

combustion. Il en est de même du mélange de bioxyde d'azote et d'oxyde de carbone, et du mélange de bioxyde d'azote et de gaz des marais. Au contraire, le mélange de bioxyde d'azote avec le cyanogène, ou avec l'acétylène, ou avec le sulfure de carbone, s'enflamme au contact d'un corps en combustion. Cette différence tient à l'inégalité des températures développées par les corps combustibles, brûlant aux dépens du bioxyde d'azote (M. Berthelot).

Si dans une éprouvette à pied, pleine de bioxyde d'azote, on verse un peu de sulfure de carbone et qu'on agite, on obtient, en approchant de l'ouverture une bougie allumée, une grande flamme éblouissante.

124. Analyse. — Elle se fait comme celle du protoxyde :

Après avoir introduit dans une cloche courbe (fig. 91) 1 volume de bioxyde d'azote, on fait passer, à l'aide d'un fil de fer, un fragment de sulfure de baryum, et on chauffe; le résidu, mesuré après refroidissement, est égal à 1/2 volume.

Or si de la densité du bioxyde.	1,059
On retranche la demi-densité de l'azote.	0,486
Il reste la demi-densité de l'oxygène.	0,553

Donc, le bioxyde contient 1/2 vol. d'azote et 1/2 vol. d'oxygène, unis sans condensation.

125. Applications. — On utilise, dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique (246), la facile combinaison de l'oxygène avec le bioxyde d'azote. Ce gaz s'empare de l'oxygène pour former de l'acide hypoazotique qui, au contact de la vapeur d'eau, donne de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Ceux-ci sont désoxydés par l'acide sulfureux, de sorte que le bioxyde d'azote sert indirectement à transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux.

ACIDE AZOTEUX.

Équivalent $AzO^3 = 38$. Poids atomique $Az^2O^5 = 76$.

126. Mode de production des azotites. — Nous avons vu que des azotites prennent naissance quand on agite, avec une solution alcaline concentrée, du bioxyde d'azote dans lequel on fait arriver de l'oxygène. — L'oxydation de l'ammoniaque par l'ozone donne de l'azotite d'ammoniaque. — Les azotites prennent naissance dans la décomposition incomplète des azotates alcalins, comme l'azotate de potasse, sous l'influence d'une température modérée. L'azotite formé peut être séparé de l'azotate non décomposé par l'alcool, qui dissout l'azotite et laisse l'azotate. — On obtient l'azotite de baryte en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur du bioxyde de baryum légèrement chauffé (M. Debray); la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. On dissout la masse dans l'eau et on se débarrasse de la baryte en excès par un courant d'acide carbonique.

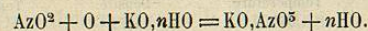
Modes de production de l'acide azoteux. L'acide azoteux n'a pas encore pu être isolé à l'état anhydre et pur. On l'obtient mêlé d'un peu d'acide hypoazotique par l'oxydation du bioxyde d'azote à l'aide d'une petite quantité d'oxygène (4 vol. de bioxyde pour 1 vol. d'oxygène) à -40° (M. Fritsche, 123).

On l'obtient encore par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide hypoazotique à basse température; mais on n'arrive pas à décomposer complètement l'acide hypoazotique, il s'établit un équilibre entre les réactions inverses (M. Peligot). On sépare l'acide azoteux, presque pur, en distillant à basse température et recueillant le produit dans un mélange réfrigérant.

On obtient encore de l'acide azoteux dans le dédoublement de l'acide hypoazotique en acide azoteux et acide azotique ($2AzO^4 = AzO^5 + AzO^3$) au contact de l'eau à 0° . On laisse tomber goutte à goutte l'acide hypoazotique froid dans de l'eau à 0° , il se produit de l'acide azoteux liquide bleu qui tombe au fond de l'eau; celle-ci dissout l'acide azotique formé et reste incolore.

