ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

J. CHAPPUIS
P. HAUTEFEUILLE

Recherches sur l'acide perazotique

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 1 (1884), p. 103-120
<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1884_3_1__103_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1884, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (http://www.elsevier.com/locate/ansens) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

RECHERCHES

SUR

L'ACIDE PERAZOTIQUE,

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET J. CHAPPUIS.

I. — Premières observations.

Avant nos recherches sur l'électrisation de l'air, on admettait que, en évitant l'emploi des fortes tensions électriques, les appareils à effluves permettaient de préparer l'ozone, en présence de l'azote, sans qu'on eût à craindre la formation d'*aucun composé oxygéné de l'azote*.

C'était une erreur; en effet, l'examen optique, à l'aide du spectroscope, nous a permis de constater que l'électrisation, à faible tension, d'un mélange d'oxygène et d'azote parfaitement sec, détermine toujours, à la température ordinaire, la formation d'un composé azoté, non encore signalé, caractérisé par un très remarquable spectre d'absorption.

Le spectre observé, en interposant entre le spectroscope et une source de lumière blanche un tube de 2^m, rempli du mélange gazeux obtenu dans ces conditions, possède toutes les larges bandes d'absorption décrites par l'un de nous comme caractéristiques de l'ozone, et de plus des raies fines et très noires dans le rouge, l'orangé et le jaune (1).

L'azote électrisé, les acides azoteux, hypoazotique et azotique anhydres ne présentent pas ce spectre.

Si l'on fait barboter dans l'eau les gaz qui donnent ces deux spectres

(1) J. CHAPPUIS, *Annales de l'École Normale supér.*, 2e série, t. XI, p. 137-187; 1882.

superposés, cette eau devient acide et le gaz ne présente plus que le spectre de l'ozone.

Le spectre qui a disparu caractérise donc un composé acide ou susceptible d'engendrer un acide.

L'introduction, dans l'appareil à effluves, d'un mélange gazeux incomplètement desséché ne permet pas d'observer le spectre obtenu avec un mélange gazeux parfaitement sec, ce qui prouve que le composé formé est anhydre.

Cet acide anhydre se décompose rapidement au rouge, en donnant de l'acide hypoazotique. Le spectroscope permet de suivre le phénomène que présente alors le mélange gazeux : les bandes de l'ozone et les raies fines du spectre du nouveau composé sont graduellement remplacées par les raies qui caractérisent l'acide hypoazotique, et qui persistent seules.

La décomposition est lente à la température ordinaire; suivie au spectroscope, elle présente une particularité très importante. On constate une période de vingt-quatre à quarante-huit heures pendant laquelle les bandes du corps nouveau ont totalement disparu, sans qu'il se soit formé trace d'acide hypoazotique; puis l'acide hypoazotique apparaît lentement et augmente graduellement pendant quelques jours, au bout desquels la décomposition paraît terminée. Ces faits sont faciles à interpréter si l'on admet que le corps formé se décompose d'abord en oxygène et acide azotique anhydre, qui à son tour se décompose en acide hypoazotique et oxygène; en effet, on sait que l'acide azotique anhydre ne possède pas de spectre d'absorption et qu'il jouit de cette propriété de se décomposer au bout de quelques heures et lentement en donnant naissance à de l'acide hypoazotique.

Le corps qui donne le nouveau spectre que nous avons observé est donc susceptible de se décomposer spontanément en acide azotique anhydre et oxygène, ou sous l'influence de la chaleur en donnant de l'acide hypoazotique.

Enfin, un mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique, s'il est à peine coloré par cette vapeur, sort incolore de l'appareil à effluves, comme l'a observé M. Berthelot (1); mais de plus il présente à l'examen spec-

(1) Berthelot, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 82; 1881.

troscopique les bandes du nouveau corps sans qu'on puisse retrouver celles de l'acide hypoazotique (1).

L'analyse spectrale a été, dans cette première partie du travail, notre unique ressource; c'est l'étude des spectres d'absorption, fournis par les mélanges gazeux d'oxygène et d'azote modifiés par l'électrisation, qui nous a permis de constater l'existence de ce corps nouveau, de fixer les conditions de sa formation et d'étudier quelques-unes de ses propriétés, sans que nous ayons eu besoin pour cela de l'isoler.

Ces expériences s'interprètent toutes facilement, si l'on admet la formation d'un acide perazotique obtenu dans des conditions analogues à celles qui ont permis à M. Berthelot de découvrir l'acide persulfurique (2).

II. — Rétrogradation de la transformation de l'oxygène en ozone et décomposition de l'acide perazotique par l'effluve électrique.

Nos essais nous ont appris que la formation de l'acide perazotique aux dépens d'un mélange d'azote et d'oxygène, soumis à l'action des effluves électriques, est limitée, comme celle de l'ozone, et que le maximum, correspondant à une température donnée, peut être fixé par la diminution de pression qu'éprouve le mélange gazeux.

