

Recherches sur les acides du chlore.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXIX, n^o 6, pp. 882-911, 1875.)

Le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie renferme l'exposé des expériences que j'ai faites en vue de déterminer si l'atomicité doit être considérée comme grandeur constante ou comme grandeur variable.

Avant d'aborder cet exposé, il ne sera pas déplacé de retracer, aussi succinctement que possible, les différentes phases par lesquelles la théorie de l'atomicité a passé, afin de reconnaître comment les doctrines antagonistes de la constance et de la variabilité de l'atomicité se sont introduites dans la science.

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de montrer comment Williamson, Hofmann, Wurtz, etc., ont préparé le terrain pour l'épanouissement de la théorie de l'atomicité; on peut dire que la première idée en a été formulée par Frankland en 1853 (*). Ce chimiste a appelé l'attention sur la symétrie que présentent les combinaisons de l'azote, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic avec les radicaux organiques et en a conclu que les affinités des éléments précités étaient toujours satisfaites par le même nombre d'atomes de corps étrangers, *quel que soit leur caractère chimique*. On le voit, le premier coup était porté à la théorie électro-chimique, la notion de l'atomicité était prononcée, mais il restait à l'ériger en théorie. Ce fut une des gloires de Kekulé.

(*) FRANKLAND, Ueber eine neue Reihe organischer Körper welche Metalle enthalten. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, N. R., t. IX, p. 368.)

A cette époque de la science déjà, les chimistes étaient divisés en deux camps; dans l'un d'eux on professait avec ardeur la théorie électro-chimique : c'était l'école qui s'était formée sous la conduite de Berzélius; dans l'autre s'étaient réunis les jeunes chimistes. Une théorie nouvelle venait d'être formulée en France par Laurent et Gerhardt. Cette théorie, par la fraîcheur de ses idées et par le succès immense dont ses débuts furent couronnés, s'était fait de nombreux adeptes; on peut dire que la jeune génération entière des chimistes de cette époque l'adopta.

Quels motifs portaient donc les disciples de Berzélius à rejeter cette théorie qui contenait pourtant le germe d'idées fécondes? On a peine à le croire, tous les arguments que l'on avançait en vue d'arrêter les progrès des nouvelles idées, de les étouffer même, prenaient leur source dans des idées préconçues.

Berzélius jouissait alors d'une renommée et d'une influence qu'aucun chimiste n'a égalées depuis; fascinés par l'éclat de son nom, ses adeptes considéraient comme une témérité de formuler une doctrine opposée aux idées du maître.

La nature de la discussion qui s'établit entre les deux camps montre à suffisance de preuve la valeur relative des hypothèses de Berzélius. Tandis que la théorie des types opérait son attaque appuyée sur des faits nombreux, la théorie électro-chimique ne se retranchait pour ainsi dire que derrière la tradition. C'est ce qui a fait dire à Kekulé (*) que Berzélius avait parlé en prophète lorsque, à propos du développement de l'hypothèse électro-chimique, il avait dit : « L'habitude d'une opinion engendre souvent la conviction de sa justesse, elle en cache les parties faibles et nous rend incapables d'accueillir les preuves qui se posent contre elle. »

C'est pendant que cette dissidence s'accroissait parmi les chimistes que Kekulé (**) donna un nouvel éclat à la théorie des types, en exposant sa véritable signification, ou, pour mieux dire, en dévoilant la cause des différentes formes des combinaisons chimiques.

Les développements théoriques apportés par Kekulé furent suivis

(*) *Lehrbuch der Org.*, chap. I, p. 71.

(**) KEKULÉ, Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 129, 1857.)

d'une riche moisson de faits. La nouvelle théorie accumulait confirmations sur confirmations; aussi les défections étaient-elles nombreuses dans le camp opposé. Kolbe lui-même, que l'on doit reconnaître comme l'un des défenseurs les plus ardents de l'école de Berzélius, Kolbe fut bientôt forcé de reconnaître la justesse de la nouvelle théorie. Il n'abandonna cependant pas complètement ses premières vues et interpréta d'une manière particulière les faits découverts depuis Franckland jusqu'à cette époque (*).

Il ne resta bientôt plus dans l'ancien camp que quelques irréconciliables dont les invectives divertirent souvent les chimistes (**).

On ne doit pas croire cependant qu'il s'établît une communauté d'idées entre les chimistes; l'école de Kolbe reconnut, à la vérité, que les atomes possédaient une capacité de saturation déterminée, mais elle ne put dégager cette idée de l'idée d'affinité elle-même, et il se créa ainsi une secte spéciale.

Dans la manière de voir de Kekulé, dans l'idée de la théorie des types l'atomicité devait être une grandeur constante, c'était une idée géométrique, si je puis m'exprimer ainsi. De même que l'on admettait que les quatre types formaient des modèles distincts l'un de l'autre auxquels on pouvait comparer les corps de la nature, de même devait-on admettre la constance de l'atomicité destinée à interpréter le premier fait. Mais pour en arriver là, il faut nécessairement faire *tabula rasa* des anciennes idées et admettre que les propriétés d'un corps tirent leur origine des propriétés de ses éléments, d'une part, et des positions relatives de ses atomes, d'autre part : la théorie des radicaux doit être abandonnée.

L'école de Kolbe, n'ayant jamais rejeté entièrement les idées de Berzélius, chercha, comme je l'ai dit, à concilier les deux théories, et c'est alors que l'on vit donner à l'atomicité la définition sous laquelle elle apparaît pour le moment.

N'y avait-il donc aucun motif péremptoire qui pût être invoqué en faveur de l'une ou de l'autre théorie? Malheureusement, non. On

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CI, p. 260, 1857.

(**) C'est ainsi que Wittstein n'a pas craint de s'exprimer de la sorte dans sa réfutation de la théorie des types (Munich, 1862) : « La théorie des types n'est qu'une excroissance difforme de la chimie actuelle, qu'un Français orgueilleux et fantasque a conçue et qui lui a permis de faire une vraie pêche miraculeuse. »

avait cru trouver dans l'existence de combinaisons telles que H^4NCl à côté de H^5N , de PCl^5 à côté de PCl^3 , de $(C^2H^5)^4NBr^3$ à côté de $(C^2H^5)^3N$, des arguments contre la théorie de la constance de l'atmicité, mais Kekulé (*) n'eut pas de peine à prouver que ces arguments ne portaient pas, en démontrant l'existence des combinaisons moléculaires. Les formules précédentes devaient donc s'écrire : H^5N, HCl, PCl^3, Cl^2 et $(C^2H^5)^5N, C^2H^5Br, Br^2$.