Propriétés. — L'acide azoteux anhydre, toujours mêlé à une petite quantité d'acide hypoazotique, est un liquide bleu, très instable, bouillant vers 0° , une faible élévation de température le décompose en bioxyde d'azote et en acide hypoazotique $2AzO^3 = AzO^2 + AzO^4$. Il se dissout dans l'eau froide; cette dissolution est bleue quand elle est concentrée; elle se décompose par une faible élévation de température en dégageant du bioxyde d'azote et laissant de l'acide azotique étendu. Elle est incolore et très stable quand elle est étendue. Elle joue le rôle de corps oxydant vis-à-vis des composés avides d'oxygène, comme l'acide sulfureux et les sels de protoxyde de fer; elle oxyde l'iode de potassium en donnant de la potasse et de l'iode que l'on peut reconnaître en ce qu'il bleuit l'empois d'amidon. — Elle est, au contraire, réductrice, quand on la fait agir sur les corps qui cèdent facilement leur oxygène: ainsi, elle réduit les sels d'or et les sels de mercure en mettant le métal en liberté; elle réduit le permanganate de potasse; cette réaction sert pour reconnaître la présence de l'acide azoteux et pour le doser (Péan de Saint-Gilles).

127. Analyse. — 4 vol. de bioxyde d'azote, agités avec 1 vol. d'oxygène au contact d'une dissolution alcaline, sont complètement absorbés. Il se forme un azotite alcalin



Comme le bioxyde d'azote contient 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène, on en conclut que l'acide azoteux contient 2 vol. d'azote et 5 vol. d'oxygène.

ACIDE HYPOAZOTIQUE OU HYPOAZOTIDE.

Équivalent $AzO^4 = 46$. — 4 vol. Poids atomique $AzO^2 = 46$.

Ce gaz, appelé hypoazotide ou acide hypoazotique, prend naissance quand on soumet un mélange d'azote et d'oxygène secs à l'influence d'une série d'étincelles, mais l'action est limitée par la réaction inverse.

128. Préparation. — On prépare l'acide hypoazotique par la décomposition de l'azotate de plomb. Ce sel (50^{re}) doit être d'abord très finement pulvérisé, puis chauffé et remué sans cesse dans une capsule jusqu'à ce que l'eau, mécaniquement interposée entre les lamelles cristallines, ait été complètement chassée; on ne devra cesser de chauffer

que lorsque d'abondantes vapeurs rutilantes commenceront à se dégager. Le sel ainsi desséché est introduit dans une cornue en verre vert,

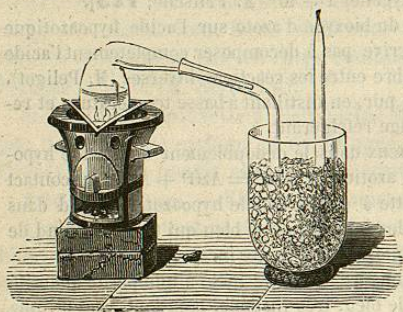


Fig. 95. — Préparation de l'acide hypoazotique.

peu fusible (fig. 95), dont le col s'engage dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant. Le sel se décompose en oxyde de plomb, qui reste dans la cornue, en acide hypoazotique (*hypoazotide*) qui se condense dans le tube en U, et en oxygène qui se dégage par ce tube :

$$\text{PbO}, \text{AzO}^5 = \text{PbO} + \text{AzO}^4 + \text{O}.$$

129. Propriétés physiques. — Recueilli, au moment de sa préparation,

dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant, l'acide hypoazotique se présente, en cristaux incolores quand il est parfaitement débarrassé de toute humidité (M. Péligot). Ces cristaux fondent à -9° ; mais une fois amené à l'état liquide, l'acide ne se solidifie plus qu'à -25° , par suite d'un phénomène de surfusion. C'est un liquide jaunâtre à 0° , jaune rougeâtre à 10° , rouge brun à 20° . Sa densité à l'état liquide est 1,451. Il bout à 22° , en donnant des vapeurs rutilantes dont la densité 1,59 correspond à 4 volumes. La densité de l'acide hypoazotique n'a cette valeur constante qu'à une température suffisamment éloignée de son point d'ébullition. En effet, H. Sainte-Claire Deville et L. Troost ont trouvé :

Densité.	Température.	Densité.	Température.
2,6	$26^\circ,7$	1,72	90°
2,08	$60^\circ,2$	1,58	154°

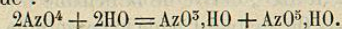
Aux températures plus basses, le coefficient de dilatation de la vapeur est d'abord supérieur à celui de l'air, il diminue progressivement et ne devient constant et égal à celui de l'air qu'à partir de 100° .

Une colonne d'acide hypoazotique, en vapeur, interposée entre une flamme et un spectroscope, donne un spectre présentant des raies noires très fines et très nombreuses, qui sont caractéristiques.

