

nombre d'années. Une série d'analyses entreprises par M. Regnault, dans ces dernières années, sur des échantillons d'air pris dans toutes les régions du globe, ont rendu cette dernière opinion très-probable.

**Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air.** — On conçoit que les propriétés de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent; l'action que l'air exerce sur un corps simple ou composé n'est autre que l'ensemble des actions de l'oxygène et de l'azote sur ce corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité, représentée par l'unité, sert de terme de comparaison pour la densité des autres gaz.

Un litre d'air sec, sous la pression de 0<sup>m</sup>,760 et à la température de 0°, pèse 1<sup>er</sup>,293187 (M. Regnault).

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible ou de ses éléments avec l'oxygène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxygène est absorbé, et l'azote ne subit aucune altération.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion, et l'arrêteraient bientôt, s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air, dont l'oxygène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là, la nécessité d'établir dans les foyers ce qu'on appelle un *tirage*, pour entretenir la combustion par un courant d'air continu.

On sait que le bois brûle mal lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter la vivacité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur: ainsi un barreau de fer, chauffé au rouge vif et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant de brillantes étincelles.

C'est sur ce principe qu'est fondée la construction des soufflets ordinaires, et celle des machines soufflantes employées dans les usines.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison des différents corps avec l'oxygène, on conçoit qu'elle doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi on éteint du charbon en le recouvrant d'une cloche, ou en l'enfermant dans un étouffoir.

L'état de division des corps exerce une grande influence sur leur combustibilité; le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent en général qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés

à l'air dans un grand état de division. Les corps qui présentent ce phénomène sont appelés corps *pyrophoriques*; leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps allumé ne persiste que parce que la chaleur développée par la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température convenable pour les faire brûler elles-mêmes. Au contraire, la combustion s'arrête lorsque le corps allumé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ainsi, un morceau de fer porté au rouge brûle dans l'oxygène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un jet d'air trop rapide, dirigé sur une bougie, éteint la flamme en abaissant sa température. Un morceau de braise s'éteint rapidement lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très-serrées, introduite dans une flamme, la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser. Ce principe a fourni à Davy l'idée ingénieuse de la *lampe de sûreté*.

Cet instrument se compose d'une lampe à huile A entourée d'une toile métallique BDE. Lorsqu'on porte cette lampe dans un mélange explosible, il se produit une détonation dans l'intérieur; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (fig. 30).

L'ouvrier mineur, qui travaille dans les houillères et se trouve souvent dans des mélanges détonants, est à l'abri de tout danger en se servant de la lampe de Davy. Un fil de platine très-fin, placé dans l'intérieur de la lampe, devient lumineux dans le mélange détonant qui s'introduit dans la lampe après la détonation, et permet à l'ouvrier de se diriger dans l'obscurité.

L'appareil de Davy présentait le grave inconvénient de donner peu de lumière; on emploie aujourd'hui la lampe de M. Combes, qui n'a pas ce défaut, tout en conservant les avantages de la lampe primitive.

Dans ce nouveau système de lampe, la mèche est entourée

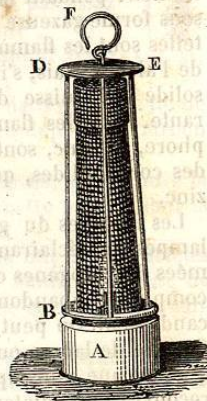


Fig. 30.



d'un cylindre de cristal épais surmonté d'une cheminée en cuivre destinée à activer le tirage et entourée d'une toile métallique à petites mailles. A la partie inférieure se trouvent deux ouvertures munies de toiles métalliques qui permettent à l'air de pénétrer dans la lampe. Enfin une spirale de platine est ordinairement suspendue au-dessus de la mèche, et se trouve portée au rouge par la flamme.

*Une flamme est toujours un gaz ou une vapeur en combustion.* Le pouvoir éclairant d'une flamme varie avec les produits qui se forment pendant la combustion. Lorsque ces produits restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci est peu éclairante ; telles sont les flammes de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'alcool. Mais, s'il se sépare pendant la combustion un corps solide qui puisse devenir incandescent, la flamme est éclairante. Ainsi les flammes produites par la combustion du phosphore, du zinc, sont très-brillantes, parce qu'elles contiennent des corps solides, qui sont l'acide phosphorique et l'oxyde de zinc.