Ces idées ont été adoptées universellement; ainsi Kolbe lui-même (**), tout en admettant que l'azote puisse être tri- et pentaatomique, nie que l'on puisse démontrer le fait soit par des spéculations, soit par des observations isolées qu'on pourra toujours interpréter de différentes manières. Il nie que si l'on admet que l'azote soit pentaatomique dans quelques-unes de ses combinaisons *il faille* admettre son *heptaatomicité* à cause de l'existence du tribromure de tétréthylammonium : « Je me borne à faire remarquer, dit-il, que deux atomes de brome forment une molécule. Une molécule de brome est une combinaison saturée semblable à une molécule d'eau. Personne ne déduira du fait que le chlorure de sodium peut, dans certaines conditions, se combiner à deux molécules d'eau que dans cette combinaison le sodium soit polyatomique. » Ainsi, Kolbe admet l'existence de combinaisons moléculaires.

Kekulé avait défini les combinaisons moléculaires celles qui ne peuvent exister à l'état de vapeur; on avait cru trouver dans cette proposition trop exclusive un moyen pour reconnaître les combinaisons atomiques. C'est ainsi qu'on a étudié la densité de vapeur du plus grand nombre de ces corps, et il s'est trouvé qu'à certaines températures leur densité de vapeur était cependant normale. Est-ce à dire pour cela que les combinaisons moléculaires n'existent point? En aucune façon. Ce fait prouve seulement que les combinaisons moléculaires peuvent exister à l'état de gaz. Naumann, du reste, a démontré cette proposition (***). Comme les chimistes qui admettent le phosphore pentaatomique ne peuvent voir dans la densité de vapeur normale du pentachlorure de phosphore aucune preuve pour l'exis-

(*) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*, t. LVIII, p. 510.

(**) *Journal für praktische Chemie*, 1870, t. I, p. 433.

(***) Dr A. NAUMANN, *Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen*. Heidelberg, 1872, p. 33.

tence des combinaisons moléculaires gazeuses, Naumann appelle l'attention sur les anomalies que présente la densité de vapeur de l'acide acétique. Il résulte de ses nombreuses expériences qu'une même quantité d'acide acétique présente des densités de vapeur différant avec les températures. Ces densités varient en raison inverse des températures, il en résulte qu'à de basses températures le nombre de molécules qui forment une même quantité d'acide acétique est plus petit. En d'autres termes, si l'on représente la molécule d'acide acétique par $C^2H^4O^2$ lorsque sa densité est normale, il faut admettre que quand la température baisse il se forme des groupes de $C^2H^4O^2$ dont le nombre va augmentant : c'est pour cela que la densité de vapeur grandit. Il est donc démontré que les molécules $C^2H^4O^2$ peuvent se combiner entre elles, même lorsque l'acide acétique est à l'état de vapeur.

On me pardonnera de m'être étendu si longuement sur ce point, en considération de l'importance de la question.

Il n'existe donc pas de marque à laquelle on puisse reconnaître les combinaisons de ces différents ordres. C'est ce qu'admet aussi Blomstrand (*), ce vaillant soutien des idées de Berzélius et l'un des plus éloquents défenseurs de la doctrine de la variabilité de l'atmicité. Il n'admet pas pourtant que l'existence des combinaisons moléculaires puisse être posée comme preuve des doctrines de Kekulé; il se borne à affirmer (**) que *le problème principal de la chimie actuelle est d'interpréter, au point de vue atomique, les combinaisons que l'on avait considérées auparavant comme moléculaires*. Telle est aussi l'opinion de Geuther, de Michaelis, etc., etc. Nous nous trouvons, pour le moment, devant un fait assez étrange. Dans le commencement de ce siècle, presque tous les corps étaient considérés comme étant des combinaisons moléculaires; on écrivait l'acide sulfurique $H^2O.SO^5$, l'acide acétique $H^2O.C^2O^5.C^2H^6$, c'est-à-dire que l'on supposait le groupe H^2O combiné avec le groupe SO^5 dans l'un de ces acides et avec le groupe $C^2O^5.C^2H^6$ dans l'autre. La théorie de l'atmicité attaqua cette manière de voir et montra qu'il fallait pousser jusqu'aux éléments mêmes; qu'il fallait, en d'autres termes, pour

(*) C. W. BLOMSTRAND, *Die Chemie der Jetztzeit*. Heidelberg, 1869.

(**) *Loc. cit.*, p. 427.

arriver à l'interprétation des combinaisons chimiques, abandonner les groupes d'atomes, les radicaux et les combinaisons moléculaires. On aurait dû s'attendre à ce que ses adversaires défendissent avec énergie l'idée des combinaisons moléculaires, en montrant leur existence réelle. Il n'en a pas été ainsi et nous voyons, au contraire, que les chimistes qui ont été de tout temps les adversaires de Kekulé, sont aussi ceux qui ne veulent plus entendre parler des combinaisons moléculaires. Cette inconséquence ne prendrait-elle pas sa source dans le désir de démontrer, quand même, l'idée préconçue de la variabilité de l'atonicité?

Je crois avoir montré, par ce qui précède, comment les deux théories antagonistes qui nous occupent ont pris naissance et comment leur lutte est restée sans succès; voyons maintenant leur valeur relative.

Mais pour bien juger ce point nous devons nous poser une autre question plus générale: Quel est le rôle que joue une théorie dans la marche des sciences?