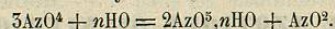
130. Propriétés chimiques. — L'acide hypoazotique est, de tous les composés de l'azote, celui qui résiste le mieux à l'action de la chaleur. Il ne se décompose qu'au rouge vif, en donnant de l'oxygène et de l'azote. Une série d'étincelles électriques le décompose partiellement en azote et oxygène. Cette décomposition est limitée par la réaction inverse.

Un mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique passant dans l'appareil à effluves se transforme en acide perazotique (M. Berthelot).

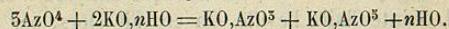
Si l'on verse goutte à goutte de l'eau à 0° dans de l'acide hypoazotique (hypoazotide) refroidi à 0° , celui-ci se dédouble en acide azoteux et en acide azotique :



Dans cette expérience on voit apparaître deux couches : l'inférieure, bleue, est formée d'acide azoteux mêlé d'une très petite quantité d'acide hypoazotique non décomposé ; la supérieure, à peine colorée en jaune, est de l'acide azotique contenant un peu d'acide hypoazotique en dissolution. Si l'on augmente la quantité d'eau sans avoir la précaution de maintenir l'eau et l'acide à 0° , la couche bleue disparaît ; il se forme de l'acide azotique et du bioxyde d'azote :

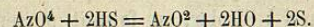


En présence des alcalis, l'acide hypoazotique se décompose de même en acide azoteux et acide azotique :



Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'acide hypoazotique sur de la baryte chauffée à 200° , la réaction se produit avec incandescence.

L'acide hypoazotique est un *oxydant énergique* ; il est réduit par l'acide sulfhydrique en donnant d'abord de l'eau, du bioxyde d'azote et du soufre :

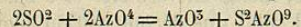


Si l'action se prolongeait en présence d'un excès d'acide sulfhydrique, le bioxyde d'azote serait réduit à son tour par l'excès d'acide sulfhydrique et donnerait du protoxyde d'azote.

L'hypoazotide oxyde les carbures d'hydrogène : avec l'essence de térébenthine l'attaque est très rapide ; avec les autres carbures non saturés elle se produit aussi, spontanément, avec plus ou moins de rapidité. Avec les carbures saturés (essence de pétrole) elle ne se produit qu'au contact d'une flamme ou par la détonation du fulminate de mercure ; dans ce cas elle est accompagnée d'une véritable explosion. L'hypoazotide oxyde de même le sulfure de carbone, soit au contact d'une flamme, il se produit alors une flamme très vive, soit par la détonation du fulminate avec explosion d'une extrême violence.

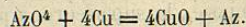
PANCLASTITE. En mélangeant 1 volume d'acide hypoazotique liquéfié (hypoazotide) avec $\frac{3}{10}$ de volume d'essence minérale de pétrole (formée de carbures $\text{C}^{22}\text{H}^{22+2}$) et $\frac{1}{10}$ de volume de sulfure de carbone, on obtient un liquide qui par une amorce fulminante détone avec une extrême violence, et produit dans les mines des effets supérieurs à ceux de la dynamite et à ceux de la nitroglycérine liquide. La préparation doit se faire sur les lieux mêmes et au moment où on va l'employer.

L'acide sulfureux, en réagissant sur l'acide hypoazotique, donne de l'acide azoteux et des cristaux des chambres de plomb (247) :



L'acide hypoazotique joue souvent, dans les combinaisons, le rôle d'un corps simple remplaçant l'hydrogène équivalent à équivalent : ex. : nitrobenzine $C^{12}H^5AzO^2$, dérivé de la benzine $C^{12}H^6$ (140).

131. Analyse. — On analyse l'acide hypoazotique en faisant passer un poids connu de ce corps, en vapeur sur du cuivre contenu dans un tube chauffé au rouge :



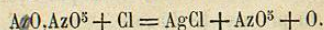
On recueille l'azote ; l'oxygène se dose par différence ; on trouve ainsi que l'acide hypoazotique est formé de 2 vol. d'azote et de 4 vol. d'oxygène condensés en 4 vol.

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE.

Équivalent $AzO^3 = 54$. Poids atomique $Az^2O^5 = 108$.

132. Acide anhydre. — L'acide azotique anhydre a été découvert en 1849 par H. Sainte-Claire Deville. On croyait alors, par des raisons théoriques inexactes, à l'impossibilité d'obtenir les acides monobasiques à l'état anhydre. Cette découverte devait faire époque dans la science ; elle suscita de nouvelles recherches qui conduisirent Gerhardt, en 1852, à la préparation des acides organiques monobasiques anhydres.