Les flammes du gaz de l'éclairage, celles des bougies, des lampes sont éclairantes, parce qu'elles sont principalement formées d'hydrogènes carbonés, qui éprouvent une combustion incomplète et abandonnent du charbon très-divisé qui devient incandescent. On peut constater la présence du charbon dans une flamme de lampe ou de bougie en y plaçant une lame métallique, ou une soucoupe de porcelaine, qui, en la refroidissant, se recouvre immédiatement de noir de fumée.

La présence de l'hydrogène rend la flamme plus éclairante. Ce gaz, en brûlant, produit en effet beaucoup de chaleur et amène au rouge blanc les molécules de charbon qui donnent de l'éclat à la flamme.

On peut augmenter considérablement la lumière produite par une flamme, en y plaçant des corps solides, tels que des fils de platine ou d'amiante. Des fragments de chaux vive donnent à la flamme d'un mélange détonant un éclat que les yeux ont de la peine à supporter.

La quantité d'air qui arrive à la flamme influe sur son pouvoir éclairant. Si l'air arrive en excès, il nuit à la flamme en la refroidissant ; s'il arrive en petite quantité, la combustion est incomplète et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée. Le courant d'air qui alimente une lampe est ordinairement produit par une cheminée dont on fait varier la longueur et la position d'après l'aspect que présente la flamme.

La température d'une flamme est indépendante de son pou-

voir éclairant : ainsi la flamme de l'hydrogène, qui est à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties ; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

*Constitution de la flamme.* — La flamme présente quatre parties distinctes (fig. 31) :

1° La base, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour qu'elle puisse brûler avec facilité ;

2° Un cône intérieur obscur, formé de vapeur combustible, qui ne brûle pas, faute d'oxygène ;

3° Une enveloppe conique très-éclatante : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante ;

4° Une enveloppe conique très-peu lumineuse, qui entoure la flamme : la combustion est complète dans cette partie, dont la température est très-élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est fondée l'analyse au chalumeau. La partie intérieure de la flamme est réductrice, tandis que la partie extérieure est oxydante.

On appelle *chalumeau* un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très-lentement par tout autre moyen.

Le chalumeau qu'on emploie le plus souvent se compose de trois pièces principales de laiton, qui s'assemblent à frottement : la première est un tube conique muni d'une embouchure d'ivoire ; la seconde est une chambre destinée à recevoir l'humidité entraînée par l'air insufflé ; la troisième est un tube qui porte à frottement un petit bec de platine percé d'un trou capillaire. Le jet pointu que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (fig. 32). On expose à ce dard, dont la température est très-élevée, les substances à examiner soit seules, soit mélangées à des flux.

On emploie quelquefois d'autres chalumeaux qui donnent des températures très-élevées, et servent à fondre les corps les plus réfractaires. Le plus simple de ces instruments se compose d'un jet d'hydrogène ou d'une flamme d'alcool et d'éther dont la combustion est entretenue par un courant d'oxygène. Le gazomètre de M. Mitscherlich est parti-



Fig. 31.



Fig. 32.



culièrement propre à ces sortes d'expériences. La température est plus élevée lorsqu'on soumet l'oxygène à une forte pression.

Le chalumeau à gaz qui produit le plus de chaleur est celui de Newmann. Cet instrument se compose d'une boîte métallique à laquelle est adaptée une pompe foulante, qui introduit et comprime dans la boîte un mélange détonant formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. La boîte porte un ajutage à robinet terminé par un tube de verre capillaire ; on met le feu au mélange qui sort par l'extrémité de ce tube. Pour empêcher la combustion de se propager dans l'intérieur de la boîte, ce qui occasionnerait une explosion violente, on fait précéder l'ajutage par où sort le gaz d'un tube rempli d'un grand nombre de rondelles de toile métallique très-fine. Ces précautions n'empêchent pas que le chalumeau de Newmann ne soit d'un usage très-dangereux.

Il est mieux de ne faire le mélange gazeux que très-près de l'orifice où il doit brûler. A cet effet on fait arriver séparément les deux gaz à l'entrée du tube rempli de toiles métalliques, en se servant de deux gazomètres disposés de manière à donner l'un 2 volumes d'hydrogène, l'autre 1 volume d'oxygène, dans le même temps.