« Toute science physique, dit Lavoisier (*), est nécessairement formée de trois choses: la série des faits qui constituent la science; les idées qui les rappellent; les mots qui les expriment. » On peut ajouter que les idées font naître la recherche et par conséquent la connaissance des faits; il en résulte qu'en provoquant les idées on fera progresser la science. Mais nos idées ne sont ni innées ni spontanées, elles résultent de l'ensemble de toutes les actions dont nous subissons l'influence: ainsi l'idée fait naître l'idée. Les théories scientifiques sont donc la route qui mène aux découvertes; celui qui se laisse guider par une théorie se donne son lest et ne recherchera que ce qui vaut la peine d'être trouvé. Celui, au contraire, qui rejette toute théorie perd son guide et tombe dans l'empirisme. C'est ce qui a fait dire à Ladenburg (**), que les théories sont nécessaires au développement des sciences et que si le fond de la science réside surtout dans les faits, il n'en est pas moins vrai que leur véritable signification n'est donnée que par les hypothèses qui les coordonnent, de façon que l'état d'une science gît plutôt dans la manière d'interpréter les phénomènes que dans ceux-ci mêmes.

(*) *Traité élémentaire de chimie*, p. vi.

(**) *Entwicklungsgeschichte der Chemie*. Braunschweig, 1869.

D'après cela, si nous devons juger deux théories et choisir entre elles, nous n'hésiterons pas à donner la préférence, *cæteris paribus*, à celle qui se présente comme guide plus sûr. Sous ce rapport, la théorie de la constance de l'atonicité doit être seule adoptée. Lothar Meyer (*) l'a montré en termes trop éloquentes pour que nous ne les reproduisions en partie ici: « Comme le but de toute recherche scientifique est de rattacher la variation des phénomènes aux facteurs constants qui agissent en eux, de façon que chaque phénomène apparaisse comme conséquence nécessaire de ces actions et de leurs rapports mutuels, il est clair que les recherches chimiques auraient tout à gagner si l'on parvenait à démontrer que la composition des combinaisons chimiques est le résultat d'une capacité de saturation constante des atomes... » Admettre une capacité de saturation variable, n'est pas marcher vers le progrès; ceci n'aurait lieu que quand on tenterait d'établir une hypothèse sur la cause de cette variabilité même.

A la vérité, Geuther et Michaelis (**) ont cru pouvoir donner une cause de cette variabilité, en affirmant que l'atonicité était fonction de la température; ils donnent comme preuve à l'appui de leur hypothèse que les corps les plus simples peuvent seuls exister à une température élevée. Cependant il me paraît qu'il y a confusion dans les idées; du fait cité par Geuther et Michaelis il ne résulte pas que l'atonicité ait diminué, mais bien l'affinité; c'est elle qui retient unis les atomes dans les molécules et les molécules entre elles; l'atonicité n'a rien de commun avec la dissociation.

Pour montrer l'arbitraire de la théorie de la variabilité de l'atonicité, je rappellerai la définition que Wurtz en a donnée (**): « Je définirai l'atonicité considérée dans les éléments, l'équivalence des atomes, c'est-à-dire leur valeur de combinaison ou de substitution. Cette valeur peut changer pour un seul et même élément, suivant les combinaisons où il est engagé. » Qu'est-ce qui fixera dès lors la limite de l'atonicité? On ne saurait le dire. Chaque fois qu'une nouvelle combinaison d'un corps donné sera découverte, on pourra

(*) *Die modernen Theorien der Chemie*, zweite Auflage. Breslau, 1872, p. 243.

(**) *Jenaische Zeitschr.*, 1871, t. VI, p. 242.

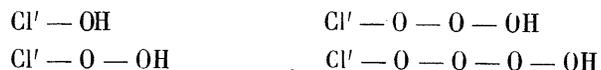
(***) *Leçons sur quelques points de philosophie chimique*. Paris, 1864, p. 154.

lui assigner une nouvelle atomicité. Nous en sommes donc revenus, sous ce rapport, au point où en était arrivée la théorie des radicaux peu de temps avant sa chute. On voyait dans chaque nouveau corps que l'on découvrait l'existence d'un nouveau radical, si bien qu'il y avait presque autant de radicaux que de corps composés. Les difficultés qu'on rencontrait dans l'interprétation des propriétés des corps n'étaient donc que reculées d'un pas et non levées. La théorie des radicaux n'avait pas le caractère d'une bonne théorie. On peut en dire autant de la théorie de la variabilité de l'atomicité : ne voyons-nous pas déjà, maintenant, assigner au sodium l'atomicité IX? La définition de l'atomicité donnée par Blomstrand conduit à des résultats identiques.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces considérations générales déjà trop longues.

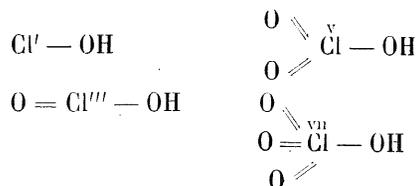
Nous avons vu plus haut qu'il n'existait pas de faits bien explicites militant plutôt en faveur de l'une que de l'autre des théories qui nous occupent. C'est en vue de combler cette lacune que j'ai entrepris les réactions suivantes.

La théorie de la constance de l'atomicité considère le chlore comme monoatomique et formule, par conséquent, ses divers oxacides comme il suit :



Les atomes d'oxygène forment donc une chaîne dont l'une des extrémités est occupée par l'hydrogène, l'autre par le chlore.

D'après Blomstrand (*), au contraire, l'atomicité du chlore varierait de 1 à 7 et les oxacides du chlore devraient s'écrire :



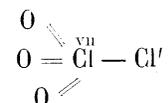
(*) *Chemie der Jetztzeit*, pp. 253, 262.

En d'autres termes, les atomes de chlore auraient des propriétés différentes dans chacun de ces acides, et c'est de là que proviendrait la différence des propriétés des acides eux-mêmes.

D'autre part, Blomstrand accorde que le chlore qui fonctionne dans le pentachlorure de phosphore est monoatomique et que, pendant la réaction de PCl_5 sur un corps contenant un oxhydrile, le chlore se substitue à ce dernier, en conservant évidemment son atomicité.

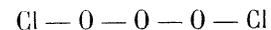
Cela posé, voyons ce que doit nous donner l'action du pentachlorure de phosphore, suivant que nous nous placerons au point de vue de l'une ou de l'autre théorie.

D'après la théorie de Blomstrand, le PCl_5 , réagissant sur l'acide perchlorique, doit donner naissance à un corps constitué comme suit :



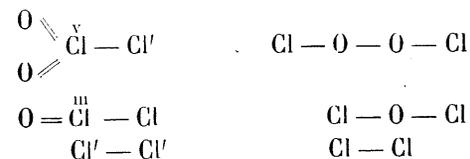
qui ne serait autre chose que le chlorure de l'acide perchlorique; par sa réaction avec l'eau ou la potasse caustique, il devrait régénérer l'acide perchlorique ou donner naissance à du perchlorate de potassium.

