

BERTHELOT, MARCELIN

*Sur la force des matières
explosives d'après la
thermochimie*

Paris 1883

SUR LA FORCE

DES

MATIÈRES EXPLOSIVES

D'APRÈS

LA THERMOCHIMIE.

I.

AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR.

Chimie organique fondée sur la Synthèse; 2 forts volumes in-8°, 1860 (épuisée); publié chez Mallet-Bachelier.

Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société chimique de Paris, en 1862; in-8°, chez Hachette.

Leçons sur l'Isomérisie, professées devant la Société chimique de Paris, en 1863; in-8°, chez Hachette.

Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique, professées au Collège de France en 1864; in-8°, chez Gauthier-Villars.

Leçons sur la Thermo-chimie, professées au Collège de France en 1865; publiées dans la *Revue des Cours publics*, chez Germer-Bailliére.

Même sujet, en 1880, *Revue scientifique*, chez Germer-Bailliére.

Leçons sur la Synthèse organique et la Thermo-chimie, professées au Collège de France en 1882-1883, publiées dans la *Revue scientifique*, chez Germer-Bailliére.

La Synthèse chimique, 5^e édition, 1883, in-8°, chez Germer-Bailliére.

Traité élémentaire de Chimie organique, 2 volumes in-8°, 2^e édition, en collaboration avec M. Jungfleisch, 1881; chez Dunod.

Essai de Mécanique chimique; 2 forts volumes in-8°, 1879; chez Dunod.

SUR LA FORCE

DBB

MATIÈRES EXPLOSIVES

D'APRÈS

LA THERMOCHIMIE,

PAR M. BERTHELOT,

Membre de l'Institut, Président de la Commission des substances explosives.

TROISIÈME ÉDITION

(AVEC FIGURES),

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1883

(Tous droits réservés.)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

PRÉFACE.

Les événements de ces dernières années, le siège de Paris principalement, pendant lequel j'ai dû, comme tous les bons Français, concourir à la Défense nationale, dirigèrent mon attention sur les propriétés des matières explosives : j'ai eu occasion de rappeler ces premiers travaux dans la Préface de la 2^e édition, reproduite à la suite de la présente Notice. C'est un ordre d'études que peu de chimistes ont occasion d'approfondir, parce qu'il exige un matériel spécial, des locaux isolés et protégés par la loi, enfin et surtout des assistants exercés aux plus dangereuses manipulations. Mes essais dans cette voie ayant paru de quelque utilité, l'Académie des Sciences ⁽¹⁾ voulut bien me désigner au Ministre de la Guerre pour la représenter dans le Comité consultatif des Poudres et Salpêtres; j'y occupe la place tenue autrefois par Gay-Lussac.

Ce Comité, saisi de questions relatives à l'emploi de la dynamite et des matières explosives nouvelles, dans la guerre et dans l'industrie, pensa que l'Administration de la guerre avait besoin d'une Commission spécialement chargée de « l'éclairer sur les besoins des divers services intéressés, sur les inventions réelles ou prétendues de matières explosives qui se produisent chaque jour et de fournir au Comité consultatif des Poudres et Salpêtres et au service des Poudres et Salpêtres les moyens d'approfondir l'étude des questions qui peuvent lui être soumises ». Les recherches scientifiques relatives aux matières explosives étaient particulièrement désignées à la Commission.

Conformément à ces propositions, la *Commission des substances explosives* fut instituée par un décret du 14 juin 1878, et organisée

⁽¹⁾ Voir la Lettre du Ministre de la Guerre, reproduite dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 338; février 1874.

Le décret de nomination est du 18 décembre 1876.

définitivement par celui du 23 juillet suivant ⁽¹⁾, qui me faisait l'honneur de m'en nommer Président. Elle avait à sa disposition pour ses expériences les ressources, les locaux du Dépôt central des Poudres et Salpêtres à Paris, ainsi que le champ d'expériences et le champ de tir de la poudrerie de Sévran-Livry.

Voilà comment je me suis trouvé placé dans des conditions favo-

(1) Ce décret nommait membres de la Commission des Substances explosives :

MM. BERTHELOT, membre de l'Académie des Sciences, membre du Comité spécial consultatif des Poudres et Salpêtres, *Président*;
 ANSOULD, Directeur de la poudrerie de Sévran-Livry;
 SARRAU, Directeur du Dépôt central des Poudres et Salpêtres;
 CASTAN, Chef d'escadron d'Artillerie, adjoint à la poudrerie du Bouchet;
 SEBERT, Chef d'escadron d'Artillerie de la Marine, attaché au Ministère de la Marine;
 FURTSCH dit LANG, Chef de bataillon du Génie, attaché au Dépôt des fortifications;
 COUSSE, Membre de l'Académie des Sciences, Ingénieur ordinaire de 1^{re} classe au Corps des Mines;
 LAMBERT, Ingénieur de 1^{re} classe, attaché à la Direction des Poudres et Salpêtres, *Secrétaire*.

Dans le cours de l'année 1879, MM. MOISSON, Capitaine d'Artillerie de la Marine, et VIELLE, Ingénieur des Poudres et Salpêtres, furent nommés membres adjoints.

En 1880, par décision ministérielle du 10 janvier, M. le Capitaine ANCHUSANO a été nommé Membre adjoint de la Commission, en remplacement de M. le Capitaine MOISSON, chargé d'un service colonial.

Par décret du 18 juin, M. LAMBERT, Secrétaire, devenu Directeur de la Poudrerie de Sévran, est nommé Membre en remplacement de M. ANSOULD, appelé aux fonctions d'Inspecteur général.

M. VIELLE, Membre adjoint, a été nommé Membre titulaire et Secrétaire, en remplacement de M. LAMBERT.

Par décision ministérielle en date du 19 novembre, M. DESOYIAUX, Ingénieur des Poudres, attaché à la Direction des Poudres au Ministère de la Guerre, a été nommé Membre adjoint, en remplacement de M. VIELLE.

M. ANCHUSANO, appelé à un service colonial, a quitté la Commission en novembre.

En 1881, par décision ministérielle du 10 janvier :

M. BUIX-DUYAL, Sous-Ingénieur des Poudres et Salpêtres;

M. DE VERSEUIL, Capitaine d'Artillerie de la Marine;

M. MARAIS, Capitaine d'Artillerie de la Marine,

ont été nommés Membres adjoints et temporaires de la Commission des substances explosives.

Par décision ministérielle du 1^{er} mars, M. HAFREY, Capitaine du Génie, et, par décision ministérielle du 4 août, M. ROSTAIN, Capitaine d'Artillerie, ont été nommés également Membres adjoints et temporaires de la Commission.

En 1882, par décision ministérielle du 28 octobre, M. le Chef de bataillon du

rables pour développer ces études, avec le concours des hommes les plus exercés et les plus compétents, tels que : M. Corau, mon confrère à l'Académie des Sciences, M. Sarrau, Directeur du Dépôt central des Poudres et Salpêtres, dont j'aurai continuellement à citer les travaux, M. le Lieutenant-Colonel Sebert, de l'Artillerie de Marine, M. Fritsche, aujourd'hui Chef du Génie à Nice, M. le Colonel Brugère, MM. Lambert et Castan, Directeurs des Poudreries de l'État, et les savants Ingénieurs et Officiers dont j'ai cité les noms dans la Note ci-jointe. M. l'Ingénieur Vieille en particulier m'a donné dans mes propres expériences, aussi bien que dans tous les travaux de la Commission, le concours le plus dévoué : je ne saurais trop reconnaître son zèle, sa science et son habileté consommée d'expérimentateur. Son nom et le mien ont été associés dans la publication des périlleuses expériences exécutées sur le fulminate de mercure, l'azotate de diazobenzol, le sulfure d'azote ; sur la pression développée par les principaux mélanges gazeux

Génie Müntz a été nommé Membre titulaire de la Commission, en remplacement de M. le Chef de bataillon Fritsch, nommé Chef du Génie à Nice.

Par décision ministérielle du 23 novembre :

MM. LIOUVILLE, Ingénieur des Poudres et Salpêtres ;
 ORCEL, Capitaine d'Artillerie ;
 BRUGÈRE, Colonel d'Artillerie,

ont été nommés Membres adjoints et temporaires de la Commission des substances explosives.

En conséquence, l'état de la Commission au 31 décembre 1882 était le suivant :

MM. BERTHELOT, Président ;
 CASTAN, Membre titulaire
 CORAU, " "
 LAMBERT, " "
 MÜNTZ, " "
 SARRAU, " "
 SEBERT, " "
 VIEILLE, " Secrétaire.
 BUC-DUYAL, Membre adjoint
 BRUGÈRE, " "
 DESORTIAUX, " "
 DE VERNEUIL, " "
 HAFFEV, " "
 LIOUVILLE, " "
 MARAIS, " "
 ORCEL, " "
 ROSTAIN, " "

détonants, enfin sur l'onde explosive, le fruit le plus important peut-être de notre collaboration.

Les travaux des Membres de la Commission, exécutés sur les sujets d'études prescrits par le Ministre, forment aujourd'hui un dossier considérable. Ils comprenaient, au 5 avril 1883, vingt-sept rapports et trois cent soixante-quatorze procès-verbaux d'expériences et autres pièces, se rapportant à quarante-quatre études distinctes, dont vingt et une terminées et vingt-trois en cours d'exécution (1).