Mais le phénomène présente une différence essentielle avec celui qu'on observe lors de la transformation de l'oxygène en ozone. L'oxygène pur soumis à l'effluve électrique, dans les appareils habituellement employés, subit une diminution de pression en se transformant partiellement en ozone. Cette diminution maximum de pression, une fois obtenue, est définitive si la température est maintenue constante, malgré les décharges électriques qui se succèdent dans l'appareil. On peut donc abandonner, dans le cas de l'oxygène, l'expérience à elle-même, noter le maximum, obtenu au besoin en l'absence de l'observateur, et constater que la pression qui mesure ce maximum reste constante pendant plusieurs heures.

Pour l'acide perazotique, l'expérience demande à être suivie de près;

(1) P. Hautefeuille et J. Chappuis, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 80; 1881.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 345

elle présente, en effet, des phases toutes spéciales; dès que le composé azoté a acquis la tension maximum correspondant à la température de l'expérience, les décharges électriques le décomposent brusquement en acide hypoazotique et oxygène : ce qui est rendu manifeste à la fois par une brusque diminution de pression et par la coloration rouge du gaz. En outre, cette décomposition de l'acide perazotique entraîne la rétrogradation de l'ozone formé simultanément.

Le phénomène est plus complexe encore si les effluves traversent l'oxygène, à un certain degré de raréfaction (100^{mm} au plus), mélangé à des traces seulement d'azote; la colonne d'acide sulfurique ou de mercure, qui permet de mesurer les variations de pression, se met à osciller lentement et régulièrement. La tension de l'ozone formé passe par un maximum qui est à peu près celui qu'on déduirait de la loi de proportionnalité, puis elle diminue et passe momentanément par un minimum pour lequel la tension est nulle, car alors la colonne liquide du manomètre reprend à peu près son niveau primitif. Les deux transformations inverses l'une de l'autre se succèdent alternativement dans le même ordre, tant que le gaz est traversé par l'effluve électrique.

La décomposition de l'ozone dans ces conditions est évidemment déterminée par le dégagement de chaleur qui provient de la décomposition de l'acide perazotique, décomposition dont le caractère exothermique ne peut être mis en doute. Au début de l'expérience, cet acide perazotique est formé aux dépens de l'oxygène et de traces d'azote; après la première rétrogradation, le composé azoté provient de la combinaison sous l'influence de l'électricité de l'oxygène et de l'acide hypoazotique, produits de la destruction de l'acide perazotique.

Des essais nous ont appris que la présence de traces d'azote mélangé à l'oxygène soumis à l'action des effluves est impuissante à déterminer la rétrogradation de la transformation de l'oxygène en ozone, alors que la pression du mélange de ces deux gaz est supérieure à $0^{m},100$, et que dans ces conditions l'oxygène condensé et l'oxygène ordinaire trouvent en présence de traces d'acide pernitrique un état d'équilibre qui dure autant que l'électrisation. Ce fait n'apporte que plus de poids à l'interprétation proposée des phénomènes. La faible quantité de chaleur provenant de la décomposition de traces d'acide pernitrique peut bien élever assez la température d'une masse minime de gaz pour pro-

voquer la destruction de l'ozone; elle sera impuissante à porter à la température de décomposition rapide une masse un peu grande.

Des expériences plus directes tendent d'ailleurs à prouver que la cause déterminante de la décomposition de l'acide perazotique est une élévation de température. On peut, en effet, quand l'oxygène contenant des traces d'azote a été longtemps soumis à l'action des effluves, déterminer la destruction de l'acide perazotique, et la rétrogradation de l'ozone sous des pressions pour lesquelles elle ne se produit pas spontanément, en augmentant assez le nombre des décharges pour que la surface refroidissante de l'appareil à effluves devienne impuissante à maintenir la température initiale du mélange gazeux. Mais sous ces pressions, voisines de 100^{mm}, l'oscillation est moins régulière que sous des pressions plus faibles.

Nous avons observé un fait plus significatif encore, parce qu'il s'observe sans qu'il soit besoin de multiplier le nombre des décharges : c'est qu'un arrêt de passage des effluves, dans la phase de décomposition de l'acide perazotique et de l'ozone, peut, s'il est court, ne suspendre que momentanément la destruction de ces deux gaz. En effet, lorsqu'on soumet de nouveau le mélange gazeux à l'action de l'effluve, la décomposition de l'acide perazotique et celle de l'ozone reprennent leur marche interrompue, même après un arrêt d'une minute; tandis que le même gaz peut s'enrichir à nouveau en ozone et en acide perazotique, si on ne l'électrise qu'après un arrêt un peu plus prolongé. La reprise de la rétrogradation et de la décomposition tient évidemment à ce que les parois froides des appareils à effluves n'ont pas ramené, en une minute, les gaz à la température initiale.