D'après la théorie de Kekulé, au contraire, le PCl_5 , en réagissant sur l'acide perchlorique, devrait donner naissance à un corps



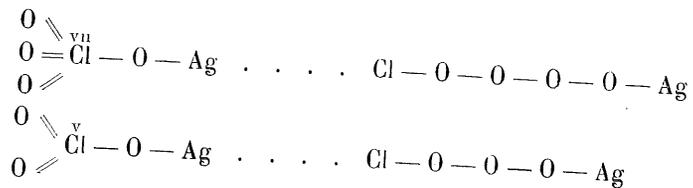
qui n'est autre chose que l'anhydride chloreux dans la même théorie; celui-ci, par son action sur les bases, engendrera des chlorites et jamais des perchlorates.

Les autres acides du chlore devront donner les deux séries de composés :

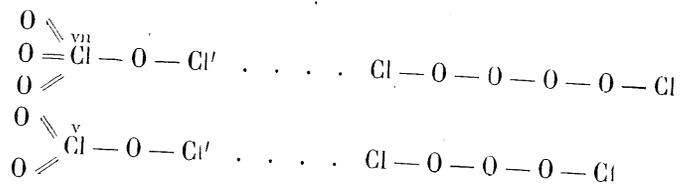


En résumé, si les acides du chlore ont la constitution que leur assigne Blomstrand, si, en d'autres termes, l'atomicité du chlore varie de l'un à l'autre, on devra obtenir par l'action du pentachlorure de phosphore les chlorures de ces acides; si, au contraire, l'atomicité du chlore est constante, on devra obtenir par cette réaction des anhydrides. On possède donc, dans la façon de se comporter des produits de ces réactions, un critérium pour reconnaître la valeur de l'une et de l'autre de ces théories.

Écrivons de plus les sels de ces acides, ceux d'argent, par exemple, d'après les deux théories :

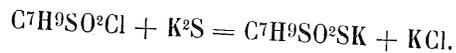


En faisant réagir cette fois, non plus le pentachlorure de phosphore, mais le chlore lui-même, sur ces sels, on devra obtenir dans l'un et dans l'autre cas :



Par conséquent, d'après la théorie de Kekulé, le perchlorate d'argent devra donner de l'anhydride chlorochlorique et le chlorate, de l'anhydride chloreux; d'après la théorie de Blomstrand, au contraire, on devrait obtenir des isomères de ces corps. On possède donc, dans l'action du chlore, un second moyen de reconnaître la valeur de ces théories.

Il est évident que ce raisonnement présuppose qu'il ne survienne aucun changement dans la valeur des atomicités pendant la réaction; je crois que Blomstrand lui-même l'accordera, attendu qu'il a écrit il n'y a pas longtemps :



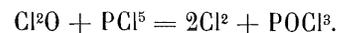
Blomstrand a institué cette réaction en vue de démontrer que l'on pouvait introduire dans une même molécule un atome d'un corps fonctionnant avec une certaine atomicité, à côté d'un atome du même corps fonctionnant avec une autre atomicité (*).

Telles sont les idées que j'ai eues en vue en entreprenant ce travail. Je passe maintenant à la description des opérations.

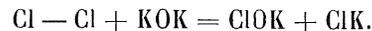
ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ACIDES DU CHLORE.

1^o Action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride hypochloreux. — Je ne pouvais opérer sur l'acide hypochloreux ou sur les hypochlorites, puisque ceux-ci ne peuvent être obtenus purs en quantité suffisante; c'est pourquoi j'ai eu recours à l'anhydride hypochloreux.

De l'anhydride hypochloreux sec et pur dirigé sur PCl⁵, renfermé dans un tube en verre, donne lieu à un dégagement de chlore avec production de POCl³ ainsi :



Par conséquent, on peut considérer le chlore Cl-Cl comme étant le chlorure de l'acide hypochloreux; cette réaction est en effet l'inverse de celle-ci :



En se rappelant ce qui précède, on verra que les deux théories dont la discussion nous occupe, représentent le chlore comme étant le chlorure de l'acide hypochloreux.

2^o Action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride et l'acide chloreux. — J'ai fait réagir en premier lieu PCl⁵ sur Cl²O³. L'anhydride chloreux a été préparé en chauffant avec précaution un mélange de benzine, d'acide sulfurique et de chlorate de potas-

(*) Voir à cet égard ma Note sur la constitution de l'acide hyposulfureux. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXVI, n^o 8, p. 196.)

sium d'après la méthode de Brandau (*). Le gaz lavé et séché passait sur du pentachlorure de phosphore en poudre, renfermé dans un tube en verre. Les produits de la réaction étaient recueillis dans un ballon par déplacement d'air.

L'anhydride chloreux ne réagit presque pas sur le pentachlorure de phosphore, lorsque celui-ci est fortement refroidi. La réaction commence avec peine à 10° environ; il y a encore beaucoup d'anhydride chloreux qui traverse le tube sans subir de décomposition; ce n'est que vers 35 à 40° que la réaction est complète; elle est alors très dangereuse; le PCl_5 s'échauffe rapidement, et si l'on ne prend de grandes précautions, la réaction se termine généralement par une explosion.

Les produits de la réaction sont, d'une part, de l'oxychlorure de phosphore et, d'autre part, un gaz jaune verdâtre présentant une forte odeur de chlore. Traité par une lessive de potasse caustique, il a engendré de l'*hypochlorite de potassium sans trace de chlorite*; traité par l'eau, il engendrait de l'acide hypochloreux sans communiquer à l'eau la teinte jaune d'or qu'une bulle de Cl^2O^3 suffit à produire. En traitant ce gaz par le mercure d'après la réaction de Wolters (**), j'ai reconnu dans ce gaz la présence d'une notable quantité de Cl^2O à côté de Cl^2 . La présence du chlore ne doit pas surprendre, puisque d'après la réaction précédente elle résulte de l'action ultérieure de l'anhydride hypochloreux sur le pentachlorure de phosphore; on ne peut obtenir en réalité que l'anhydride hypochloreux qui a échappé à cette réaction ultérieure.