(1) Voici le titre de ces Études :

- Recherche d'un procédé d'épreuve des propriétés explosives du coton-poudre;
- Mesure de la force explosive par l'écrasement de cylindres métalliques;
- Mesure de la force explosive au moyen du pendule balistique;
- Mesure de la force explosive par la détermination des quantités de chaleur et l'analyse des gaz produits;
- Mesure de la force explosive par la détonation au contact des plaques métalliques;
- Recherche du mode d'emploi du coton-poudre aux opérations de guerre
- Mode d'emploi de la dynamite aux opérations de guerre;
- Mode d'emploi du coton-poudre humide;
- Emploi du coton-poudre dans les mines (de guerre);
- Recherche d'un moyen de transmission instantanée du feu; invention des tubes détonants au coton-poudre, à l'amidon-poudre, à la nitromannite, etc.;
- Recherche d'un moyen de provoquer une explosion au passage d'un train sur une voie ferrée;
- Étude comparative des effets des chocs sur les composés explosifs azotés;
- Étude de l'action du camphre et des produits analogues sur les composés explosifs azotés;
- Étude de la nitromannite;
- Étude du coton-poudre paraffiné;
- Étude de la paléine ou dynamite-paille;
- Conditions de détonation des substances explosives; mode d'amorçage;
- Étude des différentes circonstances dans lesquelles le choc peut provoquer l'explosion de la dynamite;
- Recherche des moyens d'atténuer les effets des explosions de grisou, résultant du tirage des coups de mine;
- Étude des causes de rupture des remorques de torpilles divergentes;
- Étude des propriétés explosives du fulminate de mercure;
- Examen de la question du transport de la dynamite en campagne;
- Étude du fulmicoton;
- Étude de dynamites, pétralite et forcite;
- Étude de la poudre Orioli;
- Recherches sur l'influence des conditions de chargement sur le développement des pressions dans l'âme des bouches à feu;
- Étude des poudres Noble;

Les principales questions théoriques et pratiques, relatives à la connaissance des nouvelles matières explosives, autres que la poudre noire, ont été ainsi étudiées, suivant un programme méthodique et dont l'exécution se poursuit.

J'ai apporté à ces travaux mon modeste contingent, tant par mon concours à leur direction générale, que par mes recherches personnelles, les seules que j'aie le droit de rappeler ici.

Je me suis surtout occupé, pour ma part, de mesurer la chaleur de formation des principaux composés que l'azote constitue et qui sont la base des matières explosives dans la guerre et dans l'industrie. J'ai déterminé, en particulier, la chaleur de formation des oxydes de l'azote et de leurs sels, azotates, azotites, hypoazotites; celle de l'ammoniaque et des amides; celle des composés dérivés du cyanogène; celle des éthers azotiques, de la nitroglycérine, de la nitromannite, de la poudre-coton et des corps nitrés, sujets qui m'occupent depuis 1871.

J'ai également découvert les conditions de la fixation directe de l'azote libre sur les composés organiques, à l'aide de l'électricité à forte et à faible tension, spécialement sous des tensions comparables à celles de l'électricité atmosphérique.

J'ai encore étudié, dans ces derniers temps, les actions réciproques entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels, réactions qui jouent un rôle essentiel dans la combustion de la poudre noire.

Au même ordre de problèmes généraux, touchant les matières explosives, se rattachent mes expériences sur la détonation des

Examen du pourvoi des grandes Compagnies de Chemin de fer contre l'arrêté du 10 janvier 1879, relatif au transport de la dynamite sur les voies ferrées;

Étude d'un procédé pour l'emploi du nitrate de soude;

Étude des poudres au picrate d'ammoniaque;

Étude du nitrate de diazobenzol;

Examen d'une demande d'autorisation concernant l'adjonction d'un dépôt de capsules fulminantes à un dépôt de dynamite;

Étude des propriétés du sulfure d'azote;

Étude de l'explosif Espir;

Étude de la péralite;

Étude de la panclastite;

Étude d'une nouvelle cartouche de coton-poudre paraffiné;

Étude du pyronôme;

Étude de la grenadine;

Étude d'un nouvel explosif de guerre (Baron et Cauvet);

Étude de deux nouveaux explosifs (Louis Pellier);

Étude sur la stabilité du coton-poudre en râpures;

Recherche d'un nouvel explosif pour les usages militaires.

combinaisons endothermiques (cyanogène, acétylène, etc.), sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote, sur la décomposition des gaz brusquement comprimés, sur la stabilité de la matière en vibration sonore, enfin sur l'onde explosive, ainsi que les expériences exécutées avec la collaboration de M. Vieille et que j'ai rappelées ci-dessus.

Les nombreux Mémoires que j'ai composés sur ces questions ont été publiés à mesure dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* et dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Ils forment le noyau et la substance originale du présent Ouvrage, où ils se trouvent condensés et ramenés à un ensemble méthodique.

C'est ainsi que les notions vagues que l'on possédait naguère sur les nouvelles matières se sont trouvées remplacées d'abord par des déductions théoriques plus précises, et que celles-ci à leur tour ont été l'objet de vérifications expérimentales, qui les ont, tantôt confirmées et développées, tantôt fait abandonner, pour les remplacer par des notions plus conformes aux théories de la Thermo-chimie.

Dans les anciens Traités, Traités dont l'Ouvrage du général Piobert constitue l'un des types les plus soignés, on s'occupait principalement de problèmes de Balistique. L'inflammation de la poudre, seule matière usitée alors, y était examinée comme le *primum movens* des phénomènes. Mais les auteurs demeuraient dans le vague sur les causes véritables de la force, tant au point de vue chimique qu'au point de vue mécanique.

MM. Bunsen et Schickoff en 1857⁽¹⁾, dans un travail fort remarquable, posèrent le problème de la poudre noire sur une base rationnelle, en mesurant le volume des gaz et la chaleur dégagée, et en cherchant à conclure de là les effets mécaniques. Mais ces deux données fondamentales étaient mesurées seulement d'une façon empirique, sans que les auteurs aient tâché de les déduire elles-mêmes de la composition initiale de la poudre, ou de la connaissance des produits de l'explosion.

La Science était trop peu avancée alors, au point de vue thermo-chimique, pour qu'on pût procéder différemment. La poudre noire d'ailleurs est une matière trop complexe et sa combustion donne lieu à des métamorphoses trop compliquées pour qu'on puisse, même aujourd'hui, raisonner autrement avec pleine certitude.

(¹) POGGENDORFF, *Annalen*, t. CII, p. 321.

Cependant l'invention et l'application à la guerre et à l'industrie de la poudre-coton, de la nitroglycérine et des picrates, dirigées d'abord par le pur empirisme, avaient soulevé de nouveaux problèmes, problèmes d'autant plus abstrus que le plus grand vague régnaît sur la théorie de ces substances.

C'est alors que je proposai, en 1870, un premier essai de théorie, c'est-à-dire une explication rationnelle des propriétés caractéristiques des nouvelles matières, déduite des principes thermo-chimiques, d'après la seule connaissance de la composition chimique des corps explosifs et de l'énergie correspondante. Cette explication fut consignée dans un Opuscule publié pendant le siège de Paris, au milieu des essais improvisés sous la pression des événements, puis reproduite en 1872 : ce qui constitue la deuxième édition du présent Ouvrage. Elle parut tout d'abord aux gens compétents en conformité générale avec les résultats de la pratique : les règles qui s'en déduisent ont été conservées et tendent à prévaloir de plus en plus.

Mais, si les principes de la nouvelle théorie paraissent incontestables, les données numériques, réunies ou évaluées dans les conditions imparfaites que je viens de rappeler, ne pouvaient être regardées que comme provisoires.

Il était indispensable de reprendre l'étude expérimentale de la chaleur dégagée par la formation et les métamorphoses du salpêtre, de l'acide azotique, des oxydes de l'azote, de l'ammoniaque, ainsi que par celles de la poudre-coton, de la nitroglycérine et des éthers azotiques et composés nitrés, bref de tous les composés azotés : travail immense, dont on ne saurait imaginer les difficultés théoriques et pratiques, à moins d'avoir été amené à les résoudre.

En fait, depuis l'année 1871 jusqu'à l'année 1883, je n'ai cessé de m'occuper des expériences et des mesures relatives à ces importantes questions ; c'est là un sujet que je n'ai guère délaissé depuis cette époque et que mes recherches sur la Mécanique chimique m'ont conduit à approfondir tous les jours davantage ; j'ai donné plus haut la liste de mes travaux. L'exposé de ces expériences thermo-chimiques personnelles forme plus de la moitié du présent Ouvrage.

On voit par là que le Traité actuel comprend à la fois la théorie et la vérification incessante de celle-ci, par l'exposé parallèle des expériences pratiques correspondantes ; on y trouvera en outre les résultats généraux d'une multitude d'expériences exécutées par la Commission des substances explosives.

Certes je ne me fais pas d'illusion sur les imperfections que ce Traité pourra présenter à la critique : quelles qu'aient été la durée de mes travaux et l'intensité de mes réflexions, le sujet est trop vaste pour que le but proposé ait pu être partout atteint. Il est facile d'y signaler bien des lacunes et des incertitudes, au point de vue de la pratique comme de la théorie pure. Mais j'ai pensé qu'il était avantageux de poser les problèmes, même sans les résoudre entièrement. Les fruits que l'on peut attendre de la conception signalée ici deviendront de plus en plus parfaits, lorsque la Thermodynamique aura fait de nouveaux progrès et lorsque les savants spéciaux auront perfectionné par leurs méditations les premières indications contenues dans ce Livre.

Cependant je dois les prévenir qu'ils n'y trouveront ni le détail de la fabrication des poudres, ni celui de leur emploi technique, ni celui de la théorie ou de la pratique de la Balistique : tous sujets sur lesquels je ne pourrais fournir que des renseignements de seconde main ; il vaut mieux les étudier dans les excellents Ouvrages composés par les gens du métier, parmi lesquels je citerai dans ces derniers temps les travaux de MM. Noble et Abel, et les remarquables recherches de M. Sarrau et de M. Sebert. Mais ce qui fait, si je ne me trompe, le plus grand intérêt des travaux présentés ici, c'est l'étude de l'onde explosive, l'examen chimique des réactions et surtout la détermination de l'énergie des substances explosives nouvelles.

Les circonstances propices dans lesquelles je me suis trouvé, principalement depuis 1877, m'ont permis d'acquérir sur ces sujets une expérience et des connaissances qui me manquaient au début, et je n'ai cessé de combler les lacunes de mes premiers travaux, de rectifier les erreurs qui ont pu m'être signalées, et surtout d'étendre et de généraliser mes études.

C'est ainsi que la troisième édition du présent Ouvrage a pris des dimensions beaucoup plus considérables que la précédente, et, je l'espère, une importance et une originalité de nature à justifier pour les hommes compétents le long effort que j'y ai consacré.

15 juin 1883.

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION (1872).

