

(M. Berthelot) qui, au contact de l'excès d'ammoniaque, redonne elle-même peu à peu de l'azote et du chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut aussi faire passer un courant de chlore dans un flacon contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque; chaque bulle de chlore produit une sorte d'éclair en arrivant dans le liquide.

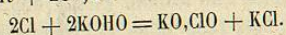
Enfin, si l'on fait arriver très lentement du chlore dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, chaque bulle détermine une explosion; cette expérience ne doit être faite ainsi qu'avec de grandes précautions: il faut éviter la présence d'un excès de chlore, car il se formerait du chlorure d'azote, corps extrêmement détonant.

On a une réaction analogue en faisant réagir le chlore sur le phosphure d'hydrogène (183).

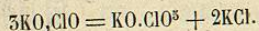
**309. Action sur les oxydes.** — Le chlore, mis en contact avec de l'eau et de l'oxyde de mercure, donne du chlorure de mercure et de l'acide hypochloreux, formé par l'union de l'oxygène et du chlore:



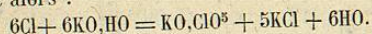
Quand on fait réagir le chlore sur un alcali étendu, comme la potasse, on a une réaction analogue, mais l'acide, au lieu de rester libre, s'unit à l'excès d'alcali pour donner un hypochlorite en solution étendue, en dégageant + 25c,4:



Si la dissolution de potasse est chaude ou si, par suite de sa concentration, la température s'élève, l'hypochlorite se transforme en chlorate et chlorure de potassium avec dégagement de + 18c:



La réaction est alors:



Ce dernier procédé était autrefois employé pour obtenir le chlorate de potasse destiné à la préparation de l'oxygène.

On décompose certains oxydes par le chlore, en présence du charbon:  $\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{C} + 3\text{Cl} = \text{Al}^2\text{Cl}^3 + \frac{3}{2}\text{C}^2\text{O}^2$ ; cette réaction s'applique à la préparation des chlorures de bore, de silicium, de chrome, et en particulier d'aluminium, pour l'extraction de ce métal.

Le chlore peut aussi se combiner avec plusieurs corps composés: volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux secs, exposés dans un flacon aux rayons directs du soleil, donnent l'acide dichlorosulfurique (387).

Volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone se combinent, sous l'influence des rayons solaires, et donnent l'acide chloroxycarbonique (490).

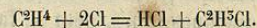
Le chlore se combine encore avec l'éthylène ( $\text{C}^2\text{H}^4$ ) et donne  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ , appelé *liqueur des Hollandais*.

Le chlore a une action énergique sur les matières organiques hydrogénées: ainsi, quand on plonge un papier imprégné d'essence de térébenthine dans un flacon de chlore, il y a inflammation spontanée de

l'essence, avec formation d'acide chlorhydrique et de noir de fumée.

**310. Substitution du chlore à l'hydrogène.** — Le chlore, qui s'empare de l'hydrogène, peut, dans un certain nombre de cas, le remplacer équivalent à équivalent:

Ex.: 1° Si l'on a fait réagir très lentement le chlore sec sur le gaz des marais ( $\text{C}^2\text{H}^4$ ), sous l'influence de la lumière solaire diffuse, 1 équiv. de chlore prend 1 équiv. d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et un autre équivalent de chlore se substitue à l'équivalent d'hydrogène enlevé:



En prolongeant l'action du chlore, on peut déplacer ainsi successivement tous les équivalents d'hydrogène et obtenir les corps  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ ,  $\text{C}^2\text{HCl}^3$  (*chloroforme*) et  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  (*tétrachlorure de carbone*), qui ne diffèrent du gaz des marais que par la substitution du chlore à l'hydrogène (487).

2° En faisant agir le chlore sur la liqueur des Hollandais ( $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ ), M. Regnault a obtenu, par substitution du chlore à l'hydrogène, les composés  $\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^3$ ,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^4$ ,  $\text{C}^4\text{HCl}^5$ , et enfin  $\text{C}^4\text{Cl}^6$  (*trichlorure de carbone* 483); tous ces corps ont des densités de vapeur correspondant à 4 vol.

*Remarque.* — Ces corps, traités par une dissolution alcoolique de potasse, donnent du chlorure de potassium, de l'eau et les composés:  $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ ,  $\text{C}^4\text{HCl}^5$  et  $\text{C}^4\text{Cl}^6$  (*dichlorure de carbone*), qui ne diffèrent du bicarbonate d'hydrogène ou éthylène que par la substitution du chlore à l'hydrogène. La chimie organique présente un grand nombre d'exemples dans lesquels le chlore se substitue ainsi à l'hydrogène.