En second lieu, j'ai traité du chlorite de potassium cristallisé par l'oxychlorure de phosphore, pour empêcher la destruction de l'anhydride hypochloreux résultant de la réaction. Pour cela, j'ai introduit du chlorite de potassium sec dans un ballon en verre, au col duquel

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLI, p. 340.

(**) *Journal für praktische Chemie*, t. VII, p. 468.

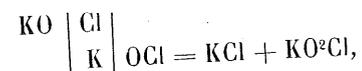
Remarque. Je consigne ici en passant deux réactions permettant de démontrer l'une la présence de Cl^2 et Cl^2O à côté de Cl^2O^3 et l'autre celle de Cl^2O à côté de Cl^2 , dont je me suis servi conjointement à la réaction de Wolters.

1° Cl^2 ou Cl^2O réduisent à chaud la liqueur de Fehling; le Cl^2O^3 ne le fait pas ni Cl^2O^4 .

2° Cl^2O donne à chaud avec une solution de chlorure stanneux un précipité blanc; le chlore ne le fait pas.

était soudé un tube en verre dont la partie descendante pénétrait dans un flacon destiné à recueillir les gaz. L'oxychlorure de phosphore pouvait être introduit dans le ballon par un entonnoir à robinet. Tout l'appareil a été refroidi à 18°, puis j'y ai laissé couler l'oxychlorure de phosphore : à cette température il n'y a pas réaction; on peut donc y ajouter en une fois la quantité de PCl_5O nécessaire. En retirant le ballon du mélange réfrigérant, la réaction s'établit; elle est régulière à 50° et s'achève d'elle-même. Le gaz obtenu était de l'anhydride hypochloreux, mélangé encore d'un peu de chlore.

Il en résulte donc que le pentachlorure de phosphore engendre par son action sur l'anhydride chloreux de l'anhydride hypochloreux et jamais un chlorure de l'acide chloreux dans la vraie acception du mot. Le Cl^2O peut en effet être considéré comme étant le chlorure de l'acide chloreux; on sait que la réaction inverse :



a déjà été observée par Gay-Lussac, par Fordos et Gélis, par Kolbe et enfin encore confirmée, il n'y a pas longtemps, par Riche (*).

5° *Action du pentachlorure de phosphore sur les chlorates.* — Cette réaction a déjà été faite par Beaudrimont (**) et par H. Schiff (***).

D'après Beaudrimont, le pentachlorure de phosphore donnerait naissance à un gaz jaune verdâtre explosible. Aucun de ces deux chimistes ne nous renseigne avec certitude sur la nature de ce gaz. J'ai répété cette réaction et j'ai soumis à l'analyse quantitative les produits obtenus, afin d'être fixé sur leur nature.

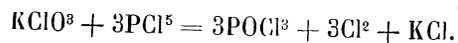
La température à laquelle la réaction s'effectue a une grande influence sur la nature des produits. En mélangeant dans une cornue en verre du chlorate de potassium avec du pentachlorure de phosphore en poudre, à la température de 50°, la réaction est excessive-

(*) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 580, 1867.

(**) *Idem*, t. LX, p. 823.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 116.

ment vive, le gaz qui se dégage est du chlorure presque pur et le PCl^5 est transformé en POCl^3 ; la réaction peut donc s'écrire :

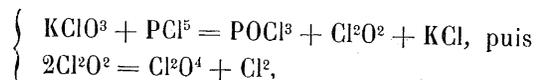


Si l'on refroidit, au contraire, la cornue à 0° , la réaction est nulle; on peut triturer alors impunément le chlorate de potassium avec le pentachlorure de phosphore et préparer un mélange bien intime des deux corps; si l'on porte ensuite la température de la cornue à 20° - 25° , tout en l'empêchant de monter davantage, la réaction s'achève très tranquillement et l'on obtient un gaz jaune foncé, présentant, à côté de l'odeur du chlore, celle de l'anhydride chlorochlorique. Ce gaz *explosible* se dissout en partie dans l'eau en la colorant en jaune-brun. Le liquide présente toutes les réactions d'une solution de Cl^2O^4 . La partie qui traverse l'eau sans s'y dissoudre est du chlore presque pur. Ne possédant que ce moyen de séparer le chlore de l'autre produit qui s'y était mélangé, j'ai fait passer le gaz par une série de huit tubes à boules renfermant chacun 15 grammes d'eau environ. En traversant cette série de tubes, les deux gaz se dissolvaient dans l'eau, proportionnellement à leur coefficient de solubilité. Le premier tube renfermait une solution saturée de gaz, le dernier ne renfermait qu'une solution de chlorure.

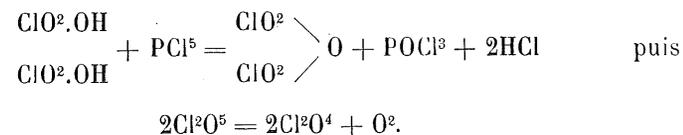
J'ai versé le contenu des deux premiers tubes dans une lessive de potasse caustique en très léger excès et j'ai exposé le tout à la lumière solaire. Après quelques heures d'insolation, il s'était formé du chlorate et du chlorite de potassium; le chlorite était en quantité plus faible que le chlorate, mais cela ne doit pas surprendre, puisque le chlore libre que renfermait la solution du gaz doit avoir amené la transformation du chlorite en chlorate.

Le gaz dégagé à côté du chlore, pendant cette réaction, est donc de l'anhydride chlorochlorique Cl^2O^4 et non un chlorure de l'acide chlorique, car si tel avait été le cas on n'aurait pu obtenir du chlorite lors de son action sur la potasse caustique.

La formation de Cl^2O^4 peut donc être interprétée par :



ou bien encore, en admettant que le pentachlorure de phosphore agisse d'abord comme déshydratant sur deux molécules d'acide chlorique :



Cependant cette dernière manière d'interpréter la réaction est peu vraisemblable, car il m'a été impossible de découvrir la présence d'oxygène dans les produits de la réaction, et de plus il faut admettre que $2\text{Cl}^2\text{O}^5$ prenant naissance au sein de $\text{PCl}^5 + \text{POCl}^3$ se dédouble en $2\text{Cl}^2\text{O}^2$ et on en revient à la première manière d'interpréter le phénomène.