1^{er} Procédé. — H. Sainte-Claire Deville, qui a découvert l'acide azotique anhydre, a réussi à l'isoler, en faisant passer un courant très lent de chlore sec sur l'azotate d'argent desséché et maintenu dans un tube en U, à une température d'environ 60° :



La réaction ne commence qu'à la température de 90° en donnant de l'acide hypoazotique, mais elle se continue ensuite à 60° . On recueille dans un récipient refroidi l'acide azotique anhydre, qui se condense en gros cristaux incolores.

2^e Procédé. — M. Weber a réussi à préparer l'acide azotique anhydre en déshydratant l'acide monohydraté. Ce procédé rendu pratique par M. Berthelot consiste à ajouter, par petites portions, à de l'acide azotique monohydraté, refroidi par un mélange de glace et de sel marin, un poids un peu supérieur d'acide phosphorique anhydre, en évitant que la température revienne à 0° . La masse se prend à la fin en gelée que l'on introduit, à l'aide d'une spatule, par un entonnoir, dans une cornue tubulée bouchant à l'émeri. On distille lentement, en refroidissant dès que la masse se boursoufle et menace de passer par le col.

L'acide azotique anhydre se condense en cristaux dans des flacons à l'émeri adaptés au col de la cornue, et refroidis par de la glace.

PROPRIÉTÉS. — L'acide azotique anhydre fond à 50° , en un liquide bouillant à 47° et rapidement décomposable à 80° . Cet acide anhydre ne peut être conservé, même en vase clos et à basse température, car dans ces conditions il subit une décomposition spontanée, en donnant

de l'oxygène et de l'acide hypoazotique. C'est un oxydant énergique ¹.

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE HYDRATÉ

133. Historique. — L'acide azotique du commerce est une combinaison d'acide anhydre avec de l'eau. La découverte de ce corps est attribuée à Geber, alchimiste du huitième siècle ; Raymond Lulle, en 1224, l'obtenait en chauffant ensemble un mélange d'argile et d'azotate de potasse. Sa nature a été déterminée en 1784 par Cavendish, sa composition en volume a été donnée par Gay-Lussac. On le connaît sous le nom d'acide nitrique, d'eau-forte ou d'esprit de nitre.

134. Préparation. — **1^o** Dans les laboratoires, on prépare l'acide azotique concentré en chauffant, dans une cornue de verre de 500^{cc} environ de capacité, poids égaux (100 gr., par exemple) d'azotate de potasse et d'acide sulfurique concentré. On verse cet acide à l'aide d'un long tube à entonnoir, afin d'éviter de mouiller les parois de la cornue. L'acide azotique est déplacé, avec dégagement de la chaleur, par l'acide sulfurique, et comme il est volatil à la température où l'on opère, il se dégage. On le recueille dans un ballon de verre refroidi (fig. 96).

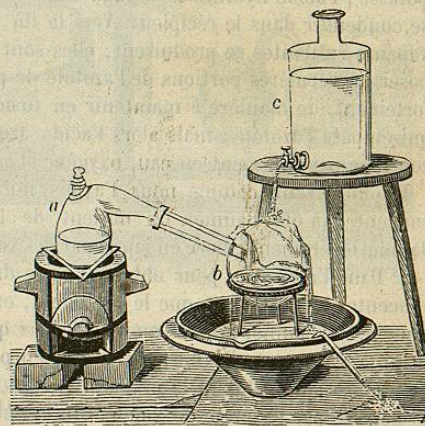
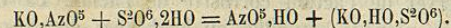


Fig. 96. — Préparation de l'acide azotique par l'azotate de potasse dans les laboratoires.

Dans cette réaction, le sulfate de potasse, formé au commencement, rencontre un excès d'acide et passe à l'état de bisulfate ; par suite, il faut, si l'on veut décomposer tout l'azotate de potasse, sans trop élever la température, mettre la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la transformation de la potasse en bisulfate, suivant la formule :



Il y a dégagement de 7° , environ dans cette réaction. Si l'on employait pour un équivalent d'acide sulfurique deux équivalents d'azotate de potasse, il se formerait toujours du bisulfate dans la première partie de l'expérience, et l'on serait ensuite obligé de chauffer jusqu'à

1. $Az + O^3 = AzO^3$ gaz : — 0c,6	$Az + O^3 = AzO^3$ solide : + 5c,9
$Az + O^3 + HO = AzO^3HO$ liquide : + 7c,1	$Az + O^3 + HO = AzO^3, HO$ gaz : — 0c,1
$Az + O^3 + H = AzO^3HO$: + 41c,6	$Az + O^3 + eau = AzO^3$ dissous : + 14c,5.

la température nécessaire à la décomposition du bisulfate, pour que l'acide remis en liberté puisse agir sur le reste de l'azotate de potasse. Or, à cette température, l'acide azotique se décompose en acide hypoazotique et en oxygène : on ne recueillerait donc en réalité que la moitié de l'acide azotique contenu dans le sel.