**311. Action du chlore sur les matières colorantes.** — C'est encore à l'action du chlore sur l'hydrogène qu'est due la destruction des matières colorantes par cet élément. Une dissolution de chlore décolore instantanément le tournesol, l'indigo et l'encre ordinaire. La réaction du chlore sur les caractères tracés avec de l'encre ne les détruit pas complètement, car l'encre contient, outre la matière organique (acide gallique), attaquant par le chlore, une matière minérale (oxyde de fer), qui résiste à l'action de cet agent: aussi les caractères restent-ils légèrement colorés en jaune par du sesquioxyde de fer. Ces caractères, à peine visibles, peuvent reprendre toute leur netteté quand on les traite par un sulfure alcalin, qui les fait apparaître en noir, ou par du *cyanure jaune*, qui les fait apparaître en bleu. — Si, après avoir fait agir le chlore sur les caractères tracés à l'encre, on emploie une dissolution d'acide chlorhydrique, le sesquioxyde de fer est enlevé, et toute reproduction de l'écriture devient impossible.

Une encre n'est indélébile que si elle tient en suspension du carbone (noir de fumée, encre de Chine).

**312. Applications du chlore.** — L'application principale du chlore consiste dans le blanchiment des toiles. Autrefois les tissus étaient étendus sur des prés, où ils étaient exposés à l'action simultanée de la

lumière solaire, de l'air et de la pluie ou de la rosée. Sous l'influence de ces agents, le principe colorant s'oxydait et se changeait en une résine, de couleur brunâtre, soluble dans les lessives alcalines.

Une série d'expositions sur le pré, alternant avec des lessivages, déterminaient le blanchiment des tissus. Ce procédé, exigeant plusieurs mois, n'était praticable que pendant la belle saison; enfin, il enlevait à l'agriculture de vastes prairies qui auraient pu vivifier les campagnes et y apporter la richesse.

C'est en 1785 que Berthollet proposa son nouveau mode de blanchiment, qui n'exige que quelques jours, peut se faire en toute saison et rend à la culture des prés d'une grande fertilité. Le chlore décomposant l'eau met en liberté de l'oxygène; ce gaz oxyde la matière colorante du lin ou du chanvre, et détermine sa transformation en résine brune, que l'on dissout dans les alcalis. Les alcalis dissolvent en même temps les principes pectiques adhérents aux fibres. Des traitements successifs par le chlore, en *dissolution étendue*, et par les lessives alcalines, produisent des blancs très solides. Le chlore produit donc, avec plus de promptitude, ce qu'opérait anciennement l'exposition sur le pré.

Berthollet employait le chlore à l'état de dissolution; on préfère aujourd'hui le *chlorure de chaux*, dont le principe est l'hypochlorite de chaux  $\text{CaO,ClO}$ ; l'acide de ce sel, mis en liberté par l'acide carbonique ou tout autre acide, agit à la fois par son oxygène et son chlore. C'est également le chlorure de chaux que l'on emploie pour décolorer les chiffons destinés à former la pâte à papier, et pour blanchir les vieilles gravures, ou enlever les taches d'encre sur les livres.

L'eau de chlore et le chlorure de chaux peuvent être employés indifféremment pour décomposer l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque des fosses d'aisances. Ils servent pour ranimer les personnes asphyxiées par l'acide sulfhydrique; on fait respirer, dans ce cas, le gaz qui se dégage d'un peu de chlorure de chaux contenu dans une serviette imprégnée d'une très petite quantité de vinaigre.

On l'emploie pour détruire les miasmes (Guyton de Morveau) et préserver des épidémies.

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.

### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

**313. Composition. Propriétés générales.** — Le chlore forme avec l'oxygène cinq composés qui vérifient la loi des *rapports simples* :

L'acide hypochloreux.....	$\text{ClO}$	—	$\text{Cl}^2\text{O}$ .
— chloreux.....	$\text{ClO}^2$	—	$\text{Cl}^2\text{O}^2$ .
— hypochlorique.....	$\text{ClO}^3$	—	$\text{ClO}^2$ .
— chlorique.....	$\text{ClO}^4$	—	$\text{ClO}^3\text{H}$ .
— perchlorique.....	$\text{ClO}^5$	—	$\text{ClO}^4\text{H}$ .

Tous les composés oxygénés du chlore considérés à l'état anhydre, ou à l'état monohydraté, sont formés avec absorption de chaleur<sup>1</sup>; aussi le chlore et l'oxygène ne se combinent pas directement en dehors de toute énergie étrangère. Ils peuvent prendre naissance quand il se produit simultanément une autre réaction dégageant une quantité de chaleur supérieure à celle qu'ils doivent absorber en se formant. Tous se décomposent facilement par la chaleur; le plus stable est l'acide perchlorique: aussi cet acide se forme-t-il en même temps qu'un peu de chlore et d'oxygène, quand on élève très lentement la température de l'un de ces acides. Une élévation brusque de température les décompose tous, avec explosion, en chlore et en oxygène. La facilité avec laquelle ils se détruisent en fait des oxydants d'une très grande énergie.

Nous avons indiqué (309) les circonstances principales dans lesquelles se produisent les deux plus importants de ces acides, l'acide hypochloreux et l'acide chlorique; nous avons vu comment l'hypochlorite de potasse se transforme en chlorate de potasse.