*Analyse spectrale.* — L'analyse spectrale découverte par MM. Kirchhoff et Bunsen, consiste à examiner au moyen d'une lunette les rayons de la flamme colorée passant à travers une fente étroite et se réfractant dans un prisme. On obtient alors pour chaque métal colorant la flamme un spectre particulier, offrant tantôt un grand nombre de lignes brillantes colorées, comme avec la baryte, tantôt deux lignes seulement séparées l'une de l'autre, comme avec la lithine, tantôt une seule ligne comme la soude, qui offre une raie unique, nette, jaune. Ces spectres sont caractérisés de deux manières : d'abord, parce que les lignes spectrales ont chacune une couleur déterminée, ensuite parce qu'elles occupent une place fixe. Cette dernière circonstance permet, dans les observations spectrales d'un mélange de métaux capables de colorer la flamme, de reconnaître chacun d'eux sans difficulté ; ainsi, une flamme dans laquelle on place un mélange de sel de potasse, de soude et de lithine, donne avec la plus grande netteté les spectres de chacun de ces métaux.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont fait construire deux appareils pour l'observation des spectres ; ces appareils sont disposés pour mesurer les positions relatives des lignes spectrales. Tous deux reposent sur le même principe ; le plus grand et le plus parfait est décrit et figuré dans les *Annales de Poggendorff*, CXIII, 374

(*Annales de physique et de chimie*, t. LXVIII, 3<sup>e</sup> série, traduction de M. Grandeau).

### COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, forme une série complète de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples et celle de Gay-Lussac sur les volumes ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 175 p., ou un équivalent, on trouve que les quantités en poids d'oxygène qui se combinent à 175 d'azote sont représentées par les nombres 100, 200, 300, 400 et 500. De là les formules suivantes :

Protoxyde d'azote.....	AzO = 175 + 100
Bi-oxyde d'azote.....	AzO <sup>2</sup> = 175 + 200
Acide azoteux.....	AzO <sup>3</sup> = 175 + 300
Acide hypo-azotique.....	AzO <sup>4</sup> = 175 + 400
Acide azotique.....	AzO <sup>5</sup> = 175 + 500

En comparant les volumes d'azote et d'oxygène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très-simples.

En effet, le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes. Le bi-oxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, réunis sans condensation, et l'acide hypo-azotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés avec 4 volumes d'oxygène, formant 4 volumes d'acide.

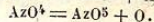
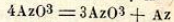
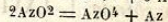
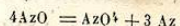
On a ainsi :

2 vol. d'azote + 1 vol. d'oxygène	=	2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 — — + 2 — —	=	4 vol. de bi-oxyde ;
2 — — + 4 — —	=	4 vol. d'acide hypo-azotique.

Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène ; le mode de condensation de ce composé n'est pas encore connu. Il en est de même pour l'acide azotique.

Tous ces composés sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypo-azotique, qui ne se décompose qu'au rouge vif en oxygène et azote ; aussi trouve-t-on toujours ce corps dans les produits de décomposition des composés oxygénés de l'azote sous l'influence de la chaleur. Les formules suivantes nous montrent ce qui se passe alors pour chaque corps en particulier.



ACIDE AZOTIQUE ( $\text{AzO}^5 = 675$  ou  $54$ ).

On donne souvent à l'acide azotique le nom d'*acide nitrique*, ou celui d'*eau forte*.

Cet acide, dont on attribue la découverte à Raymond Lulle, mort en 1235, a été étudié par Cavendish, Gay-Lussac, etc.

On obtient l'acide azotique anhydre en décomposant par un courant de chlore sec de l'azotate d'argent porté à la température de  $60$  à  $70^\circ$  et complètement privé d'eau. Le gaz doit passer très-lentement.

**Propriétés.** — L'acide azotique anhydre est un corps blanc, cristallisé sous des formes dérivées d'un prisme droit à base rhomboïdale ; il fond à  $30^\circ$  et bout à  $45^\circ$  environ ; il se décompose à une température voisine de son point d'ébullition, ou même spontanément, en acide hypo-azotique et en oxygène. Il attaque fortement le caoutchouc et les autres matières organiques (M. Deville).

L'acide hydraté, aussi concentré que possible, retient  $14,5$  pour  $100$  d'eau ; dans cet état de concentration, il a pour formule  $\text{AzO}^5, \text{HO}$ .

L'acide azotique hydraté est liquide, incolore, fumant à l'air, très-corrosif ; on le considère comme un violent poison.

Il agit sur tous les corps organiques et les détruit rapidement.

