

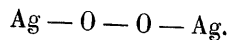
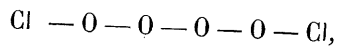
Notice sur l'action du chlore sur le peroxyde d'argent.

En collaboration avec P. Arisqueta.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XLII, nos 9 et 10; 1876.)

L'action du chlore sur les oxydes métalliques a donné lieu à un nombre si considérable de travaux que l'on est en droit de se demander si l'extension de son étude à des oxydes, non encore examinés à ce point de vue, peut se justifier. Il a été constaté, en effet, à suffisance de preuves, que le chlore agit sur presque tous les oxydes métalliques de manière à former des chlorures et à mettre l'oxygène en liberté. Cependant, comme les résultats de la réaction que nous avons instituée s'écartent notablement de la règle générale, et qu'il nous semble qu'ils peuvent être d'un certain secours pour l'étude de la constitution des peroxydes métalliques aussi bien que pour l'interprétation de l'action du chlore elle-même sur les oxydes, nous osons les soumettre au jugement de l'Académie.

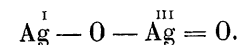
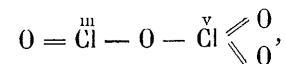
Il règne une division profonde parmi les chimistes au sujet de la question de la constitution des peroxydes en général et des peroxydes métalliques en particulier. Les uns, représentants de l'école de Kekulé, admettent, avec raison d'ailleurs, que l'atomicité est une grandeur invariable pour chaque corps et se figurent les peroxydes constitués comme il suit :



Les atomes d'oxygène que la molécule de ces oxydes renferme, seraient réunis l'un à l'autre de manière à former une chaîne : dans le cas où il s'agirait d'un peroxyde d'un corps monoatomique, tel

que le chlore ou l'argent, la chaîne serait *ouverte*, et dans le cas où l'on aurait affaire à un peroxyde d'un corps polyatomique, la chaîne serait, au contraire, *fermée*. Dans cette manière de voir, les deux atomes de chlore ou d'argent jouissent des mêmes propriétés dans chaque molécule, la *symétrie chimique* de ces composés ne permettant pas de supposer qu'elles puissent être différentes.

Il en est tout autrement dans la doctrine des chimistes de l'école de Kolbe et de Blomstrand et, en général, de tous ceux qui peuvent admettre que l'atomicité soit une grandeur variable pour un même élément. Pour ces derniers, les atomes de chlore ou d'argent n'auraient plus les mêmes propriétés dans une même molécule, l'un de ces atomes jouirait d'une atomicité supérieure à celle de l'autre, et les deux composés dont il est présentement question se formuleraient ainsi :



Ici il n'existe plus de symétrie chimique dans ces molécules : toutes deux sont des composés salins, pour nous servir de l'expression consacrée par Blomstrand (*), l'élément d'atomicité inférieure jouissant de propriétés basiques, tandis que l'élément d'atomicité supérieure jouirait, au contraire, de propriétés acides ; le peroxyde d'argent serait un argentite d'argent.

Les conséquences logiques des idées théoriques de Blomstrand ont une grande importance pour la philosophie naturelle, car, si on laisse momentanément de côté la question de savoir si l'atomicité représente, oui ou non, une idée qui a quelque fondement et si on l'admet, ne fût-ce qu'à titre de postulat, il faut convenir que la doctrine de la variabilité de l'atomicité nous présente la conception des atomes comme perdant entièrement la signification philosophique qu'on a été habitué à lui donner depuis Dalton. L'atome doit être, en effet, un ultime de matière qui n'est plus divisible chimiquement, toutes ses propriétés doivent être constantes, il doit avoir un poids

(*) BLOMSTRAND, *Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg, 1869, p. 262, §§ 251 et suivants.