Quand vint le siège de Paris, dernière étape de nos défaites, on se tourna vers la Science, comme on appelle un médecin au chevet d'un malade agonisant. Le concours de l'esprit et de la méthode scientifiques eût été sans doute plus efficace, si on l'eût invoqué depuis de longues années pour organiser les forces matérielles et morales de la France : nos ennemis l'ont fait, mais on n'a pas encore su leur ravir le secret de leur puissance.

Quoi qu'il en soit, le dévouement des savants auxquels on faisait appel *in extremis* n'a pas manqué à la patrie. Les nombreux Comités institués dans ce péril suprême ont donné leur temps, leur santé et leur intelligence, sans mesure ni réserve. S'ils n'ont pas sauvé la patrie d'un désastre, rendu inévitable par la destruction déjà accomplie de notre organisation militaire, ils ont pourtant imprimé au siège de Paris quelques-uns des caractères qui le distingueront dans l'histoire.

On n'avait pas encore vu cette merveille d'une correspondance méthodique, entretenue par une ville investie, à l'aide des ballons et des pigeons, avec le concours de la photographie microscopique : ce sera la légende de l'avenir, comme ce fut l'objet de l'étonnement et de la fureur de l'ennemi, attestés par de cruelles et impuissantes menaces.

C'est grâce à la Science que l'on a pu fondre dans Paris ces quatre cents canons de campagne d'un nouveau modèle, supérieurs en portée aux canons prussiens et qui, du haut du plateau d'Avron, tinrent pendant un mois les Allemands en échec sur la route de Chelles;

C'est grâce à la Science que la fabrication de la dynamite, presque ignorée en France, a pu être improvisée, sans ressources spéciales et dans les conditions en apparence les plus défavorables;

C'est grâce à la Science que la lumière électrique a joué, dans l'éclairage nocturne des travaux de défense, un rôle inattendu et dont l'emploi méthodique a rendu toute surprise impossible ;

C'est grâce à la Science et aux moyens nouveaux enseignés par elle pour la défense des brèches que toute tentative d'assaut fut épargnée à la ville assiégée : cette tentative eût sans doute abouti à quelque grand désastre pour nos adversaires.

Mais il faudrait un volume tout entier pour énumérer les efforts et le dévouement de tant de savants patriotes.

Efforts infructueux ! l'œuvre de la faim

.... *sævior armis*

accomplit ce que la force armée n'avait pas osé faire.

J'ai présidé l'un de ces comités, appelés dans le danger suprême « Le Comité scientifique pour la défense de Paris », institué le 2 septembre 1870 près le Ministère de l'Instruction publique, par M. Brame, maintenu (1) et encouragé par M. J. Simon après la proclamation de la République.

Nous avons fourni, comme les autres, jour par jour et sans nous lasser, notre contingent de bonne volonté, de labeur et de patriotisme. Je pourrais raconter nos travaux : mais il ne convient guère, après la défaite, de faire l'histoire détaillée des efforts qui n'ont pas abouti.

Si j'ai cru devoir rappeler ces faits, c'est afin d'expliquer l'origine des recherches contenues dans le présent Volume et qui s'écartent de la direction ordinaire de mes expériences. Adonné, dès mes débuts dans la vie, au culte de la vérité pure, je ne me suis jamais mêlé à la lutte des intérêts pratiques qui divisent les hommes : j'ai vécu dans mon laboratoire solitaire, entouré de quelques élèves, mes amis. Mais, pendant la crise suprême traversée par la France, il n'était permis à personne de demeurer indifférent ; chacun a dû apporter son concours, si humble qu'il pût être. Voilà comment j'ai été arraché à mes études abstraites, et j'ai dû m'occuper de la fabrication des canons, des poudres de guerre et des matières explosives. J'ai tâché de faire mon devoir, sans partager les haines étroites de quelques-uns contre l'Allemagne,

(1) Le Comité se composait de MM. d'ALMEIDA, BERTHELOT, BRECHET, FREMY, JANIN, RUGGIEN, SCHUTZENBERGER. Sur ma demande, on nous adjoignit un second Comité, dit de Mécanique, composé de MM. DELAUNAY, président ; CAIL, CLIPARÉDE, GÉVELOT et ROLLAND.

dont je respecte la science, en maudissant l'ambition impitoyable de ses chefs.

J'ai consigné le fruit de mes réflexions et de mes recherches dans divers Mémoires et publications séparés. Plusieurs personnes ont pensé que la réunion de ces travaux pouvait rendre quelque service : ce n'est donc ni un Traité complet sur la matière, ni un Manuel élémentaire, mais l'exposé coordonné de mes travaux personnels que j'offre aujourd'hui aux lecteurs.

Je les ai présentés sous cette forme générale et purement scientifique que je me suis toujours efforcé de donner à mes publications, convaincu que la grandeur de la civilisation consiste à n'être assujettie à aucun préjugé de personne, de race ou de nationalité. Toute vérité, découverte sur un point du globe, profite à l'humanité tout entière. Puisse cette guerre funeste, et les iniquités qui en ont marqué la déclaration comme le dénoûment, n'avoir pas affaibli dans les intelligences la notion du rôle idéal de la Science !

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME PREMIER.

Pages.

v.....	PRÉFACE.
xiii....	PRÉFACE de la seconde édition (1872).
xix....	Liste des figures.
xxi....	ERRATA (des deux Volumes).
i.....	INTRODUCTION. Des matières explosives en général.

LIVRE PREMIER.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

7... ..	CHAPITRE I ^{er} . Force des matières explosives en général.
15.....	CHAPITRE II. Composition chimique.
31... ..	CHAPITRE III. Chaleur dégagée.
37.....	CHAPITRE IV. Pression des gaz.
68.....	CHAPITRE V. Durée des réductions explosives.
117... ..	CHAPITRE VI. Explosions par influence.
133.....	CHAPITRE VII. Onde explosive.

LIVRE DEUXIÈME.

THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.

171.	CHAPITRE I ^{er} . Division du Livre.
174... ..	CHAPITRE II. Principes généraux de la Thermochemie.
221... ..	CHAPITRE III. Appareils calorimétriques.
239.	CHAPITRE IV. Chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote.
303.....	CHAPITRE V. Chaleur de formation des azotates.
309.	CHAPITRE VI. Origine des azotates.
356.....	CHAPITRE VII. Chaleur de formation des composés hydrogénés de l'azote.
387.	CHAPITRE VIII. Chaleur de formation du sulfuro d'azote.
393.....	TABLE ANALYTIQUE.



LISTE DES FIGURES.

Pages. Figures.

- 48.... 1 Éprouvette destinée à la mesure des pressions.
49.... 2 Extrémité de l'éprouvette.
110... 3 Éprouvette pour la détonation des composés gazeux endothermiques.
111.... 4 Tube siphon, amenant le courant électrique.
111.... 5 Ajutage.
112.... 6 Bouchon d'acier de l'éprouvette.
127.... 7 Diapason faisant vibrer un liquide.
128... 8 Tube vibrant renfermant un gaz ou un liquide.
138... 9 Tube pour la mesure de l'onde explosive, avec ses interrupteurs.
138... 10 Robinet terminal.
138.... 11 Robinet et appareil d'inflammation électrique.
139.... 12 Bande d'étain.
140.... 13 Collier à gorge : section normale à l'axe du tube.
141.... 14 Id. Section suivant l'axe du tube.
142.... 15 Chronographe Le Boulengé : chronomètre.
143... 16 Chronographe enregistreur.
161.... 17 Enregistrement des vitesses variables.
161.... 18 Tracé des expériences relatives à l'état variable.
222.... 19 Calorimètre de M. Berthelot avec ses enceintes.
224.... 20 Agitateur hélicoïdal.
228.... 21 Bombe calorimétrique (coupe).
228.... 22 Bombe : couvercle.
229.... 23 Bombe suspendue dans le calorimètre.
230.... 24 Bombe calorimétrique (autre modèle).
230.... 25 Id. Récipient.
230.... 26 Id. Couvercle.
230.... 27 Id. Pièce de serrage.
230.... 28 Id. Écrou auxiliaire.
249.... 29 Fiole calorimétrique.
257.... 30 Synthèse de l'acide hypoazotique.
325.... 31 Appareil à effluve de M. Berthelot pour la modification des gaz.
327.... 32 Isolateur des fils.
327.... 33 Action de l'étincelle électrique sur les gaz.
331.... 34 Tube éprouvette à effluve.
332.... 35 Tube en V intérieur.
333.... 36 Action de l'effluve en opérant sur le mercure.
338.... 37 Appareil pour fixer l'azote : appareil ouvert.

Pages.	Figures.	
338....	38	Appareil disposé pour l'expérience.
339....	39	Fixation lente de l'azote.
361. . .	40	Combustion du gaz ammoniac.
365....	41	Sublimation de l'azotate d'ammoniaque.
367....	42	Décomposition calorimétrique de l'oxyammoniaque.
369....	43	Écraseur à molette de platine.

ERRATA.

- T. I, p. 10, ligne 15 en remontant, *au lieu de rochers, lisez roches.*
 T. I, p. 34, ligne 9, *après intervient, ajoutez toutes les fois que la combustion est incomplète.*
 T. I, p. 52, ligne 18, *au lieu de 2547, lisez 2413.*
 T. p. I, 59, ligne 7, *au lieu de 1600^{grs}, lisez 1707^{grs}.*
 ligne 10, *au lieu de un peu inférieure, lisez sensiblement égale.*
 T. I, p. 72 dernière ligne, *au lieu de poudre du chlorate, lisez poudre au chlorate.*
 T. I, p. 90, lignes 5 et 6 en remontant, *au lieu de peut varier, dans sa durée par exemple, depuis, lisez peut varier dans sa durée, par exemple depuis.*
 T. I, p. 91, ligne 15 : *Il a été reconnu que le camphre modifie peu les propriétés explosives de la dynamite ordinaire.*
 T. I, p. 197, dernière ligne, *au lieu de T et H, lisez Tr et H.*
 T. I, p. 100, ligne 17, *au lieu de un mélange d'oxygène et de bioxyde d'azote, lisez un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote.*
 T. I, p. 177, ligne 3, *au lieu de 1870, lisez 1780.*
 T. I, 193, ligne 13 en remontant, *au lieu de - 65,1, lisez + 53,5.*
 ligne 3 en remontant, *au lieu de + 33,0, lisez - 142,4.*
 T. I, p. 194, ligne 2 en remontant, *au lieu de*

Acide hyposulfureux	$S^2 + O^3 + HO$
Acide hydrosulfureux	$S^2 - O^3 - HO$

lisez

Acide hyposulfureux.....	$S^2 + O^3 - HO$
Acide hydrosulfureux.....	$S^2 + O^3 + HO$

Je crois utile de donner ici quelques-uns des résultats numériques que j'ai obtenus (1), afin de rectifier les chiffres indiqués au t. I^{er}, p. 198, 203 et 204, chiffres calculés d'après les anciennes données. Ces chiffres jouent un rôle dans la fabrication de certains explosifs.