Au commencement de l'opération, on voit apparaître des vapeurs rutilantes, qui proviennent de ce que les premières portions d'acide azotique mises en liberté, ne pouvant prendre l'eau qui leur est nécessaire, et que l'acide sulfurique en grand excès retient énergiquement, se décomposent en acide hypoazotique et oxygène. Quand le mélange devient fluide et homogène, l'acide azotique, mis en liberté, s'empare de l'eau que l'acide sulfurique abandonne en se combinant avec la potasse ; l'acide hydraté se dégage alors en vapeurs incolores qui vont se condenser dans le récipient. Vers la fin de l'opération, de nouvelles vapeurs rutilantes se produisent ; elles sont dues à ce que, pour décomposer les dernières portions de l'azotate de potasse, il faut chauffer plus fortement, de manière à maintenir en fusion le bisulfate de potasse qui empâte l'azotate ; mais alors l'acide azotique monohydraté se décompose partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique.

En employant, comme nous l'avons indiqué, de l'acide sulfurique concentré (à 66° Baumé), on obtient de l'acide monohydraté (à 51° Baumé) légèrement coloré en jaune par des vapeurs d'acide hypoazotique.

2° Dans l'industrie, pour obtenir l'acide du commerce, qui est moins concentré et moins pur que le précédent, on emploie de l'acide sulfurique à 62° Baumé, qui est moins coûteux que l'acide concentré à 66°, et qui a l'avantage d'éviter, au moins en partie, la décomposition de l'acide azotique pendant la préparation. On remplace de plus l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui coûte moins cher et donne à égalité de poids plus d'acide azotique¹, mais qui le donne moins pur, l'azotate de soude du Pérou contenant toujours du chlorure de sodium. La cornue est ici une chaudière en fonte (fig. 97) dans laquelle on introduit 550 kilogr. d'azotate de soude avec 420 kilogr. d'acide sulfurique du commerce à 62° Baumé. On lute alors le couvercle avec de l'argile et l'on chauffe ; les vapeurs d'acide azotique se dégagent par la tubulure latérale, que l'on a garnie intérieurement d'un tube en grès pour la préserver de l'action corrosive de l'acide. La condensation s'opère dans de grandes bouteilles ou *bonbonnes* de grès, placées les unes à la suite des autres, et dans lesquelles on a placé d'avance un peu d'eau, pour faciliter la condensation. On obtient de cette façon 440 kilogr. d'acide azotique ordinaire à 56° Baumé ; on n'en aurait obtenu que 370 kilogr. avec le même poids d'azotate de potasse.

135 Purification. — L'acide azotique du commerce contient d'or-

1. Un équivalent (85 gr.) d'azotate de soude (NaO, AzO^5) donne autant d'acide azotique (65 gr. d'acide monohydraté) qu'un équivalent ou 101 gr. d'azotate de potasse KO, AzO^5 .

dinaire un peu d'acide chlorhydrique, parce que l'azotate de soude renferme souvent du chlorure de sodium ; on peut encore y trouver un peu d'acide sulfurique entraîné par l'acide azotique. Pour le purifier, on le soumet à la distillation après y avoir ajouté un ou deux centièmes d'azotate de plomb, qui forme avec l'acide chlorhydrique du chlorure de plomb, et avec l'acide sulfurique du sulfate de plomb. Pour chasser les vapeurs nitreuses qui colorent l'acide, on le chauffe à 80° environ, ou l'on y fait passer un courant d'acide carbonique.