constant, un volume constant et, supposé libre, représenter une force chimique disponible constante; on ne peut pas plus concevoir que ses propriétés soient divisibles que l'on ne peut admettre qu'il soit lui-même divisible par des forces chimiques. Dire qu'un atome peut manifester tantôt cinq atomicités, tantôt moins, force à demander pourquoi ces atomicités qui ne s'exercent plus, *deviennent latentes*, pour ainsi dire; on en revient à la théorie des combinaisons à lacunes, mais présentée sous une autre forme. Nous croyons que pour tout esprit philosophique, la possibilité de concevoir une variation dans les propriétés des atomes entraîne la négation de l'atome de Dalton : on est fatalement conduit à conclure que ce prétendu ultimate, ce Protée qui peut se présenter sous des formes variées selon les différentes manières dont il serait étreint par d'autres atomes, n'est pas atome lui-même, mais un complexe quelconque. Hâtons-nous de dire, à la vérité, que rien ne nous démontre d'une manière péremptoire, jusqu'aujourd'hui, qu'un grand nombre de corps que nous croyons *simples*, ne puissent pas être *composés*, mais il faut ajouter également que d'un autre côté rien de bien établi ne porte à croire le contraire. C'est là une grave question dont il est peut-être réservé à l'avenir de nous donner une solution, mais il serait funeste à la science d'ébranler pour le moment nos idées sur la simplicité des éléments, et cela pour le service d'une hypothèse dont la fin est une pétition de principe.

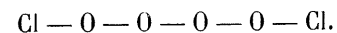
C'est à cause de l'importance de cette question que nous croyons que toute réaction, si modeste fût-elle d'ailleurs, qui permettra de tirer une conclusion en faveur de l'une ou de l'autre de ces manières de voir, doit être produite; c'est ce motif qui nous a portés à entreprendre le petit travail suivant.

L'un de nous a montré, dans un travail qu'il a eu l'honneur de présenter à l'Académie (*), que dans tous les composés du chlore et de l'oxygène les atomes de chlore jouissaient des mêmes propriétés; en d'autres termes, que si l'on admet que dans l'un de ces composés le chlore est monoatomique, on doit lui assigner la même atomicité dans tous les autres. Les différences des propriétés que l'on peut

(*) Recherches sur les acides du chlore. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e série, t. XXXIX, pp. 882-914, n^o 6, juin 1875.)

constater entre les divers acides du chlore proviendraient non de la variabilité de l'atomicité du chlore, comme le croit Blomstrand, mais plutôt des différences de composition de ces corps. Cette conclusion a été déduite surtout du fait que le chlorate d'argent peut facilement donner naissance à de l'anhydride chloreux sous l'action d'un courant de chlore; cette réaction conduirait à un tout autre résultat si l'atomicité du chlore n'était pas constante.

On est donc autorisé à formuler l'anhydride chloro-chlorique de cette manière :



Si nous portons maintenant notre attention sur le peroxyde d'argent, nous voyons que sa formule brute Ag^2O^2 répond à celle d'un oxyde du chlore Cl^2O^2 qui se décompose, à mesure de sa formation, en chlore et en anhydride chloro-chlorique, comme l'un de nous l'a montré; si la constitution du peroxyde d'argent est effectivement l'analogue de celle de Cl^2O^2 , on doit en conclure que le chlore peut engendrer un peroxyde du chlore par son action sur le peroxyde d'argent. Si le contraire avait lieu, si les deux atomes d'argent n'étaient pas, comme ceux des composés du chlore, de même valeur, c'est-à-dire si l'un y jouait le rôle d'un acide, tandis que l'autre serait basique, il deviendrait probable que le chlore se substituerait à l'atome d'argent du groupe acide et engendrerait par là un chlorite d'argent, ou bien, dans ce cas, la substitution pourrait ne pas du tout avoir lieu et le peroxyde se décomposerait en chlorure d'argent et en oxygène.

Il y a donc là un moyen de résoudre la question de savoir si la constitution du peroxyde d'argent est l'analogue de celle des oxydes du chlore.

Il est évident que ce que l'on peut dire à ce sujet du peroxyde d'argent doit s'appliquer, toutes choses égales d'ailleurs, à tous les peroxydes de formule $\text{M}'^2\text{O}^2$; la réaction ne se passe cependant pas avec les peroxydes de tous les métaux comme avec le peroxyde d'argent : l'insuccès que l'on rencontre quand on met en œuvre d'autres oxydes, tels que les peroxydes de potassium ou de sodium, a pour cause des faits accidentels que nous exposerons par la suite; nous avons seulement tenu à signaler la chose ici, pour fixer les idées.