Acide chromique :

Cr^2O^3 précipité $+ O^3 = 2CrO^2$ cristallisés..... $+ 360,1$

Chromate neutre de potasse :

Cr^2O^3 précipité $+ O^3 + 2KO$ étendue $= 2CrO^2K$ cristallisés..... $+ 35,9$
 $Cr^2O^3 + O^3 + K^2 = 2CrO^2K$ $+ 200,5$

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 198, 699-536.

Dichromate de potasse :

Cr^2O^3 précip. + O^3 + KO étend. = $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}$ diss. + 18,9; cristallisé. + 27,4
Cr^2O^3 + O^1 + K = $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}$ + 109,7

Bichromate d'ammoniaque :

Cr^2O^3 , AzH^3 , HO solide + eau, à 13°..... — 6,2
Cr^2O^3 dissous + AzH^3 étendue, à 12°..... + 11,1
2 Cr^2O^3 dissous + AzH^3 étendue..... + 12,0

Soit une oxydation dégageant pour chaque équivalent d'oxygène ($\text{O} = 8^{\text{r}}$) entré en réaction : A^{Ca} ; les produits demeurant les mêmes,

La même oxydation effectuée :

1° Au moyen de l'acide chromique dissous, avec formation d'oxyde de chrome précipité, dégagera : $\text{A} - 1^{\text{Ca}}, \frac{1}{4}$;

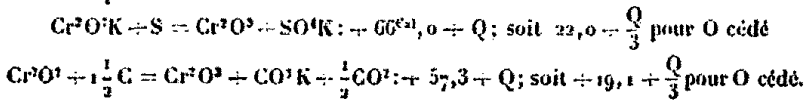
2° Au moyen de l'acide chromique cristallisé : $\text{A} - 1^{\text{Ca}}, 0$;

3° Au moyen du bichromate de potasse dissous, cédant O^3 , avec mise en liberté de KO étendue : $\text{A} - 6, 3$.

4° Au moyen du bichromate de potasse dissous, cédant O^3 , avec formation de sulfate de potasse et de sulfate de chrome, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique étendu : $\text{A} - 7, 1$;

Avec formation de chlorure de potassium et de chlorure chromique, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique étendu : $\text{A} + 5, 1$.

5° Au moyen du bichromate de potasse cristallisé, cédant O^3 et oxydant le carbone ou le soufre, avec formation d'oxyde de chrome et de carbonate ou de sulfate de potasse



Q représente la chaleur dégagée par la transformation de l'oxyde de chrome précipité en oxyde anhydre.

T. I, p. 198 Tableau, au lieu de protoxyde de plomb, lisez protoxyde de cuivre.

Au lieu de protoxyde de magnèse, lisez protoxyde de manganèse.

Oxyde de bismuth, effacez (W).

Au lieu de + 19, 8, lisez + 68, 3.

T. I, p. 198, ajoutez Oxyde antimonieux | $\text{Sb} + \text{O}^3$ | 176 | + 88, 7.

Acide antimonique | $\text{Sb} + \text{O}^3$ | 162 | + 114, 9.

T. I, p. 198, Tableau, acide chromique : Cr^2O^3 hydrate + O^1 .

Au lieu de + 12, 1, lisez + 3, 1.

Au lieu de + 11, 0 crist. ou 3, 7 \times 3, lisez + 4, 2 ou + 1, 4 \times 3.

T. I, p. 199, ligne 1, au lieu de halogènes, lisez haloïdes.

T. I, p. 203, au lieu de

	Oxalates.....	136,5
<i>lisez</i>	Oxalates.....	136,5 \times 2

T. I, p. 203, Tableau.

Sulfate..... $\text{S} + \text{O}^1 + \text{H}^1 + \text{Az}$ | 66 | + 142,9

Lisez..... + 141,1

Bisulfate..... $\text{S}^2 +$ + K

Lisez..... | $\text{S}^2 + \text{O}^3 + \text{K}$

T. I, p. 204, Oxyde de bismuth, *au lieu de* A — 6,6, *lisez* A — 23.

T. I, p. 204, *au lieu de*



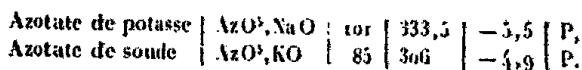
lisez



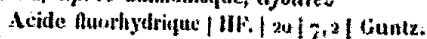
T. I, p. 208, *au lieu de* Tableau XIV, *lisez* Tableau XV.

T. I, p. 213, *au lieu de* Nitrite formique, *lisez* Nitrile formique.

T. I, p. 214, les deux dernières lignes ont été altérées par une interversion: elles doivent être écrites de la manière suivante :



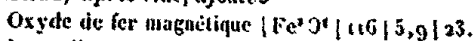
T. I, p. 215 Tableau, *après* ammoniaque, *ajoutez*



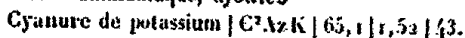
T. I, p. 218 Tableau, au-dessous du sulfate de chaux, *au lieu de* Id. Id. avec accolade, *lisez sur trois lignes distinctes :*

Id..... Baryte
Id..... Strontiane
Id..... Magnésie

T. I, p. 220 Tableau, *après* zinc, *ajoutez*



Après chlorhydrate d'ammoniaque, *ajoutez*



T. I, p. 237, ligne 9 en remontant, *au lieu de* 1^o, 7⁴, *lisez* 1⁴, 7.

T. I, p. 244, ligne 4 en remontant, *au lieu de* (AzO²30^{5r}), *lisez* (AzO² = 30^{5r}).

T. I, p. 246, *au lieu de* § 3, *lisez* § 2 bis.

T. I, p. 248, au milieu, *après les mots*. 2. J'ai changé le bioxyde d'azote... expériences, *ajoutez* Une première méthode consiste à former d'abord un azotite que l'on oxyde ensuite. Parlons d'abord de la formation de l'azotite. *Effacer première méthode, par les azotites.*

T. I, p. 255, ligne 15, *au lieu de* (AzO¹Ag), *lisez* (AzO¹)Ag.

T. I, p. 274, ligne 4, *au lieu de* AzO² + O², *lisez* AzO² + O².

T. I, p. 286, *au lieu de* § 5, *lisez* § 5 bis.

T. I, p. 302, ligne 20, *au lieu de* dans l'hydrogène libre, *lisez* par l'action de l'hydrogène libre,

ligne 9 en remontant, *au lieu de* 8H lib., *lisez* 8H.

T. I, p. 303, ligne 6, *au lieu de* Azotate de la potasse, *lisez* azotate de potasse.

T. I, p. 311, deuxième Note, *au lieu de* Gayen, *lisez* Gayon.

T. I, p. 322, ligne 12 en remontant, *au lieu de* l'ozone pur n'oxyde en aucune façon l'oxygène, *lisez* l'ozone pur n'oxyde en aucune façon l'azote.

T. I, p. 346, ligne 13 en remontant, *supprimez* (ou plutôt son équivalent grec).

T. I, p. 363, ligne 6 en remontant, *au lieu de* perchlorite, *lisez* perchlorate.

T. I, p. 370, ligne 11 en remontant, *au lieu de* par deux expériences, *lisez* par des expériences.

T. I, 375, au milieu, deuxième membre de l'équation, *au lieu de*

$$\frac{1}{3} \text{Az H}^3 \text{ étendue} + \frac{2}{3} \text{H}^2 \text{O}^2,$$

lisez

$$\frac{1}{3} \text{Az H}^3 \text{ étendue} + \frac{2}{3} \text{Az} + \text{H}^2 \text{O}^2.$$

T. II, p. 7, ligne 13, *au lieu de* 15^{ca}, 6, *lisez* 14^{ca}, 6,
ligne 14, *au lieu de* 3^{ca}, 0, *lisez* 2^{ca}, 9.

T. II, p. 18, ligne 14, *après les mots* dérivés azotiques, *ajoutez* jointe à la tendance de l'acide sulfurique à former un hydrate secondaire avec l'eau résultant de la production du composé nitré,

ligne 13 en remontant, *après les mots de la même liqueur, ajoutez* l'écart est accru d'ailleurs de toute la chaleur de formation de l'hydrate sulfurique secondaire, produit par l'union de l'acide sulfurique avec l'eau résultant du dérivé nitré.

T. II, p. 23, ligne 18, *après* Saint-Denis, *ajoutez* avec l'éther méthylazotique.
ligne 19, *au lieu de* cet éther, *lisez* des éthers azotiques.

ligne 20, *au lieu de* cette explosion, *lisez* l'explosion de l'éther azotique.

T. II, p. 27, ligne 5 en remontant, *au lieu de* hiazotique, *lisez* diazotique.

T. II, p. 37, dernière ligne, *au lieu de* diabenzol, *lisez* diazobenzol.

T. II, p. 45, ligne 4 en remontant, *après le mot* intervention, *ajoutez* originelle,

dernière ligne, *après* rectifier, *ajoutez* en dernier lieu, j'ai mesuré de nouveau la chaleur de formation des composés organiques les plus importants par des méthodes tout à fait indépendantes de la chaleur de formation de l'ammoniaque.