Quoi qu'il en soit, j'ai cru devoir déterminer quantitativement entre combien de molécules la réaction a lieu.

Cette opération ne laisse pas de présenter quelques difficultés; sans parler de celle que l'on rencontre à peser exactement le pentachlorure de phosphore, il en est une autre plus grande. La réaction du pentachlorure de phosphore sur le chlorate de potassium est enrayée, dès qu'il y a une quantité un peu notable d'oxychlorure de phosphore formée. Il résulte de là qu'il est tout à fait superflu de peser d'avance le pentachlorure de phosphore. J'ai éludé cette difficulté en faisant réagir en quantité quelconque du pentachlorure de phosphore sur du chlorate de potassium pesé et déterminant ensuite par l'analyse du résidu la quantité d'oxychlorure de phosphore formée; chaque molécule de POCl^3 représentait une molécule de PCl^5 .

L'appareil dans lequel la réaction s'est faite se composait d'une cornue tubulée, à laquelle était soudé un tube en U qui plongeait dans un mélange réfrigérant. A la suite de ce tube était une série de six tubes à boules pesés, renfermant une lessive de potasse caustique destinée à absorber les produits de la réaction. La cornue pouvait être mise en communication à la fin de l'opération avec un gazomètre dégageant de l'air pur destiné à balayer tout l'appareil.

La cornue étant convenablement refroidie, j'ai introduit $12^{\text{gr}}847$ de chlorate de potassium fondu et pulvérisé que j'ai mélangé intime-

ment avec une quantité quelconque de pentachlorure de phosphore. La cornue étant ensuite fermée, j'ai provoqué la réaction de la manière indiquée plus haut.

Après réaction, les quatre premiers tubes avaient subi une augmentation de poids de 5^{gr}6156 représentant les poids du mélange de Cl² et Cl²O⁴ formé; les deux derniers tubes n'ont pas varié de poids.

La lessive de potasse a été ensuite traitée par un courant d'anhydride sulfureux afin de réduire à l'état de chlorure de potassium les composés oxygénés du chlore et, dans ce liquide, j'ai dosé le chlore par l'argent. J'ai obtenu 16^{gr}2605 de chlorure d'argent qui correspondent à 4^{gr}0226 de chlore, par conséquent le gaz dégagé renfermait 5,6156 — 4,0226 = 1^{gr}5930 d'oxygène. Le rapport du chlore à l'oxygène est donc 2.525. D'autre part, dans Cl² + Cl²O⁴ le rapport du chlore à l'oxygène est 2.22; il y a donc un petit excès de chlore.

La cornue a été rincée au moyen de sulfure de carbone, jusqu'à ce que tout l'oxychlorure de phosphore et le pentachlorure fussent dissous. Ce sulfure de carbone a ensuite été traité par de l'eau, de façon à transformer les chlorures de phosphore en acide phosphorique, et, après le départ du sulfure de carbone, j'ai dosé le phosphore par le sulfate de magnésium ammoniacal: le poids obtenu était 4^{gr}1785, ce qui correspond à 17^{gr}956 de pentachlorure de phosphore.

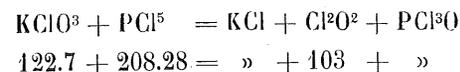
Le mélange de chlorate et de chlorure de potassium resté dans la cornue pesait 10^{gr}414, et, comme j'avais employé 12^{gr}847 de chlorate, il en résulte que 12,847 — 10,414 = 2^{gr}435 représentent la quantité totale d'oxygène perdue par le chlorate.

Nous venons de voir, d'autre part, que 1^{gr}595 d'oxygène s'étaient combinés au chlore et avaient été fixés dans les tubes à boules; par conséquent, 2,435 — 1,595 = 0^{gr}840 d'oxygène ont seulement servi à transformer du pentachlorure de phosphore en oxychlorure, d'où il est facile de calculer que sur les 17^{gr}956 de pentachlorure employés 10,935 seulement ont pris part à la réaction.

D'autre part, les 2^{gr}435 d'oxygène abandonnés par le chlorate de potassium correspondent à 6^{gr}215 de chlorate de potassium; donc, sur les 12^{gr}847 de chlorate, 6^{gr}215 seulement ont pris part à la réaction.

Nous sommes maintenant en possession des données numériques pour établir l'équation de la réaction; nous savons en effet que 10^{gr}935 de PCl⁵ réagissent sur 6^{gr}215 de chlorate de potassium, pour

donner naissance à 2^{gr}0115 de chlore et 5^{gr}6045 de Cl²O⁴; par conséquent :



ce qui donne, pour le poids du pentachlorure de phosphore et du Cl²O², en rapportant les chiffres à 6^{gr}215 de chlorate de potassium :

$$6,213 + 10,545 = \dots + 5,2160 + \dots$$

et je trouve

$$6,213 + 10,935 = \dots + 5,6156 + \dots$$

Par conséquent, lorsqu'on opère à une température suffisamment basse, la réaction du pentachlorure de phosphore sur le chlorate de potassium est normale; elle se fait entre une molécule d'un corps et une molécule de l'autre, quelles que soient les proportions dans lesquelles ces corps ont été mélangés, et il se forme, du moins on peut l'admettre, un corps Cl²O² dont deux molécules se soudent pour perdre Cl² et donner naissance à Cl²O⁴.

On a vu qu'on obtient un excès de chlore; ceci ne doit pas surprendre, car la formation de Cl²O⁴ est subordonnée à la formation de Cl²O², et si celui-ci peut exister pendant quelques instants, il doit réagir à son tour avec le pentachlorure de phosphore et donner un composé plus riche en chlore. Quant à l'anhydride chlorochlorique, son action est nulle sur le pentachlorure de phosphore; c'est ce que j'ai constaté par des expériences spéciales. En faisant passer Cl²O⁴ mélangé de CO², pour pouvoir en élever la température sans provoquer d'explosion, sur du pentachlorure de phosphore, je n'ai pu constater de réaction jusque 80°. Je n'ai pas chauffé davantage pour ne pas déterminer d'explosion.