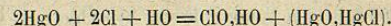
Tous les composés du chlore plus oxygénés que l'acide hypochloreux s'obtiennent en partant du chlorate de potasse.

### ACIDE HYPOCHLOREUX.

Équiv.  $\text{ClO} = 45,5$ . — 2 vol. Poids atomique  $\text{Cl}^2\text{O} = 87$ .

**314. Historique.** — Cet acide, isolé pour la première fois par Balard, en 1834, se formant avec absorption de chaleur ( $\text{Cl} + \text{O} = \text{ClO}$  anhydre — 7c,6;  $\text{Cl} + \text{O} + \text{eau} = \text{ClO}$  dissous — 2c,9), prend naissance quand on fait agir à froid le chlore sur un oxyde basique, grâce à ce que le chlore forme avec le métal de l'oxyde un chlorure métallique, en dégageant une quantité de chaleur inférieure à la somme de celle qu'il faut restituer à l'oxyde et de celle qui est absorbée dans la formation de l'acide hypochloreux. Si la base est énergique, l'acide formé se combine à la base (309). Si la base est faible, l'acide reste libre.

**315. Préparation.** — Pour obtenir l'acide hydraté, Balard mettait dans un flacon plein de chlore un peu d'eau et de l'oxyde rouge de mercure. En agitant le mélange, on voit peu à peu la coloration verte du chlore disparaître; il se forme un composé blanc, très peu soluble, qui est une combinaison de chlorure et d'oxyde de mercure ( $\text{HgO, HgCl}$ ); l'acide hypochloreux reste dissous dans l'eau. La réaction peut s'exprimer par la formule :



La dissolution d'acide hypochloreux, traitée par un corps avide d'eau, comme l'azotate de chaux, abandonne l'acide hypochloreux anhydre à l'état de gaz.

Pour obtenir facilement l'acide hypochloreux anhydre, on emploie le procédé de Pelouze: on fait passer lentement un courant de chlore sec sur de l'oxyde jaune de mercure, préparé par voie humide et desséché à 300°<sup>2</sup>, contenu dans un tube D (fig. 176), refroidi par de la glace. L'acide hypochloreux qui se dégage est reçu dans un matras E entouré d'un mélange réfrigérant.

**THÉORIE DE LA PRÉPARATION.** — La formation de l'acide hypochloreux  $\text{ClO}$  anhydre absorbant 7c,6, ce composé ne se produit pas directement. Il prend naissance dans l'action du chlore sur l'oxyde de mercure, parce que la for-

- $\text{Cl} + \text{O} = \text{ClO}$  gazeux — 7c,6     $\text{Cl} + \text{O}^2 + \text{HO} + \text{eau} = \text{ClO}^2\text{HO}$  étendu — 12c
- $\text{Cl} + \text{O} + \text{eau} = \text{ClO}$  dissous — 2c,9     $\text{Cl} + \text{O}^2 + \text{HO} = \text{ClO}^2\text{HO}$  liquide — 15c,4

<sup>2</sup> Cet oxyde est plus facilement attaqué que l'oxyde rouge préparé par voie sèche

mation du chlorure de mercure dégage une quantité de chaleur (31c,4) supérieure à la somme de la chaleur de combinaison (15c,5) qu'il faut restituer à HgO pour remettre Hg en liberté, et de la quantité de chaleur (7c,6) qui doit être absorbée pour la combinaison  $\text{Cl} + \text{O}$ . La différence 31,4 —

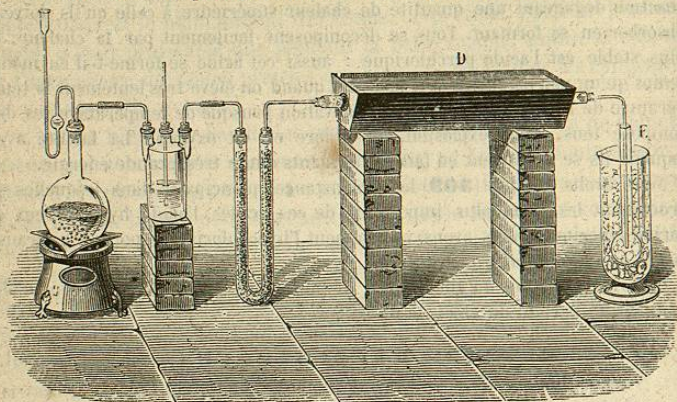


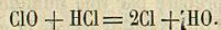
Fig. 176. — Préparation de l'acide hypochloreux.

= 8c,3 devra se dégager avec la quantité de chaleur fournie par la combinaison de HgO avec HgCl pour former HgO, HgCl.