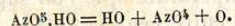
Une petite quantité d'acide azotique appliquée sur la peau la désorganise et la teint en jaune. L'acide azotique produit une coloration semblable lorsqu'il agit sur la plupart des matières organiques. Cette propriété est utilisée dans l'industrie pour teindre en jaune les plumes, la soie, etc. : elle sert à reconnaître dans l'analyse de petites quantités d'acide azotique.

L'acide azotique agit sur la teinture de tournesol comme un acide énergique et la rougit fortement ; il détruit toutes les matières colorantes, même l'indigo. On se sert ordinairement de la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur. L'indigo, qui résiste à l'action de tous les acides, même à celle de l'acide sulfurique concentré, est immédiatement détruit et coloré en brun jaune, sous l'influence d'une faible proportion d'acide azotique.

La densité de l'acide azotique a été déterminée par Gay-Lussac : à  $18^\circ$ , elle a été trouvée de  $1,510$ . L'acide azotique bout à  $86^\circ$  et se solidifie en une masse butyreuse à  $-50^\circ$ .

L'acide azotique peut se décomposer, dans un grand nombre de cas, en eau, en azote et en oxygène, ou bien en oxygène et en un composé moins oxygéné que l'acide azotique. On le considère comme un des oxydants les plus énergiques.

Des vapeurs d'acide azotique, que l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décomposent de la manière suivante :

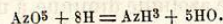


Sous l'influence d'une température blanche, l'acide azotique se transforme en oxygène et en azote (M. Mitscherlich).

La lumière peut, ainsi que la chaleur, déterminer la décomposition de l'acide azotique ; mais l'action s'arrête à un certain moment, parce qu'à mesure que l'acide se décompose, il s'affaiblit, et l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

L'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, agit sur l'acide azotique et le décompose même avec détonation ; il se produit dans ce cas de l'eau et de l'azote :  $\text{AzO}^5, \text{HO} + \text{H}^5 = 6\text{HO} + \text{Az}$ .

Mais l'hydrogène naissant exerce sur cet acide une action plus remarquable ; il le décompose à la température ordinaire, en donnant de l'eau et de l'ammoniaque.



C'est ce qui se produit quand on verse un peu d'acide azotique dans un flacon où l'on prépare de l'hydrogène : on voit le dégagement de ce gaz se ralentir au point de cesser, et au bout de quelque temps le dégagement recommence.

L'hydrogène à l'état naissant s'est combiné avec l'oxygène de l'acide azotique pour former de l'eau, et en même temps avec son azote pour former de l'ammoniaque qui s'est combinée à l'acide sulfurique de l'appareil à hydrogène.

Le charbon peut aussi décomposer très-facilement l'acide azotique : il se forme de l'acide carbonique et du deutoxyde d'azote ou de l'acide hypo-azotique.

Le phosphore, l'arsenic, le soufre et l'iode décomposent l'acide azotique sous l'influence de la chaleur, s'oxydent et se transforment en acides phosphorique, arsénique, sulfurique et iodique ; mais le chlore, le brome et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique.

On décompose l'acide azotique lorsqu'on lui enlève son équivalent d'eau : ainsi, 1 partie d'acide azotique distillée avec 5 parties d'acide sulfurique concentré, dont l'affinité pour l'eau est très-grande, produit de l'acide hypo-azotique et de l'oxygène.



Toutefois cette décomposition est lente. Une portion considérable de l'acide passe à la distillation sans avoir subi d'altération. On emploie même quelquefois l'acide sulfurique pour concentrer l'acide azotique.

L'acide azotique hydraté,  $AzO^5,HO$ , paraît avoir une certaine affinité pour l'eau ; lorsqu'on le mêle avec ce liquide, on observe une élévation de température que l'on suppose être produite par une combinaison entre l'eau et l'acide.

L'acide azotique très-concentré entre en ébullition à la température de  $86^\circ$  ; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypo-azotique et en oxygène, et devient plus aqueux.

A mesure que l'acide se décompose, son point d'ébullition s'élève, et se fixe, au bout d'un certain temps, à  $123^\circ$ .

L'acide qui entre en ébullition à  $123^\circ$  a pour composition  $AzO^5,4HO$  ; il est considéré comme l'hydrate le plus stable ; lorsqu'on distille de l'acide azotique très-aqueux, contenant plus de 4 équivalents d'eau, l'excès d'eau se dégage, et bientôt l'acide est ramené à l'état de  $AzO^5,4HO$  distillant à  $123^\circ$ .