La transformation de l'oxygène en ozone pendant l'électrisation est dans tous les cas limitée; il s'établit donc un équilibre entre la production de l'ozone par l'effluve et sa destruction spontanée, toujours assez rapide à la température à laquelle le passage de l'électricité porte les gaz soumis à son action. La quantité de chaleur provenant de cette transformation exothermique augmente en proportion de la teneur en ozone et s'ajoute à la quantité de chaleur due à la pluie de feu ou aux effluves; on conçoit donc facilement que l'élévation de température provenant de la chaleur mise en liberté dans la décomposition brusque de quantités même très faibles, d'acide perazotique

puisse faire succéder, à la destruction lente, compatible avec l'enrichissement du gaz en ozone, une destruction assez rapide pour produire une diminution notable dans la proportion d'ozone.

La destruction totale de l'ozone et de l'acide perazotique étant effectuée, les gaz reprennent rapidement la température des liquides de l'appareil, et le mélange gazeux se trouve ramené aux conditions initiales, à cette seule différence près que l'azote est remplacé par des traces d'acide hypoazotique. Une nouvelle réaction peut donc se produire, et les phases du phénomène seront celles que nous avons déjà décrites.

Cependant la rétrogradation de l'ozone déterminée par la décomposition de l'acide perazotique n'est pas toujours suivie d'une nouvelle diminution de pression, signe de la réversibilité de la transformation de l'oxygène et de la recomposition de l'acide perazotique aux dépens des produits de sa décomposition. En effet, les mélanges gazeux, contenant une notable quantité d'azote, donnent, après la rétrogradation, un gaz très coloré, qui ne peut se décolorer par l'action, même prolongée, des effluves et dans lequel on ne peut provoquer une diminution de pression par l'électrisation. C'est que, en présence de certaines proportions d'acide hypoazotique, ni l'ozone ni l'acide perazotique ne peuvent se reformer, circonstance curieuse liée probablement au mode tout particulier de décharge qu'on observe dans les mélanges gazeux où l'acide hypoazotique possède une tension notable.

Les oscillations périodiques qui indiquent la formation de l'acide perazotique aux dépens des vapeurs nitreuses provenant d'une rétrogradation antérieure ne s'observent donc que si la tension de ces vapeurs est très faible.

En employant un mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique, on ne peut donc obtenir de ce nouvel acide qu'une quantité très faible, toujours beaucoup moindre que celle qu'on obtiendrait par l'électrisation d'un mélange d'oxygène et d'azote.

Nos expériences vont nous permettre de préciser les conditions dans lesquelles il faut de préférence se placer pour se procurer un mélange gazeux contenant le nouvel acide en aussi grande proportion que possible.

III. — Conditions les plus favorables à la préparation de l'acide perazotique.

La quantité maximum d'acide perazotique qu'on produit, dans des conditions données de température et de pression, peut se déterminer facilement en dosant l'acide hypoazotique qui s'est formé lors de la rétrogradation sous l'action prolongée des effluves électriques. Elle est d'environ 30 pour 100 en poids dans les expériences faites à la température de 15° et à une pression mesurée par une colonne de mercure de $0^{m},600$ de hauteur. On constate de plus que la composition du mélange gazeux modifie peu la quantité d'acide formé, s'il contient de 4^{vol} à 8^{vol} d'oxygène pour 2^{vol} d'azote, tandis qu'en abaissant de 25° à 5° la température des gaz, on élève la teneur en acide dans le rapport de 4 à 5 environ.

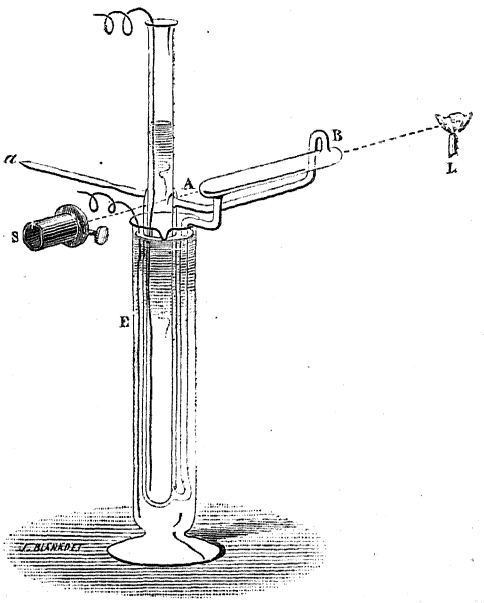
Il est donc avantageux d'effectuer la préparation de l'acide perazotique à basse température toutes les fois qu'on veut obtenir un mélange gazeux très chargé de cet acide.

Il est, en outre, indispensable de fixer par un essai préliminaire le temps nécessaire pour obtenir, à la température de l'expérience et dans l'appareil dont on fait usage, la proportion maximum d'acide perazotique; en effet, on sait que, ce maximum une fois obtenu, l'acide perazotique est rapidement décomposé en oxygène et acide hypoazotique : on doit donc, dans les expériences ultérieures, réduire de quelques minutes la durée de l'électrisation : ce qui permet de se rapprocher de l'enrichissement maximum, sans s'exposer à détruire l'acide suroxygéné de l'azote. Dans les appareils assez bien construits pour que la presque totalité des gaz soit soumise à l'action des décharges électriques, la coloration due aux vapeurs nitreuses, signe infaillible qu'on a dépassé l'enrichissement maximum, se produit au bout de trois quarts d'heure à une heure; dans les appareils qui ne satisfont qu'imparfaitement à ces conditions, il faut de une heure à deux heures pour arriver au même résultat.