**316. Propriétés.** — L'acide hypochloreux est un liquide rouge vermeil, d'une odeur pénétrante, qui participe à la fois de celle du chlore et de celle de l'iode; il bout à + 20°; sa vapeur est jaune; elle a pour densité 2,977. L'acide hypochloreux anhydre est excessivement peu stable; il se décompose avec explosion sous l'influence de la chaleur ou des étincelles électriques. Les rayons solaires le décomposent lentement en ses éléments, lorsqu'il est seul; mais ils déterminent une décomposition brusque avec explosion, quand l'acide gazeux est en contact avec un corps oxydable et chlorurable, comme l'hydrogène, le potassium, l'arsenic ou le phosphore.

L'acide liquide est décomposé, comme l'eau oxygénée, par les corps pulvérulents.

L'eau dissout 200 fois son volume de gaz hypochloreux. Cette dissolution est jaune; on doit la conserver à l'abri de la lumière solaire; car, sous cette influence, l'acide hypochloreux, décomposant l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique  $4\text{ClO} + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{ClO}_2\text{HO}$ . En contact avec l'acide chlorhydrique, elle donne du chlore et de l'eau. La réaction peut s'exprimer par la formule :

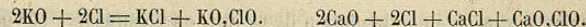


Cette réaction, opérée à basse température, donne un moyen facile d'obtenir l'hydrate de chlore cristallisé.

Cette dissolution est un oxydant très énergique : elle oxyde le brome et l'iode en donnant des acides bromique ou iodique; elle oxyde le soufre, le sélénium et le tellure, le phosphore et l'arsenic très divisé, le bore et le silicium amorphes en donnant des acides sulfurique, sélénique, tellurique, phosphorique, arsénique, borique et silicique; il se forme en même temps

des chlorures correspondants qui se décomposent au contact de l'eau. Elle oxyde les composés hydrogénés de ces métalloïdes. Elle donne avec le potassium un oxyde et un chlorure, avec le fer du sesquioxyde de fer, avec le cuivre et le mercure des oxychlorures, avec l'argent du chlorure d'argent. Elle transforme rapidement le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb blanc. Elle décolore très rapidement la teinture de tournesol, l'indigo, le rouge d'alizarine, etc.; elle attaque et dissout peu à peu le papier à filtre. La composition de l'acide hypochloreux explique son action énergique sur les matières colorantes : il agit à la fois par son chlore et par son oxygène. Le pouvoir décolorant de 2 vol. (1 équivalent) d'acide hypochloreux est, ainsi que l'a montré Gay-Lussac, égal à celui de 4 vol. (2 équiv.) de chlore. En effet, 2 vol. d'acide, contenant 2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène, les 2 vol. de chlore s'emparent de 2 vol. d'hydrogène, et le vol. d'oxygène prend aussi 2 vol. d'hydrogène : il y a donc 4 vol. d'hydrogène pris par 2 vol. d'acide hypochloreux, comme ils l'auraient été par 4 vol. de chlore. Comme d'ailleurs il faut employer 4 vol. de chlore pour obtenir 2 vol. d'acide hypochloreux, on voit que cet acide décolore exactement autant que le chlore qui a servi à le préparer.

**317. Applications.** — La dissolution d'acide hypochloreux est constamment employée dans les laboratoires comme oxydant énergique. Dans l'industrie, le chlore serait difficile à conserver et à transporter, soit à l'état libre, soit en dissolution dans l'eau; on l'a remplacé, pour le blanchiment, par les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux, qui, se décomposant sous l'influence des acides, même les plus faibles, tels que l'acide carbonique, mettent en liberté l'acide hypochloreux, qui a le même pouvoir décolorant que le chlore ayant servi à le produire. Les hypochlorites n'ont pas besoin d'être purs; ils sont toujours mélangés avec le chlorure correspondant, et ces mélanges sont connus sous le nom de *chlorures décolorants*. Les plus employés sont l'eau de Javel, appliquée d'abord par Berthollet pour le blanchiment, et le *chlorure de chaux*, introduit par George Tennant et Knox de Glasgow. L'eau de Javel résulte de l'action du chlore sur une dissolution étendue de potasse (756). Le chlorure de chaux résulte de l'action du chlore sur la chaux éteinte (878);



Ce dernier composé est solide, blanc, soluble dans l'eau, facile à transporter, il se conserve surtout en présence d'un excès de chaux, dans des barriques bien closes. Chaque kilogramme de chlorure de chaux contient environ 110 litres de chlore que l'on pourra mettre en liberté. Aussi est-il constamment employé comme agent énergique de décoloration et de désinfection.

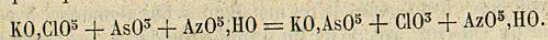
#### ACIDE CHLOREUX.

Équiv.  $\text{ClO}^2 = 59,5$ . Poids atomique  $\text{Cl}^2\text{O}^2 = 119$ .

**318. Préparation.** — Ce gaz, découvert par Millon en 1845, s'obtient en enlevant 2 équivalents d'oxygène à l'acide chlorique. Pour cela, on chauffe au bain-marie un mélange de 15 gr. d'acide arsénieux avec 20 gr. de chlorate de potasse finement pulvérisé, et mêlé ensuite avec 60 gr. d'acide azotique pur et 50 gr. d'eau. Le mélange doit remplir presque complètement le ballon.