On voit donc que l'acide très-concentré s'étend par la distillation, et que l'acide très-étendu se concentre par l'action de la chaleur.

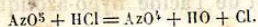
La densité de l'acide azotique diminue à mesure qu'on l'étend d'eau ; ce fait est indiqué dans la table suivante, que l'on doit à M. Thenard :

Densité.	Acide réel pour 100 p.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,9

**Action de l'acide azotique sur les hydracides. — Eau régale.** — On peut dire d'une manière générale que l'acide azotique, en agissant sur les hydracides, tend toujours à former de l'eau, à isoler le radical de l'hydracide et à se changer en acide hypo-azotique.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, nommé *eau régale*, sert à dissoudre les métaux et principalement l'or et le platine.

L'eau régale s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide azotique avec 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique. Ces deux acides, par leur action réciproque, dégagent du chlore :



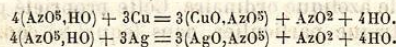
L'eau régale peut donc produire tous les phénomènes d'oxydation ou de chloruration qui sont dus au chlore ou aux mélanges capables de dégager du chlore.

Elle dissout les métaux inattaquables par les acides simples. Gay-Lussac a obtenu les deux composés  $AzO^5Cl$ ,  $AzO^3Cl^2$  en condensant les produits de la décomposition par la chaleur d'une eau régale formée par 1 volume d'acide azotique et 3 volumes d'acide chlorhydrique. On peut obtenir ces mêmes composés en faisant arriver du chlore et du bi-oxyde d'azote dans un récipient refroidi.

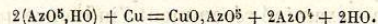
**Action de l'acide azotique sur les métaux.** — L'acide azotique dissout presque tous les métaux, les oxyde et les transforme en azotates.

Tous les azotates étant solubles, on comprend que l'acide azotique soit généralement employé pour *attaquer* les métaux.

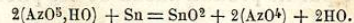
Nous représenterons ici par des formules l'action de l'acide azotique sur quelques métaux.



Les formules précédentes démontrent que le cuivre et l'argent sont transformés par l'acide azotique en azotates, et qu'il se dégage dans cette réaction du deutoxyde d'azote. Toutefois le deutoxyde d'azote qui se produit n'est pur que si l'acide azotique a été préalablement étendu d'eau. En effet, lorsqu'on emploie de l'acide concentré, le deutoxyde d'azote est toujours accompagné de vapeurs rutilantes dues à la production d'acide hypo-azotique, comme l'indique la formule suivante :

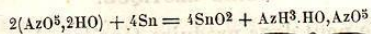


La réaction de l'acide azotique sur l'étain ne produit pas d'azotate métallique comme dans les exemples précédents, mais un corps blanc insoluble dans l'acide azotique, qui est l'acide métastannique :



On observe, en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'étain, la production d'une certaine quantité d'ammoniaque, qui reste unie à l'acide azotique. Dans ce cas, l'eau elle-même concourt à l'oxydation de l'étain, et son hydrogène se combine, à l'état naissant, avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque :





Azotate  
d'ammoniaque.

L'eau exerce dans l'action de l'acide azotique sur les métaux une influence qui est l'inverse de celle qu'on aurait pu supposer.

On a vu que l'acide azotique monohydraté  $\text{AzO}^5, \text{HO}$  se décompose par la distillation, et se transforme en  $\text{AzO}^5, 4\text{HO}$ . Ce dernier acide paraît donc être plus stable que l'acide monohydraté.

On pourrait croire, d'après cela, que l'acide azotique monohydraté  $\text{AzO}^5, \text{HO}$  céderait plus facilement l'oxygène aux métaux que l'acide  $\text{AzO}^5, 4\text{HO}$ ; cependant le contraire a lieu.

Tandis que le fer, le cuivre, l'étain sont attaqués rapidement par l'acide  $\text{AzO}^5, 4\text{HO}$ , ces métaux se conservent sans altération dans l'acide monohydraté : le fer, par exemple, peut rester indéfiniment dans de l'acide azotique monohydraté sans présenter de traces d'oxydation. On dit alors que le fer est devenu *passif* : le fer passif n'est plus attaqué, même quand on le met en contact avec de l'acide azotique ordinaire. Cette propriété paraît tenir à un état électrique particulier, dans lequel se constitue le fer passif; cet état cesse aussitôt qu'on touche le fer avec un fil de cuivre, et le fer est attaqué comme à l'ordinaire.