On peut suivre les progrès de la préparation de l'acide perazotique en utilisant son spectre d'absorption. Nous interposons entre la flamme d'un bec de gaz L et le spectroscope S un tube horizontal AB de $0^{m},20$

de longueur, soudé à l'espace annulaire d'un tube à effluves (*fig.* 1), par deux tubes, disposés de façon que le gaz échauffé par les décharges électriques circule constamment dans le tube horizontal qui sert de réfrigérant. La portion du gaz soumis aux effluves n'est dans les appareils de ce genre que $\frac{1}{5}$ environ du volume total : le gaz s'enrichit alors très lentement en acide, la décomposition est également retardée. Le spectre d'absorption caractéristique de l'acide perazotique est perceptible au bout d'une heure, puis est remplacé par celui de l'acide hypoazotique seulement dans le cas où l'expérience est prolongée plusieurs heures.

Fig. 1.

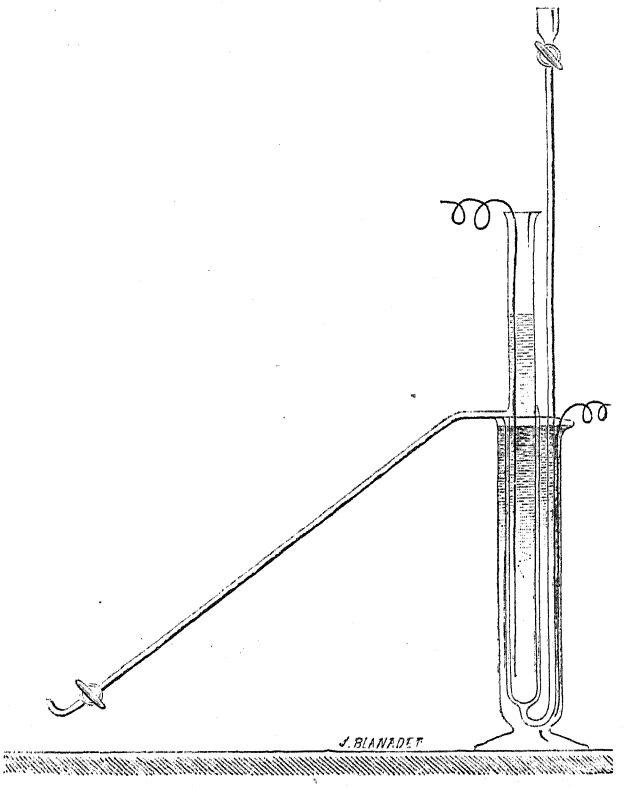


Enfin, si l'on tient compte de ce fait, que l'acide perazotique se dédouble facilement en acide azotique anhydre et oxygène lorsqu'il est soustrait à l'action des effluves, on voit qu'on ne peut éviter la présence de ce dernier acide qu'en électrisant un volume de gaz peu supérieur à celui de l'espace annulaire d'un appareil à effluves, puisque ce sont là les seules conditions qui permettent de préparer, aussi rapidement que possible, ce composé suroxygéné très instable.

IV. — Composition et équivalent en volume de l'acide perazotique.

Nous venons de voir comment il faut opérer pour obtenir un mélange gazeux dans lequel l'acide perazotique ait une tension notable. Il nous reste à faire connaître les résultats des expériences effectuées pour

Fig. 2.



établir la composition de cet acide. Ce problème eût été résolu facilement si l'on avait pu isoler l'acide perazotique; nous avons bien réussi à le condenser, mais les cristaux qu'on obtient en refroidissant à — 23° un mélange d'azote, d'oxygène et d'ozone chargé de vapeurs d'acide perazotique ont un poids extrêmement petit, et ils sont tellement volatils qu'on ne peut arriver à enlever le mélange de ces gaz,

soit par le vide, soit en le déplaçant par l'acide carbonique, sans les entraîner en même temps.

a. Première méthode. — Dans l'impossibilité d'isoler à l'état solide un poids notable de cet acide, nous l'avons absorbé à l'état gazeux par l'acide sulfurique concentré et nous avons déduit, de l'analyse du gaz résiduel, les quantités d'oxygène et d'azote fixées par l'acide sulfurique. Ces quantités peuvent renseigner sur la composition de l'acide perazotiqne; il était donc important de les déterminer dans des conditions nettement définies et reconnues les plus favorables à la pureté de l'acide suroxygéné de l'azote. L'absorption a été effectuée, immédiatement après l'électrisation, dans un appareil à effluves exactement jaugé et muni de robinets permettant de déplacer la totalité du gaz par l'acide sulfurique (*fig.* 2). Le résidu gazeux contient de l'azote, de l'oxygène et de l'ozone; son analyse permet de savoir comment la composition centésimale du mélange gazeux, soumis à l'effluve électrique, est modifiée par la production de l'acide perazotique et par la réaction de ce corps sur l'acide sulfurique.