Nous passons maintenant à l'exposé de la conduite de l'expérience.

Le peroxyde d'argent a été obtenu par l'électrolyse du nitrate d'argent. Nous avons suivi le procédé que Mahla (*) a fait connaître pour empêcher le mélange du peroxyde d'argent avec l'argent métallique qui se dépose au pôle négatif de la pile : pour cela, on enfonce entièrement, dans une solution concentrée de nitrate d'argent, une petite capsule en porcelaine et on plonge l'électrode de platine positive dans la capsule, tandis que l'autre électrode est en communication avec le liquide extérieur à la capsule. Au moyen d'une pile de trois éléments Bunsen, on obtient, en peu de temps, environ 1 gramme de peroxyde bien cristallisé.

Ce peroxyde a été lavé, chaque fois, à l'eau distillée froide, pendant une journée, pour lui enlever la majeure partie du nitrate d'argent qu'il renferme. Il est impossible de l'en débarrasser complètement; la portion, faible d'ailleurs, qui reste, est sans inconvénient, comme nous nous en sommes assurés.

Le produit lavé a été séché et pulvérisé finement, puis introduit dans un tube en verre de 0^m015 de diamètre et placé horizontalement, de manière à pouvoir être chauffé très légèrement au moyen d'un courant ascendant d'air chaud. A l'une des extrémités du tube était adapté un tube à boules renfermant de l'eau destinée à absorber les produits de la réaction; l'autre extrémité était en communication avec un ballon rempli de chlore sec que l'on pouvait déplacer à volonté en laissant couler un filet d'acide sulfurique.

Ces dispositions prises, on remplit de chlore tout le tube qui renferme le peroxyde d'argent : à froid, la réaction est très lente, mais en portant la température du tube à 40°-50° elle est manifeste; l'appareil se remplit d'un gaz jaune foncé qui, en traversant l'eau renfermée dans les boules, la colore immédiatement en jaune. La réaction s'achève tranquillement : vers la fin, le gaz jaune devient moins abondant et il se dégage alors une certaine quantité d'oxygène. Il ne reste que du chlorure d'argent dans le tube.

Lorsque l'on chauffe trop fortement le peroxyde d'argent dès le début de l'opération, on ne recueille que de l'oxygène comme produit gazeux de l'opération : ceci s'explique facilement, puisque les

composés oxygénés du chlore se décomposent à partir de 60°.

Le liquide jaune des tubes à boules présente tous les caractères d'une solution d'anhydride chloro-chlorique; l'odeur caractéristique de ce composé était manifeste. Comme il n'était pas possible, à cause de la faible quantité de matière recueillie à chaque opération, d'entreprendre une analyse quantitative du produit, nous nous sommes bornés à l'examen suivant pour connaître sa nature : nous le croyons concluant.

Une portion du liquide a été abandonnée à elle-même dans un endroit éclairé; en quelques heures, toute coloration jaune d'or avait disparu et il ne restait plus qu'une légère teinte jaune verdâtre, due à la présence de chlore libre. Le liquide jaune s'est donc comporté, sous l'action de la lumière, comme le ferait une solution d'anhydride chloro-chlorique; on sait, en effet, qu'une solution d'anhydride chloreux, qui est également jaune, ne se décompose qu'avec une très grande lenteur sous l'influence de la lumière.

Agité avec quelques gouttes de mercure, le liquide décoloré s'est dépourvu de chlore et il a été facile d'y constater la présence d'un peu d'acide chlorique en le neutralisant avec de la potasse caustique, évaporant à sec et traitant le résidu de l'évaporation par de l'acide sulfurique concentré : la coloration jaune s'est produite immédiatement. Cette quantité de chlorate de potassium ainsi formée était très faible, elle ne dépassait pas quelques centigrammes; il est possible que le mercure ne soit pas sans action sur l'acide chlorique sous l'influence d'une vive agitation.

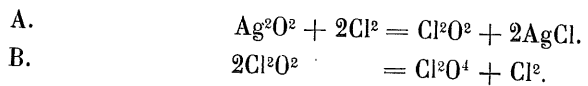
Une seconde portion du liquide a été traitée par quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium. Ce dernier était décoloré avec la plus grande facilité; on sait que c'est l'acide chloreux qui provient de la décomposition de l'anhydride chloro-chlorique qui exerce ce pouvoir réducteur sur le permanganate de potassium.