La température peut exercer aussi de l'influence sur l'oxydation des métaux par l'acide azotique. On a reconnu, en effet, qu'un acide azotique refroidi à  $-16^\circ$  n'attaque le cuivre dans aucun cas.

L'acide azotique tient souvent en dissolution de l'acide azoteux  $\text{AzO}^3$  ou de l'acide hypo-azotique  $\text{AzO}^4$ ; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxydantes de l'acide azotique.

(\*) M. Millon a examiné récemment l'influence que l'acide azoteux exerce sur les propriétés de l'acide azotique.

D'après ce chimiste, l'acide azotique, pour peu qu'il contienne des traces d'acide azoteux, acquiert la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures; il colore en brun les sels de fer au minimum, et en vert le cyanoferrure de potassium; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxydation.

Gay-Lussac a prouvé que lorsqu'on met un métal, du cuivre, par exemple, en contact avec un acide azotique très étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux, la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux qui se trouve dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action sur le métal.

(\*) **Analyse.** — On peut déterminer les quantités d'azote et d'oxygène qui constituent l'acide azotique, en faisant passer, comme l'a indiqué Cavendish, une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxygène et d'azote en présence de la potasse; le mélange gazeux est introduit dans un tube représenté dans la figure 34.

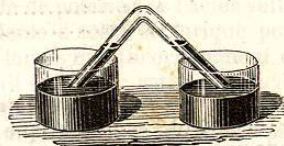


Fig. 33.

Il se forme de l'azotate de potasse, et l'on constate, en faisant l'analyse du résidu, que les deux gaz se sont combinés dans la proportion de 2 volumes d'azote contre 5 d'oxygène.

Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du deutoxyde d'azote, et en recherchant la quantité d'oxygène qu'absorbe le deutoxyde d'azote pour se transformer en présence de l'eau en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de deutoxyde d'azote absorbent 3 volumes d'oxygène pour se changer en acide azotique. Comme 4 volumes de deutoxyde d'azote contiennent 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, l'acide azotique doit nécessairement être formé de 2 volumes d'azote ou 1 équivalent, et de 5 volumes d'oxygène ou 5 équivalents.

On peut encore déterminer la composition de l'acide azotique et apprécier la quantité d'eau qu'il contient, en le combinant avec une base anhydre, comme l'oxyde de plomb, qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et en soumettant ensuite à l'analyse l'azotate de plomb formé. L'augmentation de poids de l'oxyde donne le poids de l'acide anhydre, l'eau est dosée par différence.

La quantité d'acide azotique qui sature 1 équivalent de base, par exemple 588,93 de potasse, est égale à 675 : elle se compose de 5 équivalents d'oxygène = 300 et de 1 équivalent d'azote = 175. La formule de l'acide azotique anhydre est donc  $\text{AzO}^5$ .

On déduit encore exactement la composition de l'acide azotique des expériences suivantes de M. Marignac. On dissout 108 parties d'argent pur dans un excès d'acide azotique également pur, on évapore à siccité et l'on obtient 170 parties d'azotate d'argent parfaitement sec.

Or, on sait depuis les recherches de Berzélius sur la composition des sels, que dans les azotates neutres, comme l'azotate d'argent, il y a 5 fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. On sait, de plus, que 108 parties d'argent s'unissent à 8 d'oxygène pour former 116 parties d'oxyde d'argent; par consé-



quent, ces 170 parties d'azotate d'argent contiennent 116 d'oxyde, 40 d'oxygène dans l'acide, et partant 14 d'azote. On en tire facilement la composition en centièmes.

Azote.....	25,92
Oxygène.....	74,08
	100,00

### Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires.

— On obtient l'acide azotique dans les laboratoires en chauffant, dans une cornue de verre *a*, communiquant avec un ballon *b*, 6 parties de nitre et 4 parties d'acide sulfurique du commerce

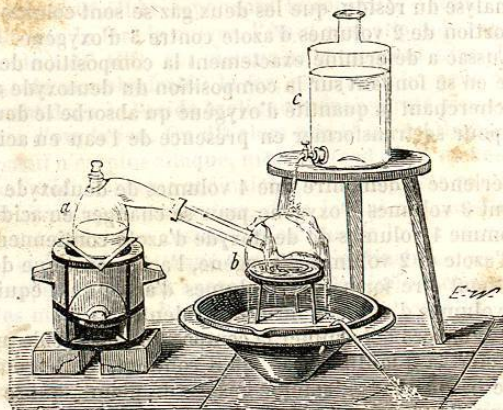
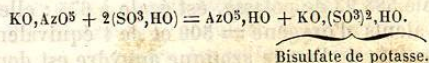


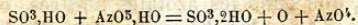
Fig. 34.