L'acide arsénieux passe à l'état d'acide arsénique en ramenant l'acide azotique à l'état d'acide azoteux; il s'empare ensuite de la potasse du chlorate et met en liberté l'acide chlorique. Cet acide cède 2 équiv. d'oxygène à l'acide

azoteux, qui repasse à l'état d'acide azotique; l'acide chloreux se dégage;



**319. Propriétés.** — L'acide chloreux est, d'après Millon, un gaz jaune, ayant l'odeur du chlore. Sa densité est de 2,646. Il a été liquéfié dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Ce gaz se décompose avec explosion à la température de 57°. Le phosphore et l'arsenic le décomposent avec détonation. Le mercure l'absorbe en donnant de l'oxyde et un chlorure.

L'eau dissout 5 volumes de gaz acide chloreux à la température ordinaire. Cette dissolution décolore le tournesol.

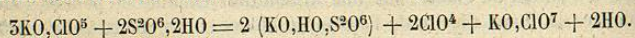
L'acide chloreux forme avec les bases des sels bien cristallisés.

Les résultats obtenus par Millon ont été vérifiés en 1859 par Schiel. Depuis, en 1867, M. Carus obtint du gaz chloreux en réduisant par la benzine l'acide chlorique mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le chlorate de potasse. En 1869, M. Brandau, étudiant le composé préparé par le procédé de M. Carus, et le refroidissant à  $-18^\circ$ , obtint un liquide rouge brun, très peu stable, dont le point d'ébullition est à quelques degrés au-dessus de  $0^\circ$  et s'élève peu à peu à  $+8^\circ$ . La densité du gaz a été trouvée 4,046 (la densité théorique correspondant à 2 vol. étant 4,125). L'eau en dissout environ 8 vol. à  $8^\circ,5$ . — De nouvelles expériences seraient nécessaires.

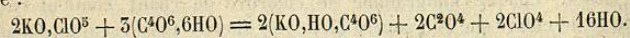
#### ACIDE HYPOCHLORIQUE.

Équiv.  $\text{ClO}^4 = 67,5$ . Poids atomique  $\text{ClO}^2 = 67,5$ .

**320. Préparation.** — Cet acide, découvert en 1814 par Davy, s'obtient en chauffant très lentement dans un tube (fig. 177), au bain-marie, un mélange de chlorate de potasse fondu et d'acide sulfurique. Il faut avoir soin de ne pas dépasser  $20^\circ$ , sans quoi l'acide produit se décompose avec explosion : il se produit du bisulfate et du perchlorate de potasse; le gaz qui se dégage est recueilli dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant :



Lorsqu'on veut avoir une dissolution de ce gaz, on chauffe vers  $50^\circ$  un mélange intime de chlorate de potasse et d'acide oxalique cristallisé; il se produit du bioxalate de potasse, de l'acide carbonique et de l'acide hypochlorique :



**321. Propriétés.** — L'acide hypochlorique est un liquide rouge foncé, qui bout à  $9^\circ$  (Pébal) en donnant une vapeur jaune verdâtre dont la densité est 2,515; il se solidifie en cristaux d'un rouge orangé, dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il détone spontanément à une température très peu élevée : aussi ne doit-on le préparer qu'en très petite quantité.

Le phosphore, le soufre et l'arsenic le décomposent avec explosion.

Les propriétés oxydantes de l'acide hypochlorique permettent de déterminer la combustion du phosphore sous l'eau. On met dans un verre à pied de l'eau, du phosphore et une quantité de chlorate de potasse supérieure à celle qui peut se dissoudre. Si alors on fait descendre sur le mélange par un entonnoir effilé (fig. 178), de l'acide sulfurique concentré, on voit, au moment où l'acide, arrivant sur le mélange, y détermine la production de l'acide

hypochlorique, une vive réaction se produit et des jets de lumière sillonnent le liquide.

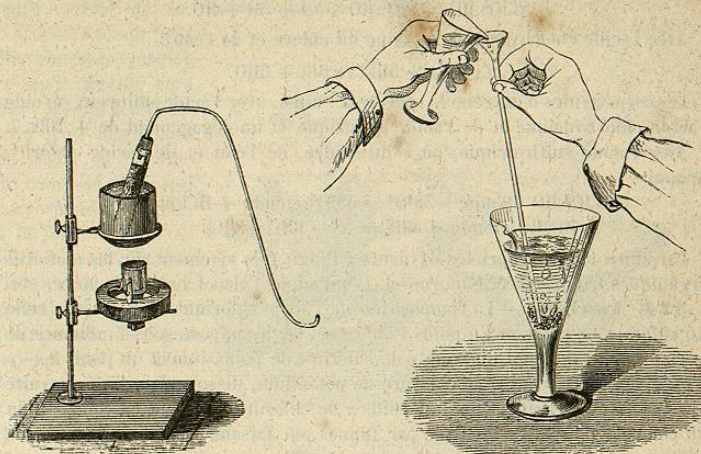
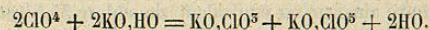


Fig. 177. — Préparation de l'acide hypochlorique.

