTAUX.** — Presque tous les métaux sont attaqués par le chlore : pour le constater, nous pouvons prendre le *potassium* ou le *cuivre*; le premier, plongé à la température ordinaire dans le chlore, s'y enflamme spontanément  $K + Cl = KCl : + 105c$ ; le second, chauffé au rouge sombre, donne du chlorure que l'on voit tomber en gouttelettes incandescentes au fond du flacon  $Cu^2 + Cl = Cu^2Cl : + 55c,6$ . Cette dernière expérience se fait à l'aide d'une spirale de cuivre dont on chauffe légèrement l'extrémité inférieure, et qu'on plonge ensuite dans un flacon de chlore (fig. 172); on opère comme pour la combustion du fer dans l'oxygène.

Le *mercure* est attaqué par le chlore à la température ordinaire; aussi ne peut-on pas recueillir ce gaz sur la cuve à mercure.

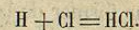
L'*or* et le *platine* sont attaqués par la dissolution de chlore. On fait l'expérience en mettant dans un verre une dissolution de chlore et une feuille d'or. Au bout de quelques instants, la feuille d'or a disparu; il s'est formé du chlorure d'or  $Au^2 + Cl^5 = Au^2Cl^5 : + 22c,8$ .

**305. Action sur l'hydrogène.** — Le chlore, dégageant beaucoup de chaleur en se combinant avec l'hydrogène, peut s'emparer de ce gaz, soit qu'il le trouve libre, soit qu'il doive l'enlever à ses combinaisons :  $H + Cl \text{ gaz} = HCl \text{ gaz} : + 22c,5$ .  $H + Cl \text{ gaz} = HCl \text{ diss.} : + 59c,5$ .

Lorsque, dans un flacon, on fait un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, on ne peut le conserver que dans l'obscurité complète; car, à la lumière diffuse, la combinaison s'effectue déjà peu à peu; à la lumière solaire, elle est tellement instantanée que le flacon vole en éclats; on doit, quand on veut répéter l'expérience, avoir la pré-

1. Le chlore se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré en dégageant de la chaleur; il paraît former un trichlorure d'hydrogène  $HCl^3$ , qui ne peut exister qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. (M. Berthelot.)

caution de diriger de loin les rayons solaires, à l'aide d'un miroir, sur le flacon préalablement placé à l'ombre :



La combinaison instantanée se produit également sous l'influence de la flamme du magnésium ou de celle du mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote, ces lumières étant riches en rayons chimiques.

**306. Action sur l'eau.** — 1° *Au rouge.* — Lorsqu'on fait arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (fig. 173) un courant de chlore qui s'est préalablement saturé de vapeur d'eau, en passant dans de l'eau contenue dans une cornue C légèrement chauffée, on constate que, par l'autre extrémité du tube de porcelaine, il se dégage de l'acide

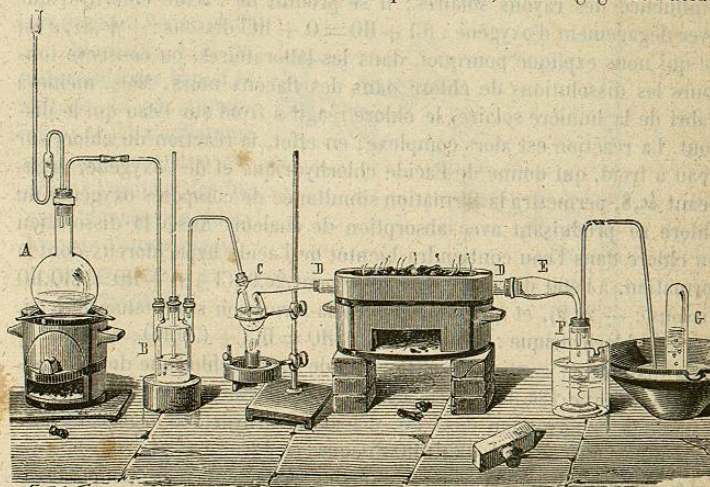


Fig. 173. — Décomposition de l'eau par le chlore.

chlorhydrique qui se condense dans l'éprouvette F, et de l'oxygène que l'on recueille en G sur une cuvette contenant une solution de potasse. La formation d'acide chlorhydrique gazeux (qui dégage seulement 22c, tandis que la vapeur d'eau dégage en se formant 29c) tient à ce que, au rouge, la vapeur d'eau a une tension notable de dissociation, tandis que l'acide chlorhydrique n'en a pas de sensible. On a donc en présence : du chlore, de l'hydrogène et de l'oxygène libres; le chlore et l'hydrogène se combinent, et l'acide chlorhydrique est rapidement entraîné par le courant de gaz; mais la réaction est incomplète, elle est limitée par la réaction inverse qui tend à se produire dans les points où la température est moins élevée. On peut, en effet, produire la réaction inverse en faisant passer dans un tube de porcelaine un courant

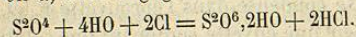
d'oxygène qui s'est saturé de gaz acide chlorhydrique en traversant une dissolution concentrée de cet acide. La réaction de l'oxygène sur l'hydrogène dégageant 29c,5, pour former de la vapeur d'eau, détermine la production de ce corps aux dépens du gaz acide chlorhydrique qui n'avait dégagé que 22c en se formant. Il y a dégagement de chlore libre avec production de 7c,5, mais la réaction reste limitée parce que l'eau possède, au rouge, une tension de dissociation.

La réaction, qui met en liberté de l'oxygène, indique comment le chlore joue le rôle de corps oxydant.