Le tableau suivant résume nos observations sur des mélanges de compositions diverses, électrisés pendant une heure ou une heure et quart, à une température variant de $+4°$ à $+16°$.

	Volume de l'azote.	Volume de l'oxygène.							
Composition du gaz soumis à l'action des effluves électriques.....	2	5,22	5,56	5,94	6,18	6,70	7,63	7,46	9,51
Composition du gaz absorbé par l'acide sulfurique....	2	6,3	6,2	6,0	6,5	6,6	6,2	6,0	6,6

Le rapport des volumes des gaz absorbés par l'acide sulfurique reste sensiblement constant lorsqu'on fait varier la composition du mélange gazeux. La moyenne des résultats numériques inscrits dans le tableau (2^{vol} d'azote pour $6^{vol},3$ d'oxygène) représente la composition des gaz retenus par l'acide sulfurique, soit par simple dissolution de l'acide perazotique, soit à l'état d'acide nitrique et d'acide persulfurique.

Ces résultats sont probablement affectés d'une erreur systématique qui augmente notablement la proportion d'oxygène; car, en soumettant à la même série d'opérations et de mesures des mélanges gazeux

contenant de l'acide nitrique ou de l'acide hypoazotique (1), on serait conduit à assigner à ces acides les compositions suivantes : 2^{vol} d'azote, $5^{vol},2$ d'oxygène et 2^{vol} d'azote, $4^{vol},3$ d'oxygène. L'erreur constatée pour ces composés porte donc sur la quantité d'oxygène, qui se trouve augmentée de $0^{vol},2$ à $0^{vol},3$, et, si elle est la même pour l'acide perazotique, la composition des gaz retenus par l'acide sulfurique doit être de 2^{vol} d'azote pour 6^{vol} d'oxygène. Nous attribuons à l'acide perazotique la composition des gaz absorbés par l'acide sulfurique; c'est supposer qu'il s'y dissout sans dégagement d'oxygène (2). Cette hypothèse est justifiée par les résultats fournis par une autre méthode d'analyse.

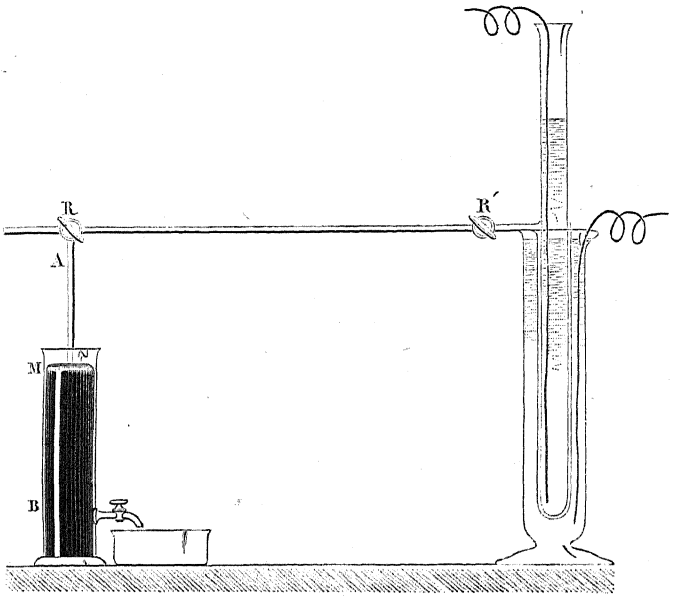
b. Deuxième méthode. — L'équivalent en volume de l'acide perazotique peut se déduire de la contraction qui accompagne la formation de cet acide aux dépens d'un mélange d'azote et d'oxygène. Il suffit pour cela d'évaluer numériquement la contraction, lorsque les décharges électriques ont fait acquérir à l'ozone et à l'acide leur tension maximum pour la température de l'expérience, et de déterminer le volume de l'azote combiné. La brusque rupture d'équilibre qui se produit dès que l'acide perazotique a atteint sa tension limite (décomposition qui entraîne celle de l'ozone) permet de fixer ce volume, car, après la rétrogradation, l'azote de l'acide pernitrique forme de l'acide hypoazotique, qu'on sait doser dans un mélange gazeux qui ne contient plus d'ozone. L'appareil (*fig.* 3) employé se compose d'un appareil à effluves de 15^{cc} environ, mis en rapport, par un robinet à trois voies R, avec un manomètre AB à mercure. Le tube de communication est capillaire et aussi long que possible, afin de soustraire le mercure à l'action de l'ozone et de l'acide pernitrique, qui ne se diffuse, d'ailleurs, qu'à la fin de l'expérience, alors qu'on laisse ouvert le robinet R′ pour

(1) On sait que ces acides se dissolvent sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré et froid. L'acide hypoazotique est obtenu en prolongeant l'action des effluves jusqu'à la rétrogradation, et l'acide nitrique en électrisant un mélange gazeux dont la dessiccation n'est pas absolue.