On voit donc qu'ici encore on n'obtient pas, par l'action du pentachlorure de phosphore sur les chlorates, un chlorure de l'acide chlorique, mais bien un anhydride.

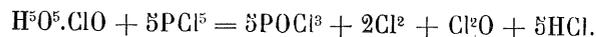
REMARQUE. — M. Roberto Soria m'avait fait l'honneur de m'écrire qu'il interprétait cette réaction d'une autre manière. D'après lui, le pentachlorure de phosphore enlèverait d'abord au chlorate un atome d'oxygène, pour donner naissance au chlorite qui entrerait alors en

réaction; ainsi serait expliquée l'apparition du chlore libre en si grande quantité. Je crois que c'est une erreur, car dans ce cas l'oxychlorure de phosphore produit dans la première phase devrait réagir à son tour sur le chlorate, comme nous l'avons vu plus haut, et par conséquent disparaître; nous savons, au contraire, qu'il n'en est rien; de plus, on comprendrait difficilement comment, dans cette réaction, un chlorite pourrait donner naissance à Cl^2O^4 . C'est en vue de répondre à ces objections, dans le cas où elles seraient formulées de nouveau, que je fais cette remarque.

4° *Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide perchlorique.* — L'étude de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide perchlorique est intéressante à un double point de vue. On a en effet prétendu que l'acide perchlorique se présentait sous deux états différents : le premier, répondant à la formule $\text{HO}.\text{ClO}^5$, représente l'acide perchlorique normal monobasique liquide, ne pouvant être distillé sans décomposition; le second, répondant à la formule $\text{HO}.\text{ClO}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$, cristallisé, distillant à 203° et pentabasique, d'après Krämmerer (*), qui l'écrit $(\text{HO})^5.\text{ClO}$. L'action du pentachlorure de phosphore peut jeter quelque lumière sur la constitution de ces deux acides.

Je me suis préparé l'acide $(\text{HO})^5.\text{ClO}$ d'après la méthode de Roscoe. Dès qu'on y projette du pentachlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique sans trace de chlore ou d'un composé quelconque du chlore, du moins au début de la réaction.

Lorsque la masse a commencé à jaunir, je l'ai soumise à la distillation; il s'est volatilisé de l'acide normal $\text{HO}.\text{ClO}^3$ et il est resté dans la cornue de l'acide métaphosphorique. Par conséquent, l'acide $(\text{HO})^5.\text{ClO}$ se comporte comme de l'eau vis-à-vis du pentachlorure de phosphore; les $2\text{H}^2\text{O}$ que l'acide renferme paraissent donc se trouver dans la molécule comme eau et non comme oxyhydryles, car dans ce cas la réaction aurait dû se passer comme suit :

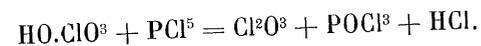


La constitution de cet acide doit donc être $\text{HO}.\text{ClO}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$.

L'acide normal HClO^4 a été ensuite traité par le pentachlorure de phosphore.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVII, p. 399.

La réaction se faisait dans l'appareil décrit à propos de la réaction du pentachlorure de phosphore sur le chlorate de potassium. La réaction commence d'elle-même à froid, mais elle est très lente; en chauffant à 60° on la facilite : il se dégage alors un gaz jaune verdâtre qui colore fortement l'eau des tubes en jaune; le dernier tube à boule ne renfermait que de l'eau de chlore, les autres renfermaient une solution d'anhydride chloreux et hypochloreux et du chlore; l'anhydride hypochloreux était en excès manifeste et provenait, sans aucun doute, de l'action ultérieure des chlorures de phosphore sur l'anhydride chloreux. Dans une autre réaction, les gaz ont été conduits dans de la potasse caustique : il ne s'est pas formé de trace de perchlorate de potassium : mais bien du chlorure, de l'hypochlorite, du chlorite et du chlorate. Quant au chlore qui apparaît dans cette réaction, il doit sa présence, sans aucun doute, à l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride chloreux. La réaction peut donc s'écrire :



Il résulte de ce qui précède que les chlorures des acides du chlore qui renferment le plus d'oxygène n'existent pas.

Le produit de la réaction du pentachlorure de phosphore sur l'acide perchlorique est l'anhydride chloreux, et ce dernier n'engendre, dans aucun cas, par sa réaction avec l'eau, de l'acide perchlorique. L'acide chlorique est également dépourvu de chlorure correspondant; l'acide chloreux, au contraire, présente déjà une certaine tendance, si je puis m'exprimer ainsi, à donner naissance à un chlorure; enfin l'acide hypochloreux possède un chlorure qui est le chlore lui-même.

Ceci nous montre pourquoi les hypochlorites sont instables et les perchlorates très stables.

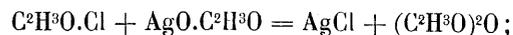
ACTION DU CHLORE SUR LES SELS DES ACIDES DU CHLORE.

1° *Action du chlore sur les hypochlorites.* — Martens a déjà constaté en 1837 (*) qu'une solution d'une molécule d'un hypochlorite absor-

(*) Sur les composés décolorants du chlore. (*Nouveaux Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles*, t. X.)

bait exactement une molécule de chlore; il avait cru à la formation de « bichlorures d'oxydes » d'après les idées de cette époque; cependant il ne se forme que de l'anhydride hypochloreux, comme Gay-Lussac l'a montré (*). J'ai vérifié moi-même le fait en répétant ces expériences.

On voit donc bien que le chlore est le chlorure de l'acide hypochloreux, puisqu'il engendre l'anhydride par son action sur un sel, comme le font tous les chlorures d'acides; ainsi :



de même



2° *Action du chlore sur le chlorate d'argent.* — Il ne s'agit ici que de l'action du chlore sur le chlorate d'argent sec; l'action du chlore sur le chlorate d'argent en solution est connue depuis longtemps.

Le chlorate d'argent mis en œuvre a été préparé en dissolvant l'oxyde d'argent dans de l'acide chlorique et purifié par plusieurs cristallisations. Il a été finement pulvérisé et introduit, sur de l'asbeste, dans un tube en U de façon que les gaz pussent le traverser aisément.

C'est dans ce but que j'ai opéré sa dessiccation complète; pour cela, j'ai chauffé le tube à 120°-130° dans un bain d'huile et j'ai fait passer, pendant quatre heures consécutives, un courant d'air séché par du chlorure de calcium et traversant un tube en verre rouge, immédiatement avant d'entrer dans le tube en U.

