

**N° 37. — Sur le dégagement du chlore
pendant la décomposition des chlorates par la chaleur;
par MM. W. SPRING et E. PROST.**

L'oxygène obtenu dans la décomposition du chlorate de potassium par la chaleur contient souvent du chlore en quantité plus ou moins grande. MM. Marignac et Stas ont signalé le fait, il y a déjà longtemps; MM. Schönbein, Erdmann, Pettenkofer et Voit, et d'autres chimistes encore, ont montré, de leur côté, l'influence de l'oxyde de fer ou du peroxyde de manganèse sur ce phénomène.

L'origine du dégagement de chlore n'a cependant pas fait l'objet

d'un examen particulier. A notre connaissance, M. A. Wagner (1) seulement s'est occupé de cette question. Il a montré que le chlorate de potassium absolument pur ne fournissait pas de chlore quand on le décompose par la chaleur, tandis que le produit commercial en donne toujours ; mais le chlorate pur produit de l'oxygène chargé d'un peu de chlore quand on le décompose dans un courant d'anhydride carbonique. M. Wagner attribue l'origine du chlore en partie à la présence de matières organiques dans le chlorate commercial, et en partie aussi au chlorate de calcium qu'il contient souvent ; mais il ne s'explique pas sur la manière d'agir de ces corps, et il ne rattache pas les faits observés à d'autres phénomènes connus.

Nous avons essayé de combler cette lacune en variant, autant que possible, les conditions de l'expérience et en réunissant, de cette façon, des documents nécessaires pour une conclusion rationnelle.

Nous avons soumis à l'action de la chaleur les chlorates dérivant de neuf métaux différents (K, Na, Ba, Al, Ag, Cu, Zn, Pb, Hg) en les chauffant, selon le cas, dans des nacelles en platine ou dans des nacelles en porcelaine, d'abord seuls, secs ou humides, puis au contact d'anhydride carbonique, d'anhydride silicique, d'anhydride phosphorique, d'acide phosphorique. Dans chaque cas, on a fait varier la manière de chauffer ; on agissait brusquement ou progressivement ; enfin on a fait circuler lentement ou rapidement un courant d'air sec sur chacun des chlorates en voie de décomposition.

Les produits gazeux étaient reçus dans une solution d'iodure de potassium, afin de doser le chlore mis en liberté, et les résidus solides de la décomposition ont été analysés aussi. On opérait, avec chaque espèce de chlorate, sur un poids de matière renfermant un poids de chlore égal à celui contenu dans 10 grammes de KClO_3 , de façon à rendre les résultats immédiatement comparables. On a rapporté ensuite, par le calcul, les quantités de chlore dégagé au poids total de chlore posé égal à 100.

Le tableau suivant réunit les résultats ; il montre, d'après ce que nous venons de dire, la quantité centésimale de chlore mise en liberté dans chaque cas particulier.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 508, 1882.

CHLORATE DE	PROPORTION % DE CHLORE DÉGAGÉ.									
	Chaufrage progressive du chlorate au contact de					Chaufrage brusque du chlorate au contact de				
	vase en platine.	vase en porce- laine.	SiO ² .	CO ² .	P ² O ⁵ .	vase en platine.	vase en porce- laine.	SiO ² .	CO ² .	P ² O ⁵ .
K	»	0.02	1.08	0.27	2.18	»	»	»	»	»
Na	0.03	0.08	1.30	4.47	89.40	0.03	0.06	0.72	0.59	55.35
Ba.....	»	0.28	0.37	0.75	»	0.12	»	»	»	98.32
Al.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Ag.....	»	0.10	1.14	0.56	»	»	»	97.87	»	»
Cu.....	»	12.55	14.70	13.20	»	»	»	8.65	»	»
Zn.....	»	14.45	26.78	48.50	»	»	»	91.20	»	»
Pb.....	»	8.06	10.76	»	»	»	»	95.10	»	»
Hg.....	»	3.70	2.00	2.10	»	»	»	16.00	»	»
								100.00	»	»

Observations. — 1° Les chlorates donnant beaucoup de chlore n'ont pas été essayés dans un vase en platine;

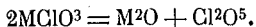
2° La plupart des chlorates se sont décomposés si rapidement quand on les chauffait brusquement ou au contact de P²O⁵, qu'il n'a pas été possible de mesurer la quantité de chlore dégagé. Toutefois, en les mêlant à de la silice, on a pu ralentir la décomposition et doser le chlore; c'est pour ce motif que la colonne marquée SiO² est seule plus complète.

3° Le chlorate de cuivre n'a pu être dépouillé totalement de son eau de cristallisation.

Conclusions. — La proportion de chlore dégagé varie beaucoup avec la nature du chlorate et avec les circonstances. Cependant il est visible qu'elle augmente lorsque le chlorate dérive d'une base relativement faible, et surtout lorsque la décomposition se fait en présence d'un anhydride en état de former un sel avec la base du chlorate. Si l'on tient compte aussi de l'augmentation notable du chlore quand la chauffe est brusque, on est conduit à penser que le chlore ne *disparaît* dans les produits gazeux que si on lui laisse le temps de réagir avec la base mise en liberté pendant un instant au moins.

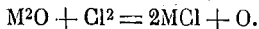
Ces faits s'expliquent bien, nous paraît-il, si l'on admet que la production de l'*oxygène* n'est pas un phénomène immédiat, mais indirect, de la décomposition des chlorates. Ces sels se comporteraient alors, sous l'influence de la chaleur, comme le font les car-

bonates et les azotates, c'est-à-dire qu'ils se diviseraient d'abord *en base et en anhydride*, suivant l'équation :



(M étant un métal monovalent.)

L'anhydride chlorique se décomposerait aussitôt à son tour en oxygène et en chlore, et celui-ci réagirait avec la base



Mais la réaction reste incomplète si le chlore est entraîné par la violence de la réaction, ou bien, si la base est soustraite à son action, en entrant dans la composition d'un sel sur lequel le chlore n'a plus d'action (silicate ou phosphate). Enfin, lorsque la base est suffisamment forte (K_2O), l'anhydride chlorique, non encore isolé, peut s'oxyder davantage, et l'on obtient un perchlorate. Il se produit, en somme, un fait analogue à l'oxydation du peroxyde de manganèse au contact de la potasse en fusion, lequel fournit alors un manganate, tandis que si on le chauffe isolément, ou bien au contact d'une base plus faible, il abandonne de l'oxygène pour devenir un oxyde salin.

Ces faits nous ont paru avoir quelque signification pour la question de la structure des sels; ils montrent que si les sels ne sont pas *actuellement* formés par la juxtaposition de groupes basiques et de groupes anhydrides, ceux-ci tendent cependant à reparaitre quand la molécule se disloque sous l'influence de la chaleur; en un mot, les anciennes formules *dualistiques*, bien qu'en désaccord avec plusieurs faits connus, résument souvent mieux l'histoire des sels que les formules *unitaires* qui les ont remplacées.