(2) Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'eau glacée, le gaz résiduel a une composition qui répond à l'absorption de l'acide nitrique, quel que soit le composé oxygéné de l'azote formé par les effluves : acide perazotique, acide nitrique ou acide hypoazotique dans des cas particuliers.

reconnaître le moment où la contraction maximum est obtenue. Le robinet R permet d'extraire les gaz destinés à l'analyse.

Fig. 3.



Les données expérimentales prouvent que l'acide suroxygéné de l'azote ne peut avoir un équivalent en volume notablement différent de 4.

Composition du mélange gazeux.		Az=2^{vol}; O=6^{vol},39		Az=2^{vol}; O=4^{vol},68		Az=2^{vol}; O=3^{vol}
Volume initial.....		15,48	15,46	15,46	15,46	15,46
Double du volume de l'azote combiné.....		2,388	2,642	2,221	2,256	1,919
Contraction imputable à l'ozone dans l'hypothèse de la formation de.....	AzO^6	0,628	0,627	0,597	0,602	0,469
	AzO^7	0,031	0,000	0,042	0,038	0,000
Proportion de l'ozone en poids pour 100.....	AzO^6	26,6	26,6	27,0	27,1	24,2
	AzO^7	1,5	0,0	2,0	1,9	0,0

La mesure des volumes et celle des pressions se font assez exactement, avec le dispositif employé, pour qu'on ait pu constater que l'équivalent de l'acide hypoazotique obtenu après la rétrogradation ne

répond pas à 4^{vol} de vapeur, et qu'on ait pu en déduire une densité peu différente de celle qu'on attribue à cette vapeur à la température de l'expérience. Mais la difficulté de doser l'ozone qui existe dans le mélange gazeux avant la rétrogradation ne permet pas de calculer avec précision la densité de vapeur de l'acide perazotique.

Les teneurs en ozone inscrites dans le tableau sont calculées en admettant que l'équivalent en volume de l'acide perazotique est rigoureusement double du volume de l'azote contenu dans cet acide. La comparaison entre les résultats de ce calcul et les teneurs réelles fournit des indications précieuses sur la composition du nouvel acide.

La formule $AzO^7 = 4^{vol}$ entraîne une teneur en ozone nulle ou de 2 pour 100 au plus : elle est inadmissible, car nous nous sommes assurés, par une détermination directe faite avant la rétrogradation, que la teneur en ozone n'est pas inférieure à 12 pour 100. L'acide perazotique contient donc pour $1^{éq}$ d'azote moins de $7^{éq}$ d'oxygène.

La formule $AzO^6 = 4^{vol}$ conduit à une teneur en ozone de 24 à 27 pour 100, notablement plus élevée que celle qu'on observe à la même température dans l'oxygène pur ou mélangé à l'azote. En admettant, comme nous l'avons supposé, que l'acide perazotique a déjà sa densité théorique à la température peu élevée de nos expériences, la contraction attribuée à la formation de cet acide est certainement un peu trop faible, et par conséquent la teneur en ozone déduite est un maximum. Cette valeur n'est cependant pas incompatible avec les résultats des expériences dans lesquelles l'ozone a été préparé en présence de gaz étrangers, comme l'hydrogène, le fluorure de silicium ou l'acide carbonique. D'ailleurs, c'est sur la détermination de l'ozone que s'accumulent toutes les erreurs des observations successives et, malgré cela, les résultats de la méthode physique, basée sur la mesure de la contraction due à la formation de l'acide AzO^6 et à celle de l'ozone, s'accordent avec ceux déduits de l'analyse par l'acide sulfurique.

Les méthodes indirectes que nous avons exposées conduisent l'une et l'autre à la formule AzO^6. Comme contrôle de la composition, que nous attribuons à l'acide suroxygéné de l'azote, nous ferons connaître, à la fin de ce Mémoire, les résultats de l'analyse d'un produit cristallisé et volatil dans le vide qui contient les éléments de l'acide perazotique et ceux de l'acide perchlorique anhydre.

V. — L'acide perazotique ou l'acide hypoazotique peuvent être produits par la même effluve, à des températures différentes; formation de l'acide azotique et des nitrates dans l'atmosphère.

Il nous reste à faire connaître les expériences que nous avons entreprises pour déterminer le rôle que l'on peut attribuer à l'acide perazotique dans la formation de l'acide azotique et des nitrates dans l'atmosphère. Schönbein a publié de nombreuses réactions, corrélatives des combustions lentes, qui l'ont convaincu que les oxydations effectuées à une basse température jouent un rôle important dans la nitrification; les réactions signalées par cet illustre chimiste sont très complexes, et l'on sait que les interprétations qui en ont été données par ses commentateurs n'ont pas apporté tous les éclaircissements désirables, car les réactions intermédiaires, qui expliquent tous les phénomènes observés, n'ont été découvertes que récemment par M. Berthelot. Schönbein avait, d'une façon positive, attribué à la combinaison de l'azote avec l'ozone la formation des nitrates. M. Berthelot a établi que cette explication était inadmissible, puisque ces deux corps ne peuvent se combiner directement.