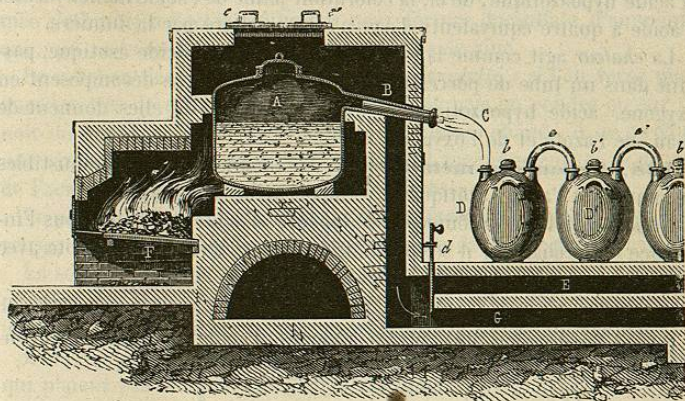


Fig. 97. — Préparation industrielle de l'acide azotique par l'azotate de soude.

136 Propriétés physiques. — Les propriétés physiques de l'acide azotique dépendent de son état d'hydratation.

ACIDE MONOHYDRATÉ. — L'acide monohydraté AzO^5, HO est un liquide incolore lorsqu'il est pur ; celui du commerce est ordinairement coloré en jaune par de l'acide hypoazotique. Sa densité est 1,52. Il bout à 86° et se solidifie à -47° dans un tube refroidi par du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air (fig. 144). Il contient 14 pour 100 d'eau. 1962

ACIDE QUADRIHYDRATÉ. — C'est un liquide incolore qui bout à 125°. Sa densité est égale à 1,42. Il renferme 40 pour 100 d'eau.

Quand on chauffe l'acide concentré, l'ébullition commence à 86° ; mais, en même temps qu'une partie de l'acide distille, une autre portion se décompose en oxygène et en acide hypoazotique ; l'eau provenant de l'acide décomposé s'unit à l'acide restant et élève peu à peu son point d'ébullition jusqu'à 125°. La température reste alors stationnaire ; le liquide qui distille, à partir de ce moment, est de l'acide quadrihydraté¹.

1. La composition de l'acide qui distille à température constante varie un peu avec la pression sous laquelle se fait la distillation.

Quand on chauffe de l'acide étendu de beaucoup d'eau l'ébullition commence vers 100°, et les vapeurs qui se dégagent sont principalement formées d'eau; mais peu à peu l'acide se concentre, la température d'ébullition s'élève à 125°, et reste stationnaire. L'acide qui distille alors est de l'acide quadrihydraté.

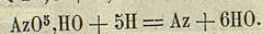
137. Propriétés chimiques. — L'acide azotique est un acide très énergique, mais facilement décomposable.

La lumière décompose partiellement l'acide monohydraté en oxygène et acide hypoazotique; de là, la coloration jaune de l'acide monohydraté. L'acide à quatre équivalents d'eau n'est pas altéré par la lumière.

La chaleur agit comme la lumière: les vapeurs d'acide azotique, passant dans un tube de porcelaine, chauffé vers 500°, se décomposent en oxygène, acide hypoazotique et eau. Au rouge vif, elles donnent de l'eau, de l'azote et de l'oxygène.

138. Action des metalloïdes. — Tous les corps combustibles décomposent l'acide azotique et s'emparent de son oxygène.

L'hydrogène libre décompose les vapeurs d'acide azotique sous l'influence de la chaleur; il se forme de la vapeur d'eau et de l'azote avec un dégagement de $5 \times 29,5 + 0,1 = 147c,6$.



Quand l'hydrogène libre et les vapeurs d'acide azotique se rencon-

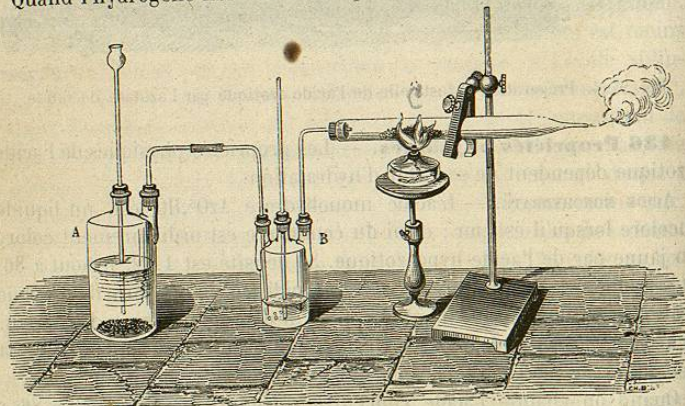
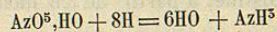


Fig. 98. — Action de l'hydrogène sur l'acide azotique en présence de la mousse de platine.

trent sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, comme dans l'appareil de la figure 98, il se produit du gaz ammoniac et de la vapeur d'eau



et il y a dégagement de $5 \times 29,5 + 12,2 + 0,1 = 159c,8$.