(fig. 34). Un réservoir *c* rempli d'eau refroidit constamment le ballon. Voici la formule qui représente cette réaction :



On observe dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique plusieurs phénomènes intéressants.

Au commencement de la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose :

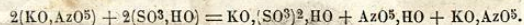


Bientôt les vapeurs rutilantes cessent complètement de se ma-

nifester pour reparaitre à la fin de l'opération, parce qu'à ce moment l'acide sulfurique redevient prédominant, et que la température du mélange s'élève beaucoup.

Dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on doit prendre 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'azotate de potasse, tandis que théoriquement un équivalent d'acide sulfurique serait suffisant ; cet excès d'acide est utile, parce que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse en réagissant sur l'azotate de potasse : le prix de l'acide sulfurique est d'ailleurs beaucoup moins élevé que celui de l'azotate de potasse ; il vaut mieux en conséquence l'employer en excès que de laisser une partie de l'azotate non décomposée.

Si l'on eût opéré sur un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent d'azotate de potasse, on n'aurait déplacé que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :



Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le second équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

**Préparation de l'acide azotique en grand.** — Le procédé qui sert à préparer en grand l'acide azotique est le même que celui des laboratoires ; seulement on remplace souvent l'azotate de potasse, dans la préparation industrielle de l'acide azotique, par l'azotate de soude, qui est d'un prix moins élevé et qui donne par sa décomposition une plus grande quantité d'acide azotique, puisque l'équivalent de la soude, 387, étant plus léger que celui de la potasse, 589, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécute dans des cylindres de fonte *A*, d'une capacité qui leur permet de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (fig. 35).

Ce sel est mélangé avec 80 p. 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Baumé.

Le cylindre communique par des tuyaux de grès ou de verre avec 12 ou 15 tourilles à trois tubulures *D*, contenant un peu d'eau ; les premières tourilles sont souvent placées dans des cuves, et refroidies par de l'eau.

L'application de la chaleur doit être graduelle ; et vers la fin de l'opération, le cylindre est chauffé jusqu'au rouge.

L'acide qui se condense dans les tourilles est coloré en jaune



orangé; il tient en dissolution un peu d'acide sulfurique entrainé, et de plus du chlore et de l'acide hypo-azotique.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au commerce, on le fait bouillir pendant quelque temps dans des vases de verre ou de grès.

Pendant cette ébullition, il s'échappe avec le chlore et l'acide hypo-azotique un peu de vapeur d'acide azotique, que l'on peut

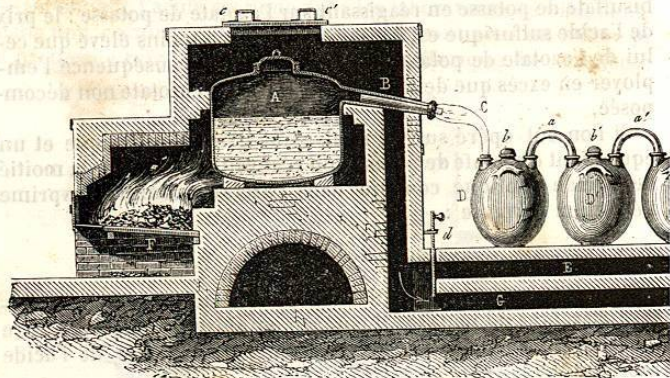


Fig. 35.

condenser en faisant passer ces vapeurs dans quelques tourilles tubulées, mises en communication entre elles et avec le vase où la rectification s'opère.

L'acide qui est livré au commerce marque ordinairement 36 ou 40° Baumé; lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide sulfurique, on l'emploie à 32°.

100 kilogrammes d'azotate de soude produisent environ 130 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kilogrammes de sulfate de soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre commun ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cylindres; aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs; on rend leur usure plus uniforme en les retournant de temps en temps. Pour conserver les cylindres, on emploie pour la décomposition de l'azotate de soude un acide sulfurique qui ne marque jamais moins de 60°: un acide plus faible les détruirait très-rapidement.