La nitrification par production directe d'acide hypoazotique exige d'autre part de très fortes tensions électriques, et qui ne sont guère réalisées que dans les orages.

Nous avons constaté que les effluves électriques, assez intenses pour faire beaucoup d'ozone en peu de temps, et qui cependant n'atteignent pas les tensions nécessaires à la formation de l'acide hypoazotique dans un mélange d'oxygène et d'azote, jouissent de la propriété de former aux dépens de ce mélange des quantités notables d'acide perazotique.

Il nous a paru intéressant de rechercher quelle variation subissait la production de ce composé quand on faisait décroître la tension électrique depuis la tension limite qui cesse de donner ce corps, pour produire l'acide hypoazotique, jusqu'aux tensions les plus faibles qui soient capables de transformer l'oxygène en ozone.

On sait, par les expériences de M. Berthelot, que la production de l'ozone décroît plus vite que la longueur de l'étincelle qui règle l'inten-

sité de l'influence (1). Nous devions donc nous demander si, avec des décharges très faibles, il serait encore possible de constater par le spectroscope la présence dans l'ozone d'un composé oxygéné de l'azote.

Nous avons soumis dans un tube à effluves, à surfaces concentriques distantes de $0^m,002$, un mélange d'oxygène et d'azote à l'action des faibles décharges électriques d'une bobine de Ruhmkorff de $0^m,06$ de longueur, donnant une étincelle de $0^m,004$ au plus. L'ozone formé est si dilué, que ses bandes d'absorption ne sont pas visibles avec une colonne gazeuse de 2^m. Cependant, on soupçonne la plus intense des bandes du spectre du composé oxygéné. Nous avons contrôlé ce résultat par un artifice qui consiste à chauffer le courant gazeux avec une lampe à alcool : les bandes de l'acide hypoazotique, provenant de la décomposition que l'on détermine par cette élévation de température, apparaissent dans le vert et le bleu, ne laissant ainsi aucun doute sur la formation d'un composé oxygéné de l'azote, malgré la faible tension électrique employée.

Les causes qui amènent un ralentissement très grand dans la production de l'ozone ne suppriment donc pas d'une façon absolue la formation de l'acide nouveau.

Nous avons alors augmenté progressivement la tension électrique et constaté que la proportion du composé oxygéné de l'azote croît assez régulièrement. La bobine de Ruhmkorff de petit modèle a été remplacée par une plus forte, et nous avons cessé nos essais, dans la crainte de briser notre appareil, alors que la machine pouvait donner une étincelle de $0^m,07$, sans avoir pu réussir à former de l'acide hypoazotique. Nous avions prévu ce fait, puisque M. Berthelot a démontré que la production d'acide hypoazotique nécessite l'emploi des tensions les plus fortes qu'on puisse réaliser avec les appareils de Ruhmkorff.

La formation de l'acide perazotique semble donc suivre une marche analogue à celle de la production de l'ozone. L'analogie semble complète si l'on admet que l'acide hypoazotique obtenu à partir d'une certaine tension est un produit de réaction secondaire : l'étincelle forme moins d'ozone que l'effluve, parce qu'elle porte les gaz à une température où l'ozone est partiellement détruit; une très forte effluve ou une

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 448.

étincelle forme l'acide perazotique, mais porte en même temps ce gaz à une température où sa décomposition en acide hypoazotique est rapide.

Nous avons cherché, pour vérifier ces idées, à rendre manifeste le rôle de la chaleur dans la production de l'acide hypoazotique par les effluves électriques. Il était utile, pour cela, de connaître bien exactement les conditions de la décomposition du nouvel acide sous l'influence de la chaleur seule.

Nous avons constaté que l'acide perazotique se décompose à toutes les températures, mais qu'à 130° la décomposition est complète en quelques instants; les produits de la décomposition sont, dans ces conditions, de l'acide hypoazotique et de l'oxygène.

La production simultanée d'ozone et d'acide perazotique par l'effluve permet d'affirmer que les gaz n'ont pas été portés par le passage de l'électricité à une température voisine de celle-là. Au contraire, la production d'acide hypoazotique permet de conclure que cette température a été dépassée.

La réponse ne paraît pas douteuse après des expériences nombreuses, dans lesquelles nous avons cherché avec succès à faire acquérir aux effluves, qui fournissaient l'acide perazotique, la propriété de donner de l'acide hypoazotique, en élevant artificiellement la température du gaz soumis à l'influence électrique. Nous n'en citerons que deux : la tension électrique étant mesurée par une étincelle de $0^m,03$, il a fallu porter l'appareil tout entier à 80° pour voir succéder à la production de l'acide perazotique celle de l'acide hypoazotique; dans une autre, la tension étant mesurée par une étincelle de $0^m,07$, il a suffi d'une température de 65° pour déterminer cette décomposition.