2° *A froid.* — Le chlore, en dissolution dans l'eau, la décompose même à la température ordinaire, quand la dissolution est exposée à l'influence des rayons solaires; il se produit de l'acide chlorhydrique avec dégagement d'oxygène :  $(Cl + HO = O + HCl \text{ dissous} : + 4c,8)$ ; c'est ce qui nous explique pourquoi, dans les laboratoires, on conserve toujours les dissolutions de chlore dans des flacons noirs. Mais, même à l'abri de la lumière solaire, le chlore réagit à froid sur l'eau qui le dissout. La réaction est alors complexe; en effet, la réaction du chlore sur l'eau à froid, qui donne de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, dégageant 4c,8, permettra la formation simultanée de composés oxygénés du chlore se produisant avec absorption de chaleur. Aussi la dissolution du chlore dans l'eau contiendra bientôt de l'acide hypochloreux dont la formation, à l'état dissous, exige seulement 2c,9  $(Cl + O + HO = ClO,HO \text{ dissous} : - 2c,9)$ , et qui correspond à la formation simultanée de 1 éq. d'acide chlorhydrique : on aura  $2Cl + 2HO = HCl + ClO,HO : + 1c,9$ .

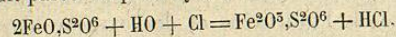
La dissolution contiendra également de l'acide chlorique dont la formation absorbe 12c  $(Cl + O^3 + HO = ClO^3HO \text{ dissous} - 12c)$  et qui correspond à la formation de 5 éq. d'acide chlorhydrique dégageant 24c. On a  $6Cl + 6HO = 5HCl + ClO^3HO \text{ dissous} : + 12c$ .

La décomposition de l'eau s'effectue également à la température ordinaire lorsque, en même temps que le chlore, on fait agir un corps susceptible de s'emparer de l'oxygène. C'est ainsi qu'en présence de l'acide sulfureux on a, avec dégagement de + 75c,9, la réaction :



On obtient des résultats analogues, en faisant agir le chlore sur l'eau, en présence des acides arsénieux et phosphoreux.

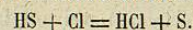
En présence d'un sel de protoxyde de fer, le chlore décompose également l'eau et fait passer le protoxyde à l'état de sesquioxyde :



Pour mettre cette réaction en évidence, on verse dans deux verres une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. On ajoute ensuite, dans l'un de l'eau ordinaire, et dans l'autre une dissolution de chlore; on reconnaît la transformation du sel à l'aide de l'ammoniaque; cet alcali, versé dans le verre où se trouve le sulfate de protoxyde de fer inaltéré,

donne un précipité blanc verdâtre; il produit un précipité jaune rouille dans le verre où il s'est formé du sulfate de sesquioxyde.

**307. Action sur l'acide sulfhydrique.** — Le chlore décompose l'acide sulfhydrique et met le soufre en liberté :



En dégageant avec l'acide gazeux  $22 - 2,3 = 19c,7$ , et avec l'acide dissous  $39,3 - 4,6 = 34c,7$ : cette action est constamment utilisée pour purifier l'air, quand il est infecté par l'acide sulfhydrique.

**308. Action sur l'ammoniaque.** — Le gaz ammoniaque est également décomposé par le chlore; si l'on fait arriver dans un flacon plein de chlore (fig. 174) un tube effilé par lequel se dégage du gaz ammoniaque, le jet s'enflamme spontanément, il se produit de l'azote et des fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque :

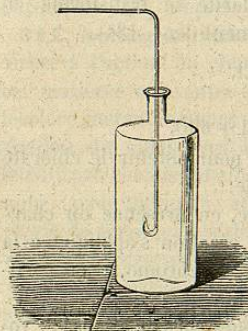
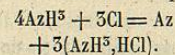


Fig. 174. — Combustion du gaz ammoniaque dans le chlore.

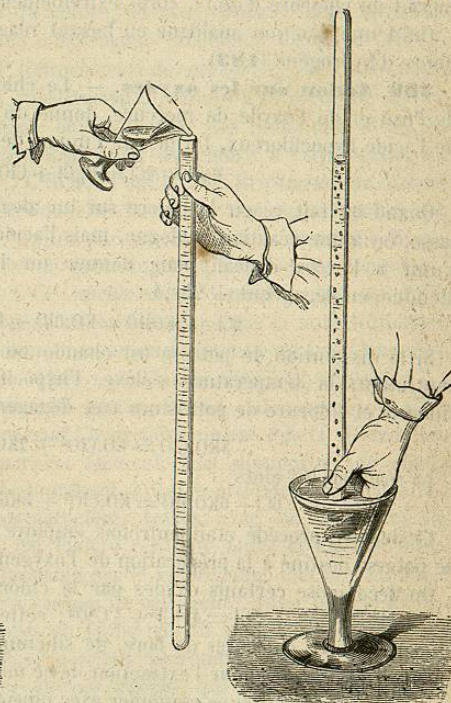


Fig. 175. — Action du chlore en dissolution sur l'ammoniaque.

Cette réaction peut se faire encore de différentes manières : on peut, dans un tube rempli aux neuf dixièmes d'une dissolution de chlore (fig. 175), verser une dissolution ammoniacale concentrée, puis boucher le tube et le renverser dans un verre plein d'eau. L'ammoniaque, plus légère, se mêle au chlore, et donne naissance à de très petites bulles d'azote, qui gagnent peu à peu le sommet du tube. Il se forme dans cette expérience une petite quantité d'hypochlorite d'ammoniaque