Le peroxyde d'argent mis en œuvre renfermait une certaine quantité de nitrate d'argent. On peut se demander si ce nitrate ne joue pas un rôle actif dans la réaction; c'est un point qu'il faut mettre en lumière. Pour cela nous avons varié la proportion de nitrate d'argent que renfermait le peroxyde jusqu'à employer du nitrate pur. Dans aucun de ces cas, la quantité d'anhydride chloro-chlorique n'a augmenté; elle est nulle quand le nitrate d'argent est employé seul.

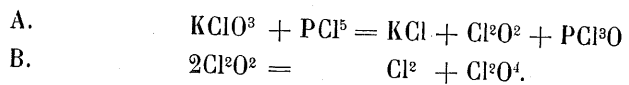
(*) *Annalen der Pharmacie*, t. LXXXII, p. 289.

Il ne reste donc pas de doute, croyons-nous, en ce qui concerne l'action du chlore sur le peroxyde d'argent.

Il s'agit maintenant de formuler cette réaction. Il résulte des analyses que Fischer a exécutées (*) que la formule la plus probable du peroxyde d'argent est Ag^2O^2 , abstraction faite du nitrate qu'il renferme toujours, parce qu'il est impossible de le laver à chaud complètement sans le décomposer; nous pourrions donc écrire la réaction comme se passant en deux phases :



Le composé final Cl^2O^4 serait un produit de la décomposition spontanée du corps Cl^2O^2 . L'un de nous a déjà eu l'occasion de montrer (**) que les choses se passent d'une façon analogue lorsqu'on fait réagir le pentachlorure de phosphore sur le chlorate de potassium; la réaction se passe aussi en deux phases :



Nous ne croyons pas qu'on ait jamais signalé la possibilité d'engendrer un composé oxygéné supérieur du chlore en partant d'un peroxyde métallique. Cette réaction permet de conclure, en tout cas, pensons-nous, que la constitution des oxydes du chlore et des oxydes de l'argent est analogue; il est, en effet, connu depuis longtemps que le chlore engendre de l'anhydride hypochloreux par son action sur l'oxyde d'argent Ag^2O . Il suit de là que dans le peroxyde d'argent les deux atomes d'argent doivent avoir la même valeur; ils sont tous deux monoatomiques, de même que dans les composés oxygénés du chlore les atomes de chlore sont tous monoatomiques.

Nous pouvons généraliser ce résultat au point de vue de l'action du chlore sur tous les oxydes métalliques en nous aidant d'une remarque que nous avons déjà faite plus haut.

(*) *Gmelin Kraut's Handbuch der Chemie*, 1874, 6^e Auflage, t. III, p. 915.

(**) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, loc. cit.

Nous avons fait réagir le chlore sur beaucoup de peroxydes métalliques, autres que le peroxyde d'argent; aucun ne nous a donné de l'anhydride chloro-chlorique, et cela *parce que le chlore ne réagit sur ces oxydes qu'à une température supérieure à celle à laquelle l'anhydride chloro-chlorique peut exister*. Dans le cas du peroxyde d'argent, la grande affinité du chlore pour l'argent et l'affinité plus faible de l'argent pour l'oxygène concourent à abaisser la température à laquelle le chlore peut réagir: les produits de la réaction ne sont pas altérés. Il est dès lors très probable, pensons-nous, que le chlore agit de la même façon sur tous les oxydes, quels qu'ils soient, c'est-à-dire qu'il se forme un composé oxygéné du chlore; ce dernier *subsiste*, lorsqu'il prend naissance à une température assez basse pour qu'il ne soit pas détruit, comme c'est le cas dans la réaction du chlore sur les oxydes d'argent, de mercure et, en général, sur tous les oxydes dissous ou en suspension dans l'eau froide. Lorsque, au contraire, il faut élever la température au delà d'un certain degré pour provoquer la réaction, on ne constate plus la présence des composés oxygénés du chlore, mais bien *les produits de leur décomposition*.