En résumé, dans les limites très éloignées où nous avons opéré, on peut donc, à une tension électrique donnée, obtenir à des températures différentes l'acide perazotique ou l'acide hypoazotique.

La conséquence de ces faits, c'est que des effluves correspondant à des tensions trop faibles pour donner naissance à de l'acide hypoazotique peuvent fournir de l'acide nitrique, produit ultime de la décomposition de l'acide perazotique en présence de la vapeur d'eau.

Mais, pour pouvoir admettre que ces effluves, si elles se produisent dans l'atmosphère, déterminent la nitrification, il faut que la vapeur

d'eau ne s'oppose pas à la formation du composé oxygéné de l'azote; or nous avons constaté que les bandes caractéristiques de ce corps ne se trouvent plus dans l'ozone préparé avec l'air incomplètement desséché. Mais alors, quand on fait passer à la température ordinaire plusieurs litres d'air dans l'appareil à effluves, les parois de l'espace annulaire sont recouvertes d'un léger enduit acide qui fume fortement dans l'air humide. Ici encore on forme donc un acide qui possède une tension de vapeur très sensible.

Si l'on opère dans des conditions différentes, avec de l'air saturé d'humidité et surtout dans un courant de vapeur d'eau, de façon à laver constamment l'appareil à effluves maintenu environ à 100°, on recueille de notables quantités d'acide nitrique. Nous avons pu, en faisant passer lentement 3^{lit} d'air avec de la vapeur d'eau, recueillir $0^{gr},054$ d'acide nitrique.

La production de l'acide nitrique est donc possible dans ces conditions variées, et dont quelques-unes sont identiques à celles qui doivent se rencontrer lors de la formation de l'acide azotique et des nitrates dans l'atmosphère.

VI. — Action des effluves électriques sur l'oxygène et l'azote en présence du chlore.

Un mélange d'oxygène et de chlore, tous deux chimiquement purs, traverse un appareil à effluves sans être modifié d'une façon apparente, tandis que le même mélange, auquel on ajoute des traces d'azote, laisse sur les parois de l'espace annulaire un léger dépôt blanchâtre.

La matière solide, d'un blanc laiteux, produite dans ces conditions, augmente graduellement d'épaisseur et donne naissance, si l'expérience est prolongée plus de dix heures, à des arborisations analogues à celles que présentent les cristaux de glace, ou bien même à des druses de cristaux translucides teintés légèrement de jaune verdâtre. Ces modifications dans la forme du dépôt pendant la préparation prouvent que ce composé est volatil dans un courant de gaz, à la température à laquelle les parois de l'appareil sont portées par le passage de l'effluve.

Sa tension de vapeur est cependant presque nulle à 15°, ce qui

permet de faire le vide sur ce solide sans perte sensible. Mais, en établissant une différence notable entre les températures des parois des deux tubes concentriques de l'appareil à effluves, on peut faire passer le dépôt cristallin de la paroi interne à la paroi externe ou inversement.

Purifié et cristallisé, ce composé résiste à la température de 100°, mais il se décompose rapidement à 105° sans fondre, en donnant des vapeurs d'acide hypoazotique. La formation de cet acide prouve que cette combinaison nouvelle est azotée, et que, par suite, l'azote que nous avons employé dans sa préparation n'a pas uniquement servi à faire acquérir aux décharges électriques le mode particulier qui convient pour effectuer directement la combinaison du chlore avec l'oxygène. Ce produit attire rapidement l'humidité et fournit des gouttelettes liquides très acides. Les sels obtenus en saturant cet acide par la potasse ou la baryte se conduisent vis-à-vis des réactifs comme un mélange de nitrate et de perchlorate.

L'analyse par le cuivre chauffé au rouge a permis de s'assurer que les cristaux ne contenaient pour 1 éq d'azote que 1 éq de chlore, ainsi que le prouvent les résultats suivants :

Azote.....	9,01	Az.....	9,12
Chlore.....	22,71	Cl.....	22,80
Oxygène (par différence)....	68,28	O^{13}....	68,08
	100,00		100,00

Nous avons essayé de déterminer directement l'oxygène en analysant le mélange gazeux obtenu en décomposant dans le vide les cristaux par la chaleur seule. La potasse monohydratée, en agissant sur ce mélange (AzO^4, Cl et O), laisse un résidu qui correspond à un peu plus des $\frac{7}{13}$ de l'oxygène total : ce qui confirme le résultat déduit de l'analyse par le cuivre si l'on admet qu'il n'a pas pu se former de nitrate de potasse dans les conditions de l'expérience.

Ce composé $AzClO^{13}(AzO^6, ClO^7)$ n'est pas le seul qu'on puisse former par les effluves électriques avec ces éléments, mais c'est le plus facile à isoler et le plus stable.