Fig. 178. — Combustion du phosphore sous l'eau par l'acide hypochlorique.

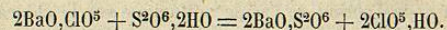
En présence des bases, l'acide hypochlorique se conduit comme l'acide hypoazotique, et se dédouble en acide chloreux et acide chlorique ;



#### ACIDE CHLORIQUE.

Équiv.  $\text{ClO}^5, \text{HO} = 84,5$ . Poids atomique  $\text{ClO}^5, \text{H} = 84,5$ .

**322. Préparation.** — Cet acide, isolé par Gay-Lussac, s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de chlorate de baryte<sup>1</sup> jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité :

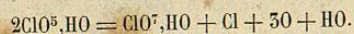


La dissolution est ensuite concentrée dans le vide jusqu'à ce qu'elle ait pour composition  $\text{ClO}^5, \text{HO} + 7\text{H}^2\text{O}^2$  (Kœmmerer). Si on continue la concentration, l'acide se décompose.

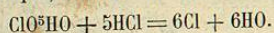
**323. Propriétés.** — L'acide chlorique est formé avec absorption de chaleur :  $\text{Cl} + \text{O}^5 + \text{HO} + \text{eau} = \text{ClO}^5, \text{HO}$  dissous :  $-12\text{c}$ . Au maximum de concentration, c'est un liquide huileux, incolore ou légèrement jaunâtre.

1. Pour avoir la dissolution de chlorate de baryte, on verse dans un litre d'une dissolution chaude contenant 50 gr. de chlorate de potasse, de l'acide hydrofluosilicique qui précipite la potasse; comme l'hydrofluosilicate est gélatineux, on est obligé d'ajouter un excès d'acide pour être sûr que la décomposition a été complète. On filtre ensuite, et on sature par la baryte le mélange d'acide chlorique et d'acide hydrofluosilicique; on sépare, par filtration, l'hydrofluosilicate de baryte insoluble du chlorate de baryte, qui reste en dissolution et on concentre à  $200^\circ$ .

Une élévation de température le décompose en chlore, acide perchlorique hydraté et oxygène :

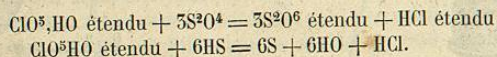


Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et de l'eau :



Les corps avides d'oxygène le réduisent : ainsi, avec l'acide sulfureux on a de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique et un dégagement de + 209c,7.

Avec l'acide sulhydrique, on a du soufre, de l'eau et de l'acide chlorhydrique :



Par suite de ses propriétés oxydantes, il agit très vivement sur les matières organiques : il décolore le tournesol, il enflamme l'alcool, brûle le papier, etc.

**324. Analyse.** — La composition de l'acide chlorique se déduit de celle du chlorate de potasse. Un poids P de ce sel se décompose sous l'influence de la chaleur, en donnant un poids p de chlorure de potassium et un poids P - p d'oxygène. Or un poids p de chlorure de potassium, dissous dans l'eau, et traité par l'azotate d'argent, donne un poids π de chlorure d'argent. La composition du chlorure d'argent a été fixée par Dumas, en faisant passer un courant de chlore sec sur un poids connu d'argent chauffé à sa température de fusion, et déterminant le poids du chlorure d'argent formé. On connaît donc le poids p' de chlore qui existe dans le poids π de chlorure d'argent, et par suite dans le poids p de chlorure de potassium. Le poids du potassium est par suite p - p'. Il exige un poids p'' d'oxygène pour former de la potasse : il y a donc dans l'acide chlorique un poids P - p - p'' d'oxygène combiné avec le poids p' de chlore. On trouve ainsi qu'un équivalent de chlore 35,5 est combiné avec 5 équivalents, c'est-à-dire 40 d'oxygène. Cette quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle unie au potassium. La formule du chlorate de potasse est donc KO, ClO<sup>5</sup>, et celle de l'acide anhydre, non encore isolé, est ClO<sup>5</sup>.

### ACIDE PERCHLORIQUE.

Équiv. ClO<sup>7</sup>, HO = 180,5. Poids atomique ClO<sup>4</sup>H = 108,5.

**325. Préparation.** — Cet acide a été découvert en 1815 par F. Stadion dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse (320). Pour le préparer aussi concentré que possible, on chauffe dans une cornue 20 gr. de perchlorate de potasse<sup>1</sup> avec 80 gr. d'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi l'acide monohydraté; cette préparation doit se faire avec précaution, l'acide monohydraté se décomposant facilement avec explosion.