J'ai ensuite mis le tube en communication, d'une part, avec un appareil à boules renfermant de l'eau, et, d'autre part, avec un récipient renfermant du chlore. Le passage de celui-ci était provoqué par la chute d'acide sulfurique renfermé dans un entonnoir à robinet qui le débitait en filets minces.

La réaction commence d'elle-même à froid et se poursuit avec la plus grande régularité. Il se dégage un gaz jaune verdâtre, colorant l'eau des boules en jaune foncé et possédant l'odeur de l'anhydride

(*) *Comptes rendus*, t. XIV, p. 946.

chloreux. J'ai interrompu la réaction après deux heures et demie de marche.

Le liquide jaune des boules décolorait instantanément et énergiquement le permanganate de potassium. Traité par de la potasse caustique, il s'est formé du chlorite de potassium et très peu de chlorate. Le produit de la réaction est donc de l'anhydride chloreux. Pour ne laisser aucun doute sur ce point, j'ai fait l'analyse quantitative du produit.

Pour cela, j'ai dégagé, par l'application de la chaleur, l'anhydride chloreux de l'eau qui le tenait dissous et j'ai fait passer le gaz dans des tubes renfermant du chlorure mercureux pour le dépouiller du chlore libre, puis dans des tubes à chlorure de calcium. Ainsi purifié, il était absorbé par un tube à potasse caustique.

Voici les documents de l'analyse :

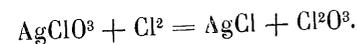
Poids du tube à KHO après le passage de Cl ² O ³	33 ^{gr} 7855
— avant —	33 ^{gr} 6795

Cette lessive traitée par un courant d'anhydride sulfureux pour réduire le chlorite et précipitée par du nitrate d'argent, a donné 0^{gr}2566 de chlorure d'argent correspondant à 0^{gr}0635 de chlore; le gaz contient donc :

59,90 de chlore	59,66
d'autre part, Cl ² O ³ demande	
40,10 d'oxygène	40,34
<hr/>	<hr/>
100,00	100,00

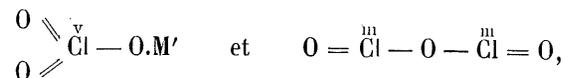
Cette analyse, dont le résultat m'a étonné, je dois le dire, ne laisse aucun doute sur l'identité de l'anhydride chloreux.

Ainsi le chlore peut se substituer, atome par atome, à l'argent du chlorate pour donner naissance à de l'anhydride chloreux.



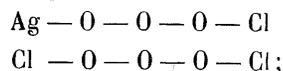
C'est là, je crois, une réaction difficile à interpréter dans la théorie de Blomstrand; en effet, elle démontre que le groupe ClO³ de l'anhydride chloreux est le même que le groupe ClO³ des chlorates.

Ce groupe donne naissance à un corps neutre quand il est combiné à un métal et donne, au contraire, naissance à un anhydride quand il est combiné au chlore. D'après Blomstrand, les chlorates et l'anhydride chloreux devant s'écrire



on voit que si l'on voulait interpréter la réaction en admettant un bouleversement des atomes dans la molécule, celui-ci devrait être complet, se faire dans toute la masse de la molécule, et alors on doit admettre que pour un instant au moins il y a du chlore libre et de l'oxygène libre, qui se combineraient alors directement, pour donner de l'anhydride chloreux, ce qui est absurde.

Si l'on admet au contraire la constance de l'atomicité du chlore, cette réaction s'interprète avec la plus grande facilité. On voit immédiatement que AgClO^3 et Cl^2O^3 ne diffèrent que par la nature de l'un de leurs atomes,

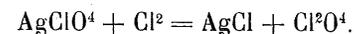


dès lors, si l'on peut, dans l'un de ces corps, remplacer cet atome par un atome de même nature que celui qui se trouve dans le second, la différence entre les deux corps doit s'évanouir.

Vu la manière de se comporter du chlore avec le nitrate d'argent, on aurait pu s'attendre à ce que le chlore engendrât également de l'anhydride chlorique par son action sur le chlorate. Il n'en est rien pourtant : je n'ai pu constater la présence de Cl^2O^4 comme produit essentiel de la réaction, dans aucune des nombreuses opérations que j'ai faites. La petite quantité de chlorate de potassium qui prend naissance à côté du chlorite quand on reçoit les produits de la réaction dans de la potasse caustique provient de l'action du chlore qui se trouve toujours mélangé à l'anhydride chloreux.

3° *Action du chlore sur le perchlorate d'argent.* — Du perchlorate d'argent a été introduit dans le tube en U de l'appareil qui m'a servi précédemment et soumis à l'action d'un courant de chlore.

L'action est beaucoup plus lente dans ce cas; il faut chauffer le perchlorate d'argent jusque près de 60°-70° pour que la réaction ait lieu; il se dégage alors un gaz jaune très foncé. La réaction est bientôt enrayée; pour la continuer, il faut chauffer à 120° au moins et accélérer le courant de chlore afin de diluer les produits de la réaction et éviter ainsi les explosions. A cette haute température, il se dégage avec le gaz jaune aussi un peu d'oxygène. Le gaz jaune dirigé dans de la potasse caustique a donné naissance à du chlorate de potassium et non à du perchlorate. On peut donc formuler cette réaction comme suit :



Conclusions.

Des faits exposés dans ce mémoire il m'est permis, je pense, de tirer les conclusions suivantes :

1° Les acides du chlore sont constitués de telle façon que les atomes de chlore qu'ils renferment remplissent des fonctions identiques dans chacun d'eux, c'est-à-dire jouissent des mêmes propriétés dans tous ces acides. On ne peut donc pas dire, avec Blomstrand, que les propriétés différentes des acides du chlore proviennent des propriétés différentes que possède le chlore dans chacun d'eux.

2° En généralisant ce résultat, on est porté à croire que la nature des éléments chimiques est telle que des atomes d'un même corps ne peuvent pas fonctionner avec des atomicités différentes, soit dans une même molécule, soit dans des molécules différentes. La théorie de la variabilité de l'atomicité est en contradiction avec les faits.