T. II, p. 67, ligne 18, *au lieu de* cet état, *lisez* écart.

T. II, p. 69, *après les mots* 3. Au contraire... à la température ordinaire, *ajoutez* (réaction virtuelle).

T. II, p. 97, ligne 17 en remontant, *au lieu de* se régénère, *lisez* régénère.

ligne 13 en remontant, *au lieu de* CO²Az, H², HO, *lisez* CO², Az H², HO,

T. II, p. 113, ligne 10, *au lieu de* chlorates, *lisez* chlorures.

T. II, 130, ligne 19, *après les mots* ou du chlore, *ajoutez* ou des oxydes de l'azote.

T. II, p. 131, ligne 14, *après* azotites, *ajoutez* azotates.

T. II, p. 140, ligne 10, *au lieu de* emploi de, *lisez* des.

T. II, p. 150, *au lieu de* § 2. Emploi de matières, *lisez* emploi des matières.

T. II, p. 158, ligne 19, *au lieu de* C²H²O¹⁰, *lisez* C⁴H² + O¹⁰.

T. II, p. 158, ligne 11, *au lieu de* 7, 1, *lisez* 7, 4.

ligne 16, *au lieu de* 7, 5, *lisez* 7, 8.

ligne 17, *au lieu de* 8, 0, *lisez* 8, 3.

ligne 23, *au lieu de* 12, 3, *lisez* 13, 3.

ligne 14, *au lieu de* 7, 4, *lisez* 7, 7.

ligne 15, *au lieu de* 7, 8, *lisez* 8, 0.

ligne 24, *au lieu de* 15, 1, *lisez* 15, 6.

T. II, p. 160, ligne 7, *au lieu de* mélanges explosifs, *lisez* explosifs.

T. II, p. 189, ligne 10 en remontant, *au lieu de* Cr²O³ précipité, *lisez* Cr²O³ précipité.

- T. II, p. 205, ligne 2 en remontant, *au lieu de limites de chargement, lisez densités de chargement.*
- T. II, p. 208, ligne 15 en remontant, *effacer le premier mot suivre.*
- T. II, p. 237, ligne 17 en remontant, *au lieu de identiques, lisez identique.*
- T. II, p. 239, ligne 13 en remontant, *au lieu de il n'y a plus, lisez il y a plus.*
- T. II, p. 275, ligne 4 en remontant, *au lieu de en sulfite et sulfure, lisez en sulfate et sulfure.*
- T. II, p. 300, ligne 14, dans le deuxième membre de l'équation, *ajoutez + Az.*
- T. II, p. 308, Tableau. Volume des gaz, etc., *au lieu de 234^{ca}, 2, lisez 234^{ce}, 2.*
Note, *au lieu de 449^{ca}, 5, lisez 449^{ce}, 5,*
ligne 8, *au lieu de 300^{ca}, lisez 300^{ce}.*
- T. II, *au lieu de p. 216, Livre III, lisez p. 316.*
- T. II, 291, *au lieu de Troisième section, lisez Quatrième section.*
- T. II, 303, *au lieu de Quatrième section, lisez Cinquième section.*

SUR LA FORCE

DES

MATIÈRES EXPLOSIVES

D'APRÈS

LA THERMOCHEMIE.

INTRODUCTION.

DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN GÉNÉRAL.

L'emploi des matières explosives, dans la guerre et dans l'industrie des mines, repose sur la production brusque d'un volume gazeux considérable, au sein d'un espace trop étroit pour le contenir sous la pression atmosphérique. De là résulte une force expansive plus ou moins grande, développée dans un temps très court, et capable de lancer des projectiles ou de faire éclater les parois de l'enceinte où les gaz sont renfermés. L'expansion soudaine des gaz sous un volume beaucoup plus grand que leur volume initial, accompagnée de bruit et d'effets mécaniques violents, constitue l'*explosion*. Quand celle-ci atteint son plus haut degré de vitesse et d'énergie, elle prend le nom de *détonation*.

Les effets mécaniques sont dus à l'acte même de l'explosion et à la détente qu'elle détermine : une portion de la force vive, inhérente aux molécules gazeuses, se communique alors soit aux projectiles, soit aux parois fracturées de l'enceinte et aux corps

environnants, lesquels se trouvent ébranlés, renversés, disloqués, brisés en morceaux et projetés dans diverses directions.

Ces phénomènes peuvent être produits par la détente simple d'un gaz comprimé à l'avance, ou d'une vapeur, engendrée par un liquide surchauffé; ou bien par une réaction chimique qui développe subitement, dans un système solide, liquide ou gazeux, un grand volume de gaz et une température élevée. La dernière méthode est surtout mise en œuvre dans les applications; parce que les effets en sont beaucoup plus puissants, pour un poids donné de matière active, et aussi parce qu'aucun appareil auxiliaire n'est nécessaire pour comprimer à l'avance les gaz, ou pour échauffer les liquides que l'on veut changer en vapeurs.

Le fusil à vent n'est jamais sorti des cabinets de Physique; les canons à vapeur produisent, avec plus de complication et de dépense, des effets incomparablement moindres que ceux des canons ordinaires. Les coins hydrauliques, employés quelquefois pour disloquer les roches, ne développent point de force vive et ne donnent pas lieu à une explosion proprement dite. Celle-ci ne saurait non plus se manifester lors des ruptures de pierres ou de métaux, produites par la dilatation presque irrésistible que l'eau éprouve au moment de sa congélation; ou bien par la dilatation plus puissante encore qui résulte de l'hydratation pure et simple de la chaux vive. Ces agents ont été proposés dans les mines; mais, je le répète, ils ne développent ni gaz, ni force vive, ni explosion véritable.

C'est donc aux réactions chimiques seulement que l'on a recours pour provoquer les effets explosifs. Parmi ces réactions mêmes, on se borne principalement, dans la pratique, à celles qui font intervenir l'oxygène, libre ou combiné, et les substances combustibles. Le mélange tonnant, formé par l'hydrogène et l'oxygène, est le type classique de ce genre de réactions; à poids égal, il fournit même une force vive supérieure à celle de tous les autres mélanges connus. Malheureusement le volume occupé par les corps primitifs est énorme, en raison de leur état gazeux: ce qui ne permet pas aux pressions développées pendant l'explosion d'atteindre une valeur fort élevée. En outre, l'état gazeux du mélange primitif nécessite l'emploi d'enveloppes hermétiques, pour empêcher la déperdition des gaz. Ce double inconvénient n'a pas permis de tirer parti des mélanges gazeux explosifs, non plus que de l'oxygène libre.

Au contraire, l'oxygène engagé dans une combinaison solide ou liquide, telle que l'azotate de potasse, l'acide azotique, le chlorate

de potasse, le bichromate de potasse, les oxydes métalliques, est employé, et employé d'une manière presque exclusive. Mais, parmi les composés qu'il forme, ceux qui affectent l'état liquide sont le plus souvent écartés, à cause de la nécessité de vases spéciaux pour les contenir. On mélange donc le composé oxydant avec une substance combustible, d'ordinaire solide, telle que le soufre, ou les sulfures, le phosphore, le zinc, l'antimoine, ou les autres métaux, le charbon, le sucre, les corps hydrocarbonés, le ferrocyanure de potassium, etc. Il y a plus : une seule combinaison oxygénée, l'azotate de potasse, a suffi, jusqu'à ces derniers temps, à la plupart des applications, dans la guerre et dans l'industrie.

Cependant, depuis quelques années, on a cherché à remplacer les mélanges où le corps comburant et le corps combustible sont associés mécaniquement, par des combinaisons plus intimes, obtenues à l'aide de la réunion des éléments azotiques et des éléments hydrocarbonés dans un seul et même composé défini : tels sont la nitroglycérine, la poudre-coton, le fulminate de mercure, le picrate de potasse. Certains corps non azotés, les éthers perchloriques, par exemple, ou l'oxalate d'argent, pourraient aussi être utilisés.

On a même eu recours à des composés exempts d'oxygène, tels que le diazobenzol et le sulfure d'azote, formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments, et renfermant dès lors une réserve d'énergie, que leur brusque décomposition fait reparaitre et permet de mettre en œuvre.

À l'origine et dans les premiers moments de leur découverte, l'étude des substances explosives a été faite surtout d'une manière empirique, aucune théorie exacte ne permettant d'en annoncer à l'avance les propriétés, ni de diriger la recherche de ces corps au milieu des essais aveugles de la pratique. J'ai essayé d'instituer cette théorie, d'après les principes généraux de la Chimie et de la Thermo-chimie, dans un petit livre publié pendant le siège de Paris et reproduit en 1872. Le présent Ouvrage, suite et développement de cette première ébauche, est fondé sur les mesures expérimentales de la chaleur de formation des combinaisons azotées, mesures nombreuses et difficiles, que j'ai exécutées et poursuivies par un travail sans relâche depuis douze années. En un mot, je me propose de définir la force des substances explosives par la seule connaissance des réactions chimiques, celles-ci déterminant le volume des gaz, la quantité de chaleur et, par suite, la force explosive.

L'Ouvrage est partagé en trois Livres :

Le Livre I^{er} comprend les *Principes généraux* :

Le Livre II est consacré à la *Thermo-chimie des explosifs*.

Il contient l'exposé complet de mes recherches personnelles sur la chaleur de formation des composés de l'azote, composés qui sont fondamentaux dans la fabrication des matières explosives.

Le Livre III traite de la *Force des matières explosives en particulier*. On y applique les principes et les résultats exposés dans les Livres précédents à l'étude spéciale de la force des matières explosives, telles que : gaz explosifs et mélanges gazeux, composés explosifs non carbonés, éthers azotiques, dynamites, fulmi-coton, pierates, composés diazoïques, poudres à base d'azotates, poudres à base de chlorates, etc.

LIVRE PREMIER.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

LIVRE PREMIER.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

CHAPITRE PREMIER.

FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN GÉNÉRAL.

1. La force d'une matière explosive peut être entendue de deux manières, qui répondent aux sens divers attribués à ce mot dans les applications, suivant que l'on envisage la pression développée ou le travail accompli. Ainsi l'on a souvent désigné par le mot *force* la *pression* développée par la matière explosive, ou plus exactement par les gaz qui résultent de sa décomposition : c'est elle qui détermine la rupture des projectiles creux et l'écartement des parois des trous de mine.

Mais cette notion est incomplète, car les coins hydrauliques et la solidification de l'eau produisent les mêmes pressions et ruptures, sans travail ultérieur notable; tandis que les effets des substances explosives comprennent, en outre, certains *travaux mécaniques*, tels que le broiement, ou la dislocation étendue des roches, la projection des balles, des boulets, et la dispersion des fragments mêmes des projectiles creux rompus par l'explosion.