L'hydrogène produit dans le flacon A passe dans le flacon B, à tra-

vers de l'acide azotique concentré, et en entraîne des vapeurs dans le tube C, où la mousse de platine est chauffée; il se dégage de la vapeur d'eau ammoniacale qui ramène au bleu le papier de tournesol rougi.

L'hydrogène peut encore décomposer l'acide azotique et donner de l'eau et de l'ammoniaque, même à la température ordinaire; c'est ce qui se produit quand on verse un peu d'acide azotique dans le flacon où l'on prépare de l'hydrogène: le dégagement se ralentit, et peut même s'arrêter, si la quantité d'acide azotique ajoutée est suffisante; il recommence dès que tout cet acide a été décomposé. L'ammoniaque formée s'est unie à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammoniaque, qui reste en dissolution avec le sulfate de zinc.

Le charbon décompose l'acide azotique concentré: si l'on verse quelques gouttes de cet acide sur du charbon de bois en poudre ou sur du noir de fumée préalablement calcinés et encore chauds, il se produit une réaction très vive, et le charbon devient incandescent; il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes.

Le phosphore produirait, avec l'acide ordinaire, une explosion dangereuse; avec l'acide étendu, il s'oxyde et donne de l'acide phosphorique¹.

Le soufre, l'arsenic et l'iode décomposent l'acide azotique à une température peu élevée, en produisant des acides sulfurique, arsénique ou iodique². Nous reviendrons sur ces réactions à propos de ces corps.

L'oxygène, le chlore, le brome et l'azote sont les seuls metalloïdes qui n'aient pas d'action sur l'acide azotique.

139. Action des métaux. — Nous venons de voir que l'acide azotique agit d'autant plus énergiquement sur les metalloïdes qu'il est plus concentré; il n'en est pas de même quand il se trouve en contact avec les métaux, parce que les azotates sont très peu solubles dans l'acide concentré.

Si l'acide est au maximum de concentration, il n'a d'action que sur les métaux très oxydables, comme le potassium, le sodium ou le zinc; la réaction se fait souvent avec explosion.

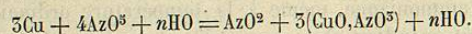
Mis en contact avec le fer, non seulement l'acide concentré n'est pas attaqué, mais il fait perdre à ce métal la propriété d'attaquer l'acide étendu; cette propriété est attribuée à l'adhérence d'une couche continue de bioxyde d'azote (Varenne) à la surface du fer. Dans cet état, le fer est dit *passif*. Il redevient actif et attaque violemment l'acide étendu, dès qu'on le touche avec une tige de cuivre.

L'acide du commerce, étendu de son volume d'eau, n'attaque l'or ou le platine à aucune température. Il agit sur l'argent très lentement à froid et rapidement sous l'influence d'une faible élévation de température en donnant du bioxyde d'azote et de l'azotate d'argent. Il donne

1. L'acide hypophosphoreux passe également à l'état d'acide phosphorique.

2. L'acide sulfureux et les acides du soufre moins oxygénés passent de même à l'état d'acide sulfurique. L'acide arsénieux passe à l'état d'acide arsénique.

de même, à la température ordinaire, du bioxyde d'azote et des azotates, avec les métaux qui, comme le mercure ou le cuivre, ne décomposent pas l'eau à froid en présence des acides. Cette réaction a été utilisée (121) pour la préparation du bioxyde d'azote :



L'étain et l'antimoine, mis en contact avec l'acide azotique étendu (fig. 99), se transforment en oxydes-acides, aux dépens de l'acide azotique, qui passe à l'état de bioxyde d'azote, de protoxyde d'azote ou d'azote, avec formation d'azotate d'ammoniaque.

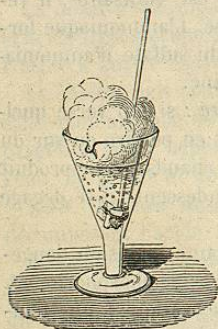
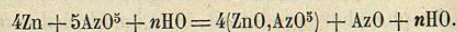


Fig. 99. — Action de l'étain sur l'acide azotique.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid, en présence des acides, donnent, avec l'acide étendu de deux fois son volume d'eau et bien froid, un azotate et du protoxyde d'azote :



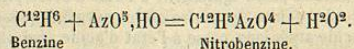
Si l'acide était très étendu, il agirait encore sur les métaux qui décomposent l'eau à froid en présence des acides, il donnerait avec le zinc de l'azote et de l'azotate d'ammoniaque; avec l'étain il donnerait du bioxyde d'étain, du protoxyde d'étain et des azotates d'ammoniaque et d'oxyammoniaque.