(\*) **Purification de l'acide azotique.** — L'acide azotique

du commerce contient ordinairement de l'acide sulfurique qui a été entraîné dans la distillation, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans les azotates, et des acides azoteux et hypo-azotique qui se produisent dans les circonstances indiquées précédemment.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de

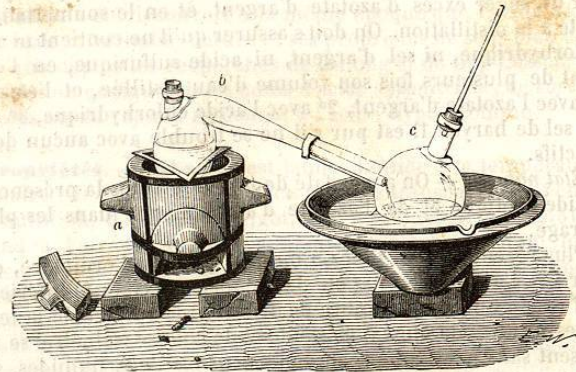


Fig. 36.

l'azotate de baryte, ou même simplement en distillant l'acide azotique (fig. 36).

L'acide chlorhydrique est précipité ordinairement par l'azotate d'argent.

Selon M. Barreswil, on obtient un acide azotique complètement débarrassé d'acide chlorhydrique, en distillant l'acide azotique du commerce, et mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation et qui entraîne tout l'acide chlorhydrique; les autres parties de l'acide distillé ne contiennent pas de traces d'acide chlorhydrique. L'acide azotique mêlé d'acide chlorhydrique, qui a passé en premier lieu à la distillation, est employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale.

Il existe différentes méthodes pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique.

Il suffit souvent de porter l'acide azotique à une température voisine de son point d'ébullition et d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

M. Millon a proposé, pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique, de distiller cet acide avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux.

On peut enfin purifier l'acide azotique nitreux en le distillant



avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique ; aussi se borne-t-on, en général, à purifier cet acide de l'acide chlorhydrique qu'il contient, en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et en le soumettant ensuite à la distillation. On doit s'assurer qu'il ne contient ni acide chlorhydrique, ni sel d'argent, ni acide sulfurique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de baryte. Il est pur s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

*État naturel.* — On a constaté depuis longtemps la présence de l'acide azotique et de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage.

Plus récemment M. Cloëz a montré qu'il y a d'ordinaire, dans l'air, de l'acide azotique ou des composés oxygénés inférieurs.

Il existe un grand nombre de nitrates à la surface de la terre.

Les nitrates de chaux, de soude et de potasse (salpêtre) se produisent sans cesse autour de nous dans les lieux humides, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque. La partie inférieure des murailles des maisons, les parois des caves, se recouvrent d'efflorescences de nitrates, et l'on exprime ce fait, d'une façon très-juste, par l'expression de *murs salpêtrés*.

**Usages de l'acide azotique.** — L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie et dans les laboratoires.

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique ; mélangé à l'acide chlorhydrique, il produit l'eau régale, qui peut dissoudre l'or, le platine, etc.

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique ; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier, dans les essais des monnaies, le décapage des métaux et des alliages ; il s'unit aux matières ligneuses, qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

L'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxydes, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme l'huile

d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphroïque, l'indigo en acide indigotique, etc.

(\*) ACIDE HYPO-AZOTIQUE.  $\text{AzO}^{\text{H}}$ .

Équiv. = 575 ou 46.

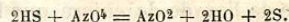
Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique ; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de Gay-Lussac.

On donne quelquefois les noms d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses* ou de *vapeurs rutilantes*, à l'acide hypo-azotique.

**Propriétés.** — Cet acide est jaune, liquide à la température ordinaire ; il cristallise à  $-9^{\circ}$  en prismes transparents, et entre en ébullition, d'après M. Péligot, à  $22^{\circ}$  ; sa densité est 1,451. Il répand à l'air des vapeurs rutilantes (c'est-à-dire d'un brun rouge), dont la tension est considérable. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jauné et la désorganise.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxydant énergique : il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas d'eau régale avec ces acides. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxyde d'azote et un dépôt de soufre :



L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique se combine avec l'acide sulfurique, et donne naissance à un composé cristallin (acide azoto-sulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

L'acide azotique d'une densité de 1,510 se colore en brun ;  
 — 1,410 — en jaune ;  
 — 1,320 — en vert bleuâtre ;  
 — 1,150 reste incolore.

En versant peu à peu de très-petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-