2. Voici la liste détaillée des principaux travaux accomplis par les matières explosives, dans l'industrie et dans les applications militaires:

1^o Rupture des projectiles creux, par la poudre noire ou par ses succédanés.

2^o Rupture des masses de fonte ou de fer forgé, telles que les loupes des fonderies accumulées au-dessous des trous de coulée, ou même solidifiées dans les creusets des hauts-fourneaux et rendant toute opération ultérieure impossible. La poudre noire est à

peu près sans action sur de telles masses; mais la nitroglycérine, la dynamite, ainsi que la poudre-coton comprimée, cassent la fonte en morceaux et déchirent le fer forgé.

3° Rupture des ponts métalliques, qui doivent être tordus, déchirés, arrachés sur place, pour arrêter la circulation en temps de guerre; destruction de leurs débris à terre ou sous l'eau, pour la rétablir.

4° Déplacement, déformation, rupture des rails et des pièces métalliques, afin de mettre hors de service la voie d'un chemin de fer; percement et destruction des plaques de blindage des navires et autres constructions cuirassées.

5° Rupture ou mise hors de service des pièces de canon en acier, en fonte ou en bronze, soit par l'explosion intérieure d'une charge de dynamite dans la volée; soit par l'application extérieure de cette même substance sur la volée, au voisinage des tourillons qu'elle déforme; soit enfin par la destruction des affûts (rupture de la flèche ou de l'essieu).

6° Rupture des roches, au moyen de la dynamite, du coton-poudre ou de la poudre noire sous ses diverses formes (poudre de guerre, de mine, etc.). Cette rupture peut avoir pour objet : tantôt la simple dislocation de la roche; tantôt son débit en morceaux plus ou moins volumineux, lesquels demeurent en place, ou bien sont déblayés et abattus en tas pour une destination industrielle, ou même doivent être projetés dans les opérations militaires.

On peut enfin réaliser le broiement proprement dit de la roche en poussière, ou en très petits fragments, si l'on se propose d'y creuser un trou ou une chambre.

La diversité des roches, au point de vue de leur dureté, de leur ténacité, de leur caractère fissuré ou aquifère, introduit une très grande variété dans l'emploi des explosifs propres à produire tel ou tel effet voulu à l'avance.

Le pétardement des roches sous l'eau a donné lieu à des applications très intéressantes de la dynamite et du coton-poudre; elle a permis aux ingénieurs de réaliser des constructions jusque-là réputées impossibles.

7° Destruction et déblaiement des bancs de glaise et des ouvrages en terre, par la dynamite.

Creusement de chambres et d'entonnoirs dans l'argile et dans la terre; camoufflets et travaux divers des mines, à la guerre.

8° Démolitions des maçonneries en tout genre.

Écroulements des ponts, tunnels, constructions, galeries de mine.

9° Déblaiement des glaces et rupture des glaçons, par des dislocations étendues, auxquelles la dynamite est spécialement apte.

10° Ruptures de bois par fissurage, section, arrachement : telles que section d'arbres sur pied par la dynamite, dans les opérations de défrichage ou à la guerre; destruction de poteaux télégraphiques; enfoncement et renversement de palissades; déchirure et déblaiement de pilots sous l'eau; déchirure, arrachage et débit de souches enterrées.

11° Destruction de navires flottants; démolition de navires échoués et d'épaves sous-marines.

12° Destruction à distance des torpilles et mines placées sous l'eau, ou même en terre.

13° Projection des balles, boulets, obus, etc., dans les armes, canons, fusils, etc.

14° Projection des fusées, par la combustion d'une charge de poudre intérieure.

15° Mise de feu par les amorces et détonateurs, qui déterminent l'explosion d'une masse principale de poudre ou de dynamite.

Nous ne parlerons pas ici des effets pyrotechniques proprement dits, c'est-à-dire de l'emploi de la poudre comme agent producteur de lumière et de feux d'artifice, la théorie de ces effets étant d'un tout autre ordre que celle des questions que nous nous proposons de traiter.

3. Les applications des matières explosives qui viennent d'être énumérées sont dues à la fois, je le répète, à la pression et au travail développés par ces matières.

La *pression* dépend surtout de la nature des gaz formés, de leur volume et de leur température.

Le *travail*, au contraire, dépend principalement de la chaleur dégagée, laquelle mesure l'énergie développée.

En d'autres termes, le *travail maximum* qu'une matière explosive puisse effectuer est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée par la transformation chimique de la matière explosive, cette matière étant prise à la pression et à la température ambiantes, et ses produits supposés ramenés aux mêmes conditions.

4. Soit Q cette quantité de chaleur, exprimée en calories, le travail correspondant, traduit en kilogrammètres, sera : $\frac{1}{425} Q$, d'après l'équivalent mécanique de la chaleur.

Ce chiffre exprime l'énergie potentielle de la matière explosive.

C'est là, sans doute, une limite qui n'est jamais atteinte dans la

pratique; mais il est indispensable de la connaître, comme le seul terme absolu des comparaisons.

5. La transformation effective de cette énergie en travail dépend du volume des gaz, de leur température et de la loi de la détente. Elle est toujours incomplète. Il y a plus : une portion seulement de ce travail lui-même est utilisée dans les applications. Par exemple, dans les armes, le travail qui communique au projectile sa force vive est le seul dont on tire parti; il représente le rendement véritable; tandis que les travaux effectués, tant aux dépens de la masse de l'arme que par les gaz et l'air projetés, sont perdus.

Une fraction notable de l'énergie demeure d'ailleurs inutile, sous forme de chaleur emmagasinée dans les gaz, ou communiquée au projectile, à l'arme, etc.

Le calcul de ces répartitions diverses de l'énergie entre l'échauffement proprement dit, les travaux mécaniques accomplis, la force vive communiquée, les mouvements vibratoires du sol et de l'air, etc., est fort compliqué. Voici cependant quelques notions générales à cet égard, notions qu'il paraît utile de présenter ici.

Au point de vue des travaux auxquels les matières explosives sont destinées, on distingue les *poudres brisantes*, les *poudres rapides* et les *poudres lentes*; les *poudres fortes* et les *poudres faibles*.

6. *Poudres brisantes.* — Les matières dont la transformation chimique est très rapide, telles que le fulminate de mercure, produisent surtout les effets dus au broiement sur place des rochers, ou à la division de l'enveloppe des projectiles creux en une multitude de petits fragments, l'élasticité de l'ensemble n'ayant pas le temps d'entrer en jeu. Elles constituent ce qu'on appelle des *poudres brisantes*.

Il y a plus, la force vive de translation communiquée aux particules de matière contiguës à la poudre devient prédominante, par suite de la production subite des pressions énormes qui caractérisent ce genre de poudres. Leur influence s'exerce dès lors d'une façon toute spéciale sur les gaz environnants; les molécules de ceux-ci se trouvent projetées tout d'un coup, avec une vitesse très supérieure à celle de leur translation actuelle, laquelle est, comme on sait, comparable à la vitesse même du son dans ces gaz. Par suite, les molécules gazeuses tendent à s'accumuler les unes sur les autres et à produire des effets de choc et même de cisaillement,

analogues à ceux qui résulteraient du choc ou de la pression d'un corps solide extrêmement dur.

La transmission des explosions par influence, par l'intermédiaire d'un gaz inerte, est due à un mécanisme du même ordre.

Tels sont les travaux extrêmes produits par l'explosion presque instantanée d'une poudre brisante.

7. Poudres fortes et rapides. — Mais, si l'on ralentit un peu la décomposition, et si l'énergie potentielle est considérable, la substance explosive tend à provoquer, suivant la direction de moindre résistance, des déchirements, même dans les métaux les plus résistants. Ces effets s'étendent au loin, au sein des matières compactes et médiocrement tenaces : ce sont alors des effets de dislocation. Ils se manifestent sans projection, si les masses auxquelles le mouvement est communiqué sont considérables.

Avec des poudres fortes et rapides, on peut supprimer ou réduire le bourrage; la communication des pressions se faisant au contact, et avant que les matières aient eu le temps de fuir devant les gaz compresseurs.

C'est ainsi qu'une charge assez faible de dynamite, posée à l'air libre sur une pierre de taille et recouverte par un simple sac à terre, suffit pour briser cette pierre en petits morceaux. Une seule cartouche renfermant 150^{gr} de dynamite (à 75 pour 100 de nitroglycérine) brise ainsi un bloc d'une surface égale de 60 à 80^{dm} sur une épaisseur de 0^m,40. Le morceau est débité suivant des fentes, rayonnant autour du centre d'explosion et analogues à celle qu'aurait produite la chute d'un mouton de fer tombant d'une grande hauteur. En somme, l'effet est celui d'un choc gigantesque et extrêmement brusque. Par suite, la dynamite peut être employée pour fendre un bloc, suivant un plan déterminé, à la façon d'un coin. Il suffit de tracer un sillon à la surface, avec un trou central où l'on place la charge.

C'est aussi en raison de ce mode de propagation des pressions que la profondeur du trou de mine peut être beaucoup réduite avec la dynamite.

Ce n'est pas tout. Dans un trou de mine, les lits de carrière et les crevasses dans la roche troublent peu l'action d'une telle poudre, pourvu que les lits ou crevasses ne soient pas dirigés vers le centre d'ébranlement.

Aussi ces poudres sont-elles préférables de beaucoup dans les terrains fissurés et aquifères; elles excellent pour rompre un banc

de silex, ou une brèche caillouteuse. Leurs conditions d'action permettent également de percer des trous de mine de profondeur médiocre et perpendiculaire à la surface libre, même dans la direction de moindre résistance, et sans qu'il y ait lieu de s'occuper du fendillement de la roche.

Avec de telles poudres, les effets des coups de mine successifs dans une même chambre s'accroissent, c'est-à-dire que les fissures produites par le premier coup sont prolongées par le second; ce qui permet d'obtenir des morceaux de plus grandes dimensions que si l'on avait opéré en une seule fois avec toute la dose de dynamite.

Ces divers phénomènes caractérisent bien l'action de la dynamite, envisagée comme type des poudres fortes et rapides.