La présence de l'acide hypoazotique dans l'acide azotique augmente son action oxydante.

L'acide azotique est décomposé par le bioxyde d'azote (123), il est décomposé aussi par l'acide sulfureux (234).

140. Action sur les matières organiques. — L'acide azotique oxyde les matières organiques; souvent même il les détruit; c'est ainsi qu'il transforme le sucre ou l'amidon en acide oxalique; c'est ainsi qu'il décolore l'indigo. Cette réaction sert à reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur; il suffit d'y verser quelques gouttes d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique: la décoloration sera immédiate, s'il y a de l'acide azotique. — Cet acide colore la peau en jaune; il colore également en jaune la laine et la soie. Cette propriété est utilisée en teinture.

L'acide azotique, en agissant sur un certain nombre de carbures d'hydrogène, donne lieu à des phénomènes de substitution: un équiv. d'hydrogène du carbure forme de l'eau avec un équiv. d'oxygène de l'acide azotique, qui est ramené à l'état d'acide hypoazotique. Ce dernier corps se substitue dans le carbure à l'équivalent d'hydrogène enlevé; ainsi :



Nous verrons en chimie organique un très grand nombre de substitutions analogues.

141. Composition de l'acide azotique. — La synthèse de l'acide azotique a été réalisée pour la première fois par Cavendish, en 1784: il fit passer une série d'étincelles électriques à travers un mélange d'azote et d'oxygène, en présence de l'eau de chaux. Le tout était contenu dans la partie supérieure d'un tube en V renversé (fig. 100), dont les branches plongeaient dans des verres pleins de mercure. L'un des verres communiquait avec la machine électrique, l'autre avec le sol: on vit peu à peu le gaz diminuer de volume, et il se forma de l'azotate de chaux.

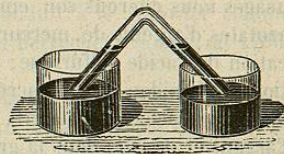


Fig. 100. — Synthèse de l'acide azotique (Cavendish).

La proportion relative des deux gaz a été trouvée en 1816 par Gay-Lussac: il fit passer du bioxyde d'azote (4 vol.)

et un excès d'oxygène (5 vol.) dans un tube contenant de l'eau. Les 4 vol. de bioxyde absorbèrent 5 vol. d'oxygène, et il resta seulement 2 vol. de gaz oxygène pur. Il s'était formé de l'acide azotique sans acide azoteux. Or, comme 4 vol. de bioxyde contiennent 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène, on en conclut que l'acide azotique est formé de 2 vol. d'azote pour 5 vol. d'oxygène.

142. État naturel et production de l'acide azotique. — Il existe souvent de l'acide azotique et d'autres composés oxygénés de l'azote dans l'atmosphère; c'est ce qu'on peut reconnaître, ainsi que l'indique Cloëz, en faisant passer un courant d'air dans une dissolution de carbonate de potasse; elle contient au bout de quelque temps de l'azotate de potasse. Ces composés prennent naissance, aux dépens des éléments de l'air, sous l'influence de l'électricité atmosphérique. MM. Hautefeuille et Chappuis ont constaté que l'air humide passant dans un tube à effluves de tension moyenne, laisse sur les parois un léger enduit d'acide nitrique qui peut résulter de la décomposition de l'acide pernitrique se décomposant au contact de la vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation. L'ozone atmosphérique agissant sur l'ammoniaque donne de l'azotite d'ammoniaque qui, par oxydation, forme de l'azotate d'ammoniaque. Les pluies d'orage contiennent fréquemment (70) de l'azotate d'ammoniaque.

On trouve, dans le sol, des azotates de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, dont la production est due à l'oxydation, par l'oxygène de l'air, des matières organiques azotées ou des composés ammoniacaux, en présence des bases alcalines ou alcalino-terreuses, sous l'influence d'un ferment organisé, ferment nitrique, offrant l'aspect de corpuscules arrondis ou légèrement allongés, isolés ou réunis deux à deux. (MM. Schloësing et Müntz.)