On se procure sans danger l'acide étendu, en employant un procédé semblable à celui qui a servi à la préparation de l'acide chlorique. Mais on peut y arriver sans avoir besoin de préparer le perchlorate de potasse. M. Roscœ utilise la décomposition de l'acide chlorique par la chaleur : il traite 50 gr. de chlorate de potasse par un excès d'acide hydrofluosilicique, et après avoir séparé, par filtration, l'hydrofluosilicate de potasse insoluble, il concentre le mélange des deux acides chlorique et hydrofluosilicique, jusqu'à ce qu'il se dégage des

1. Le perchlorate de potasse se produit dans la calcination ménagée du chlorate de potasse (31, 2°) et dans la préparation de l'acide hypochlorique (320).

fumées blanches. En distillant alors dans une cornue de verre (fig. 179), l'acide chlorique se décompose (323) en chlore, oxygène et acide perchlorique hydraté, qui se condense dans le récipient.

L'acide étendu peut être concentré jusqu'à ce qu'il distille vers 200°. A cette température il se décompose en partie, et il passe un composé défini qui correspond à peu près à la formule ClO<sup>7</sup> + 5HO (Roscœ). Il contient un peu plus d'eau, présentant en cela un phénomène analogue à celui que M. Mari-gnac a reconnu dans l'acide sulfurique. Sa densité est 1,65. Pour l'amener à l'état monohydraté, il faut le distiller avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré en recueillant ce qui passe vers 110°.

**326. Propriétés.** — L'acide perchlorique monohydraté, ClO<sup>7</sup>HO, est un liquide incolore, dont la densité est 1,782 à 15°,5 (Roscœ). En le faisant cristalliser par refroidissement dans un mélange réfrigérant et décantant le liquide non solidifié, puis laissant le solide se liquéfier, et faisant cristalliser de nouveau, M. Berthelot obtient l'acide monohydraté cristallisé fusible vers + 15°. Il se décompose lentement à la température ordinaire.

Il est très avide d'eau; versé dans ce liquide, il produit le bruit d'un fer rouge<sup>1</sup>; il se décompose avec explosion, au contact du charbon pulvérulent ou du papier. Il distille avec décomposition partielle, et souvent avec explosion.

L'acide monohydraté, mêlé avec 2 équivalents d'eau, donne un hydrate ClO<sup>7</sup>,5HO en cristaux déliquescents, fumant à l'air et fondant à 50°. Cet acide se combine avec l'eau en dégageant de la chaleur, il agit encore, quoique moins énergiquement, sur les matières organiques; il peut enflammer le papier. La lumière ne le décompose pas.

L'énorme quantité de chaleur (20c,5) que dégage l'acide concentré en se dissolvant dans l'eau, est supérieure à celle que dégagent tous les autres acides monohydratés; c'est ce qui explique l'énergie des propriétés oxydantes de l'acide monohydraté qui enflamme le gaz acide iodhydrique, et la stabilité de l'acide étendu qui n'est réduit par aucun corps.

L'acide étendu n'est décomposé ni par l'acide sulfureux, ni par l'acide sulhydrique, qui réduisent les autres composés oxygénés du chlore. Avec le fer et le zinc, il se comporte comme l'acide sulfurique, il donne de l'hydrogène et un perchlorate.

1. Cl + O<sup>7</sup> + HO = ClO<sup>7</sup>, HO liquide : - 15c,4 ClO<sup>7</sup>HO liq. + eau = ClO<sup>7</sup>HO diss. + 20c,5  
ClO<sup>7</sup>HO liq. + 2HO = ClO<sup>7</sup>,5HO : + 12c,6 ClO<sup>7</sup>,5HO crist. + eau = ClO<sup>7</sup>,5HO diss. + 7c,7

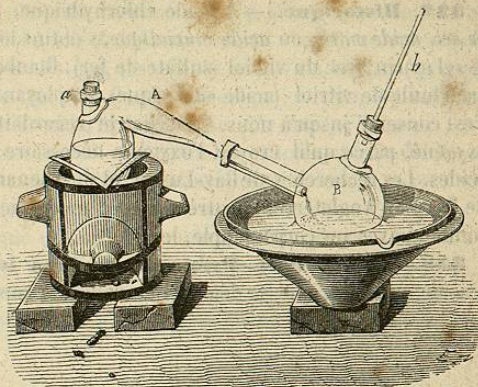


Fig. 179. — Préparation de l'acide perchlorique.

## ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Équiv.  $\text{HCl} = 36,5$ . — 4 vol. Poids atomique  $\text{HCl} = 36,5$ .

**327. Historique.** — L'acide chlorhydrique, appelé d'abord *esprit de sel*, *acide marin* ou *acide muriatique*, s'obtient longtemps en calcinant le sel marin avec du vitriol (sulfate de fer). Glauber remplaça le vitriol par l'huile de vitriol (acide sulfurique), employant ainsi le procédé qui s'est conservé jusqu'à nous. Lavoisier le regardait comme un composé oxygéné, parce qu'il croyait l'oxygène nécessaire à la constitution des acides. Les recherches de Gay-Lussac et de Thenard en France, et celles de Davy en Angleterre, montrèrent qu'il ne contient que de l'hydrogène combiné avec un corps simple, le chlore.