8. *Poudres fortes et lentes.* — La poudre noire ou poudre de guerre est aussi une poudre forte, quoique notablement moins puissante à poids égal que la dynamite; mais c'est en même temps une poudre *lente*: elle exerce une pression qui croît plus lentement et dure plus longtemps. Elle ne brise pas les matériaux sur place en petits fragments: propriété de la poudre noire fort appréciée dans certains cas, tels que l'exploitation de la houille, substance qu'il importe de débiter en morceaux aussi gros que possible et qui est cependant très fragile et fissurable.

La poudre noire fracture un projectile creux en un nombre de fragments bien moins considérable, et qui sont dès lors lancés plus loin pour une même dépense d'énergie; une moindre dose de celle-ci ayant été dépensée dans le travail de fragmentation.

Par contre, la poudre noire produit peu d'effet et ne rompt pas la pierre dans une mine, suivant les directions où la masse est très compacte et très adhérente. Elle débouffe facilement, si le bourrage n'a pas une résistance supérieure à celle de la direction où la roche résiste le moins. De là, la nécessité de faire des trous de mine très profonds et parfois inclinés à 45°, afin de pouvoir donner au bourrage une longueur convenable: ce qui augmente la dépense.

Les masses détachées dans la direction de moindre résistance sont souvent projetées par la poudre noire à de petites distances.

Les fentes et les délits voisins de la charge atténuent l'effet du coup de mine avec de la poudre noire. Ils peuvent le restreindre jusqu'à l'annihiler, s'ils traversent le forage, la dilatation des gaz de la poudre s'effectuant parfois dans les cavités intérieures: on dit alors que la mine *souffle*. Aussi, dans les terrains fendillés, faut-il souvent perdre beaucoup de temps à fermer avec de l'ar-

gile fortement battue les fissures communiquant avec le trou de mine; tandis que ce travail est inutile avec la dynamite. C'est pour les mêmes motifs que la poudre noire produit peu d'effet dans les roches argileuses ou aquifères, dans les tufs calcaires, dans les conglomérats, dans les banes de silex très résistants suivant un sens, mais très peu épais suivant un autre.

Elle produit peu d'effet, pour des raisons contraires, dans les roches très dures et tenaces, telles que la quartzite et certains feldspaths.

La force de la poudre noire est d'ailleurs moindre; car l'effet d'une partie de dynamite est regardé dans la pratique comme équivalent à celui de $2\frac{1}{2}$ parties de poudre noire. Ces circonstances expliquent la préférence donnée à la dynamite dans la plupart des travaux de mine.

Cependant la poudre noire conserve, comme on vient de le dire, certains avantages, dus à l'accroissement plus lent de sa pression; ce qui lui permet de transmettre l'effort à distance, par exemple dans les banes de houille, ou bien encore dans le bois et suivant la direction des fibres. Dans les remblais récents, les pressions trop subites des poudres rapides brisent la masse et se dépensent en travaux locaux, sans grand effet; tandis que la tension plus lente de la poudre noire déplace la terre et la projette suivant les directions de moindre résistance.

On voit par ces détails et ces exemples quel rôle la vitesse de l'explosion joue dans la transformation de l'énergie en travail.

9. En résumé, la force des matières explosives se traduit par les pressions qu'elles exercent et par le travail qu'elles développent.

Les pressions résultent du volume que les gaz occupent à la température de l'explosion. Le travail est dû à la chaleur produite: sa répartition entre les matières explosives et les masses qui les entourent dépend de la vitesse avec laquelle les gaz se développent.

Ces conditions fondamentales, volume des gaz et chaleur, sont les conséquences de la réaction chimique: toute réaction qui dégage des gaz, ou qui accroît le volume d'un gaz préexistant, peut donner lieu à une explosion.

10. Il résulte de là que, pour définir la force d'une matière explosive, les données suivantes sont nécessaires: réaction chimique; chaleur dégagée; volume des gaz; vitesse de la réaction.

La réaction chimique est connue d'après les données suivantes:

1° La composition chimique de la matière explosive;

2^e La *composition des produits de l'explosion* ;

3^e Cette dernière peut varier, pendant le cours des températures qui se succèdent à partir du premier moment de l'inflammation, c'est-à-dire qu'il importe de tenir compte de la *dissociation*.

Ces trois données essentielles qui caractérisent la réaction, savoir : composition chimique de la matière explosive, composition chimique des produits de l'explosion, et enfin dissociation, seront étudiées sous le titre général de *composition chimique*, dans le second Chapitre.

On doit préciser également la *quantité de chaleur* dégagée dans la réaction : ce sera l'objet du Chapitre III.

Le *volume des gaz* formés sous la pression normale détermine la *pression*, dans une capacité donnée. Ce volume change avec la température, qui dilate les gaz permanents et détermine la transformation en gaz de certains corps liquides ou solides à la température ordinaire, l'eau par exemple. Le Chapitre IV sera consacré à ces études.

Observons que les données relatives au volume des gaz résultent *a priori* de la connaissance de la transformation chimique et de la chaleur dégagée, dans toute réaction exactement connue.

La rapidité avec laquelle la réaction s'accomplit donne lieu aux problèmes suivants, indispensables pour la définition complète des explosifs :

1^o *Origine des réactions* ;

2^o *Vitesse moléculaire des réactions* ;

3^o *Vitesse de propagation des réactions*.

Les notions de cet ordre seront comprises dans le Chapitre V, sous le titre de *Durée des réactions explosives*.

Dans le Chapitre VI, on rattachera aux mêmes notions tout un ensemble de phénomènes, désignés sous le nom d'*explosions par influence*. Ces phénomènes, découverts depuis peu d'années, nous ont paru mériter d'être présentés à part et avec des développements circonstanciés.

Enfin le Chapitre VII, consacré à *Fonde explosive*, renferme un essai sur la théorie rationnelle des effets explosifs et sur leur propagation dans les gaz.

En traitant ces questions, nous aurons exposé l'ensemble des notions générales, aujourd'hui connues, sur les substances explosives.

CHAPITRE II.

COMPOSITION CHIMIQUE.

§ I. — Composition initiale.

1. La *composition chimique de la matière explosive* en détermine les propriétés. Dès lors on doit toujours admettre, pour pouvoir faire la théorie, que cette composition est connue à l'avance.

Tantôt la matière est constituée par le mélange de diverses substances, capables de produire l'explosion par leurs actions réciproques : telles sont les poudres noires à base d'azotate de potasse (poudres de chasse, de guerre, de mine) et les poudres à base de chlorate, moins usitées. Ici l'on met simplement en présence, à l'état de mélange aussi intime que possible, des corps combustibles (soufre et charbon) et un corps comburant, l'azotate ou le chlorate, qui constitue un « magasin d'oxygène », comme on disait autrefois.

Tantôt, au contraire, l'explosion est produite par la transformation d'un principe unique et défini, tel que le sulfure d'azote, le fulminate de mercure, la poudre-coton, la nitroglycérine, le picrate de potasse, tous corps renfermant de l'azote. Dans l'ordre des corps non azotés, on pourrait employer l'oxalate d'argent, l'oxalate de mercure, les acétylures métalliques, les éthers perchloriques, etc.

On conçoit à cet égard que tout mélange ou tout corps défini, susceptible de produire une réaction chimique rapide, avec production de gaz ou de vapeurs, joue le rôle de matière explosive : ce qui en étend indéfiniment la liste théorique.

Un gaz actuellement liquéfié ou comprimé dans un récipient peut aussi donner lieu à une explosion.

Sous le nom de *corps explosifs* nous ne comprendrons pas cependant les liquides vaporisables ou les corps décomposables par la chaleur, enfermés dans des vases qui exigent un échauffement exté-

rieur pour faire explosion : toute l'énergie étant ici empruntée à l'échauffement lui-même.

Il est également nécessaire que la réaction explosive se produise sans le concours de l'air atmosphérique : autrement nous aurions affaire à une matière inflammable, et non à une matière explosive par elle-même.

Cependant cette dénomination conserve sa valeur, si on l'applique à l'ensemble de la masse formée par un mélange de l'air associé au gaz des marais (grisou) ; ou bien par de l'air et du gaz d'éclairage, ou par de l'air associé à l'éther, à l'essence de pétrole, etc., tous mélanges capables de donner naissance à de véritables explosions. Ces explosions jouent un rôle malheureusement trop fréquent dans les mines, dans les fabriques et même dans les habitations ; mais l'industrie et la guerre n'y ont pas recours. Dans la pratique des matières explosives les mélanges gazeux n'interviennent pas et l'on n'emploie guère que des corps azotés et des mélanges combustibles, contenant des azotates ou des chlorates.

2. Lorsqu'il s'agit d'un principe unique, ce principe renferme en général des éléments comburants et des éléments combustibles, réunis et en quelque sorte juxtaposés au sein de la molécule ; de façon à pouvoir y développer une sorte de *combustion interne* et, par suite, une action plus énergique et plus rapide que celle qui résulterait d'un simple mélange.

3. Ce principe est le plus souvent un corps oxygéné et même, d'ordinaire, un corps engendré par l'action de l'acide azotique sur les matières organiques : c'est-à-dire un éther azotique (nitroglycérine, nitromannite), ou bien un composé nitré (acide picrique et ses dérivés). L'éther perchlorique donne lieu à des effets analogues, et pareillement l'oxycyanure de mercure, composé dans lequel l'oxygène est susceptible de brûler le carbone. Il en est surtout de même de l'azotate d'ammoniaque, du bichromate d'ammoniaque et du perchlorate d'ammoniaque, substances dans lesquelles l'oxacide apporte son oxygène et l'ammoniaque son hydrogène.

Cependant on emploie aussi des dérivés plus complexes, tels que le fulminate de mercure. Ces dérivés peuvent même être exempts d'oxygène, comme le diazobenzol et le sulfure d'azote, corps formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments et susceptibles de se décomposer en sens inverse, avec dégagement de chaleur.

Ceci montre combien étaient inexactes les anciennes opinions,

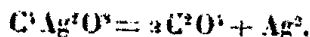
d'après lesquelles la mesure de la force explosive d'une matière était tirée du poids d'oxygène disponible, c'est-à-dire susceptible de jouer le rôle de comburant, qu'elle renfermait.