**328. État naturel. Préparation dans les laboratoires.** — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans : aussi existe-t-il dans les

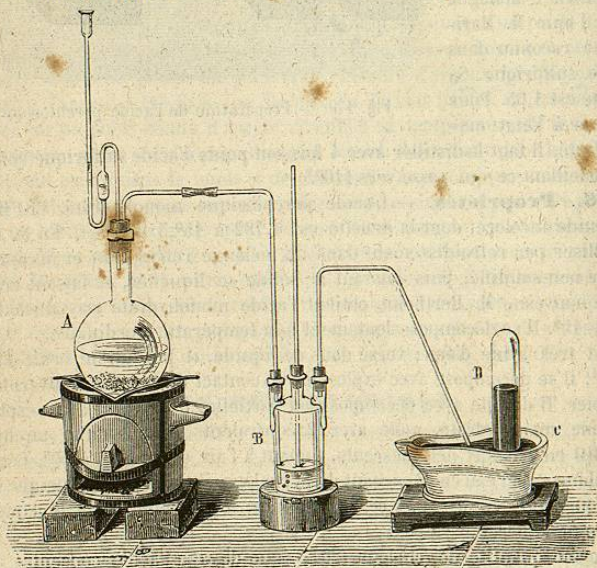


Fig. 180. — Préparation du gaz acide chlorhydrique.

eaux de toutes les sources qui descendent des montagnes volcaniques<sup>1</sup>.

Nous avons vu (305) que l'acide chlorhydrique se produit par l'action directe du chlore sur l'hydrogène. On le prépare en chauffant, comme le faisait Glauber, le sel marin avec de l'acide sulfurique.

Pour cette préparation on emploie un ballon de verre (fig. 180), d'un litre environ, dans lequel on met 120 grammes de chlorure de sodium

1. M. Boussingault a trouvé dans le Rio Vinagre, qui descend de la chaîne des Andes, dans l'Amérique méridionale, 1<sup>re</sup>. 3473 d'acide sulfurique monohydraté et 1<sup>re</sup>. 217 d'acide

(sel marin) avec 200 grammes d'acide sulfurique ; la réaction commence à froid ; on l'entretient ensuite à l'aide de quelques charbons. Quand on emploie le sel marin en petits cristaux, on est obligé de n'ajouter l'acide sulfurique que peu à peu, afin d'éviter un trop grand boursoufflement ; on préfère fondre d'abord le sel dans un creuset chauffé au rouge pour l'obtenir en gros fragments qui, présentant moins de surface, permettent de verser en une fois tout l'acide sulfurique, et donnent un dégagement régulier d'acide chlorhydrique. Le gaz qui se dégage passe d'abord dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique du commerce, où il abandonne l'acide sulfurique entraîné ; il se rend ensuite dans une éprouvette sur la cuve à mercure.

L'acide chlorhydrique est surtout employé à l'état de dissolution.

**329. Préparation de la dissolution dans les laboratoires.** — On se sert, pour obtenir une dissolution d'acide chlorhydrique pur, d'un appareil de Woulf (fig. 181). Le gaz, au sortir du ballon A, passe

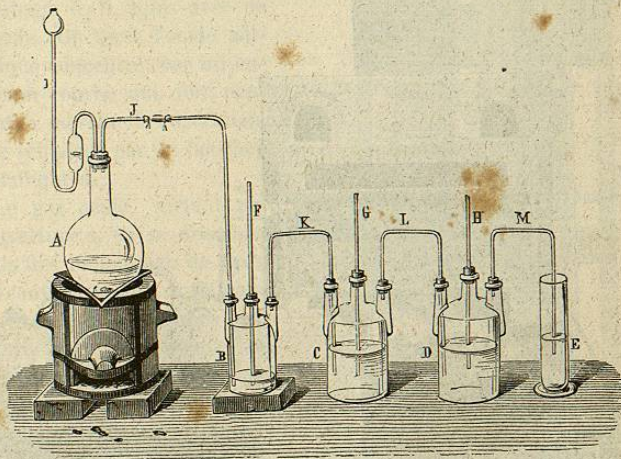


Fig. 181. — Préparation de la dissolution d'acide chlorhydrique.

dans le flacon laveur B, contenant de l'acide chlorhydrique du commerce, puis dans les flacons C, D. Ces flacons doivent être à moitié remplis d'eau distillée : les tubes n'ont pas besoin d'y plonger profondément, parce que la dissolution, étant plus dense que l'eau, tombe au fond du vase ; c'est ce qu'on peut facilement reconnaître par les *striés* que forme, en descendant, le liquide saturé à l'orifice des tubes. Pendant

chlorhydrique par litre, et comme le débit est de 34785 mètres cubes par 24 heures, la rivière entraîne par jour 46875 kil. d'acide sulfurique et 42150 kil. d'acide chlorhydrique.