4. Le composé explosif peut être employé pur, ou mélangé avec une substance inerte, destinée à atténuer la violence de l'explosion et à transformer un agent brisant en agent simplement propulsif ou dislocateur. C'est ce que l'on fait, par exemple, pour la dynamite ordinaire, mélange de silice et de nitroglycérine; ou bien encore pour la poudre-coton humide ou paraffinée.

On peut au contraire mélanger le corps explosif avec une substance analogue, destinée à en accroître l'effet, comme il arrive pour la dynamite à base active.

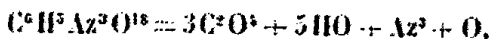
5. A cet égard, il convient de distinguer trois cas fondamentaux, suivant le rapport entre l'oxygène et les éléments combustibles, dans le corps explosif.

Ou bien ce rapport est celui d'une combustion totale; ce qui arrive pour l'oxalate d'argent, résoluble par l'explosion en acide carbonique et argent métallique



Ou bien l'oxygène fait défaut; ce qui est le cas du picrate de potasse, $C^{12}H^3K^1Az^3O^{11}$, et de la poudre-coton;

Ou bien, au contraire, l'oxygène est en excès; ce qui est le cas de la nitromannite et de la nitroglycérine



Dans le dernier cas, il peut y avoir avantage à utiliser toute l'énergie du corps explosif en ajoutant un corps combustible, tel que du charbon, ou mieux du coton-poudre, explosif par lui-même, en proportions convenables (*gomme explosive* ou *dynamite-gomme*).

Dans le second cas (défaut d'oxygène), on peut ajouter au corps explosif un comburant, chlorate ou azotate de potasse.

6. Cependant les mélanges à combustion totale ne sont pas toujours ceux qui répondent au plus grand effet utile, sous un poids et dans des conditions donnés. La poudre noire, par exemple, mélangée avec une dose de nitre précisément capable de la brûler entièrement, développe, à poids égal, moins de gaz et par suite une pression moindre et elle produit des effets plus restreints que la poudre ordinaire, dans laquelle l'oxygène fait défaut.

7. Les effets qui résultent du remplacement d'un corps, d'un sel par exemple, par un sel équivalent, dans les mélanges explosifs, méritent une attention particulière. Bornons-nous aux azotates.

Soit d'abord une substitution simple et qui n'altère pas le caractère d'une poudre, celle de l'azotate de soude ou de l'azotate de baryte à l'azotate de potasse. Le mélange fait dans des proportions équivalentes ne changerait guère les quantités de chaleur dégagées, non plus que les volumes gazeux, dans une combustion totale. Mais, en supposant même que dans une combustion incomplète, telle que celle de la poudre noire, aucune altération dans les réactions chimiques ne fût produite de ce chef, il n'en est pas moins vrai que l'introduction de l'azotate de baryte à la place de l'azotate de potasse aurait pour résultat d'augmenter le poids absolu des mélanges, et par suite de diminuer la pression et la chaleur développée par 1^{kg} de la nouvelle poudre. En effet, l'équivalent de l'azotate de potasse AzO^6K , étant égal à 101, celui de l'azotate de baryte, AzO^6Ba , s'élève à 130,5; ce qui augmente d'un tiers le poids du comburant nécessaire pour brûler un poids donné de combustible.

Au contraire, l'azotate de soude, AzO^6Na , ayant pour équivalent 85, il en faudra un poids moindre d'un sixième, par rapport à l'azotate de potasse. La chaleur dégagée par ce poids, qui fournit une même dose d'oxygène au combustible, est d'ailleurs à peu près la même. La substitution de l'azotate de soude à l'azotate de potasse est donc avantageuse sous ce rapport. En fait, elle a été réalisée par l'industrie, dans les travaux de l'isthme de Suez. Malheureusement les propriétés hygrométriques de l'azotate de soude ne tardent pas à déterminer l'altération des mélanges qu'il concourt à former et l'affaiblissement de leurs propriétés explosives.

L'azotate de cuivre, AzO^6Cu , serait sans doute préférable à tout autre, parce que son équivalent est un peu moindre que celui de l'azotate de potasse, et surtout parce que ce sel, à poids équivalent, fournit aux corps combustibles un cinquième d'oxygène de plus que les azotates alcalins, en raison de la réduction totale du cuivre. Ceci mérite attention, car le potassium, le sodium, le baryum demeurent après l'explosion à l'état de carbonates. En raison de cette double circonstance : équivalent moindre et proportion d'oxygène disponible plus forte, la chaleur dégagée par un même poids d'azotate de cuivre, en brûlant un même combustible, surpasse notablement celle que produisent les sels alcalins. Malheureusement l'azotate de cuivre est tellement avide d'eau, qu'il n'a pu être obtenu jusqu'ici sous la forme anhydre.

L'azotate de plomb, AzO^6Pb , et l'azotate d'argent, AzO^6Ag , au contraire, sont faciles à obtenir anhydres et offrent comme combustibles des avantages égaux ou supérieurs à ceux de l'azotate de cuivre employé à équivalents égaux. Mais, à poids égaux, cet avantage n'existe plus, parce que leurs équivalents (165, 5 et 171) sont trop élevés. Le prix de l'azotate d'argent s'opposerait d'ailleurs à son emploi courant.

8. J'ai cru devoir entrer dans ces détails, afin de montrer quelles conditions diverses interviennent, lorsqu'il s'agit de constituer un mélange explosif, utilisant le mieux possible les combustibles et les combustibles. On conçoit dès lors comment la pratique est conduite chaque jour à faire une multitude d'essais, pour composer des substances explosives répondant à la variété indéfinie des applications. Mais l'empirisme de ces essais doit être dirigé par certaines règles, déduites des théories chimiques et dynamiques.

§ 2. — Produits de l'explosion.

1. La composition des produits de l'explosion peut être prévue à l'avance, toutes les fois que la matière explosive contient assez d'oxygène pour transformer les éléments en composés stables et parvenus au plus haut degré d'oxydation : ce qui est le cas de la nitroglycérine et de la nitromannite. Cette limite répond aussi à l'effet thermique maximum. Elle n'est pas toujours atteinte dans la pratique, surtout par les mélanges qui renferment de l'azotate de potasse, à cause de la promptitude des réactions chimiques et mécaniques et du refroidissement.

La décomposition explosive de certains composés binaires, tels que le sulfure d'azote, donne lieu également à des produits prévus.

2. Au contraire, quand l'oxygène ne suffit pas pour une oxydation totale, ou bien quand il s'agit de substances ternaires non oxygénées, telles que le diazobenzol, les produits formés varient d'ordinaire avec les conditions de l'explosion : température, pression, détente, effets mécaniques, etc. Tel est aussi le cas de la poudre noire, de la poudre-coton et du pierate de potasse.

Dans ces circonstances, la composition des produits ne peut être annoncée à l'avance ; mais elle doit être déterminée par des analyses spéciales et pour chaque condition de la réaction.

3. Je citerai à cet égard mes expériences relatives à l'influence de la température initiale et de la vitesse de l'échauffement sur le mode de décomposition des corps ⁽¹⁾, et spécialement les sept différents modes de décomposition, les uns endothermiques, les autres exothermiques, de l'azotate d'ammoniaque, composé défini qui donne lieu à des conclusions plus décisives que les simples mélanges.

4. En effet, les décompositions que l'azotate d'ammoniaque subit sous l'influence de la chaleur sont au nombre de sept, savoir :

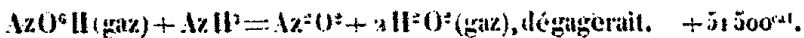
1° La dissociation, c'est-à-dire la décomposition partielle de l'azotate d'ammoniaque fondu, ou même gazeux, en acide azotique gazeux et ammoniaque, laquelle paraît se produire avant toute autre et à une plus basse température. Elle répond nécessairement à une absorption de chaleur, soit $-41\,300^{\text{cal}}$, à partir de l'azotate solide, et $-37\,000$ environ depuis le sel fondu.

2° La formation du protoxyde d'azote au moyen de l'azotate d'ammoniaque, laquelle se produit à une température plus haute et sous l'influence d'un échauffement ménagé. Or la réaction

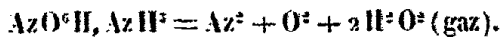


le sel fondu, environ $+14\,000$ calories.

Si l'on supposait la décomposition préalable du sel en acide azotique gazeux et ammoniaque et l'action véritable exercée entre ces deux composés, la formation du protoxyde d'azote



3° Sous l'influence d'un échauffement brusque, on voit apparaître les décompositions explosives proprement dites de l'azotate d'ammoniaque. L'une d'elles engendre de l'azote et de l'oxygène :



Cette réaction dégage, depuis le sel solide :

$$+30\,700^{\text{cal}};$$

depuis le sel fondu environ :

$$+35\,000^{\text{cal}}.$$

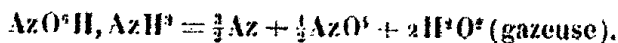
4° On observe encore la formation de l'azote et du bioxyde d'azote



(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 43 et 45.

ce qui dégage, le sel supposé solide et l'eau gazeuse : + 9200^{cal}; le sel fondu : + 13 000^{cal} environ.

5° Un dégagement de chaleur analogue se manifeste lorsque l'azotate d'ammoniaque engendre de l'azote, de l'eau et de l'acide hypoazotique :



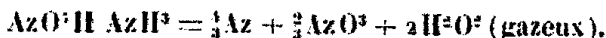
Cette réaction dégage, à partir du sel solide,

$$+ 29 500^{\text{cal}};$$

depuis le sel fondu, environ :

$$+ 33 500^{\text{cal}}.$$

6° On conçoit encore la transformation de l'azotate d'ammoniaque en azote, eau et acide azoteux :



Cette réaction dégage, à partir du sel solide :

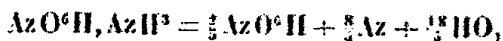
$$+ 23 300^{\text{cal}};$$

depuis le sel fondu, environ :

$$+ 27 000^{\text{cal}};$$

elle ne se produit jamais seule; l'acide azoteux existant seulement à l'état dissocié, en présence du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique.

7° Enfin l'azotate d'ammoniaque peut se résoudre en acide azotique gazeux, azote et eau gazeuse, sous certaines influences, celle de la mousse de platine par exemple,



réaction qui dégage, depuis le sel solide :

$$+ 33 400^{\text{cal}}$$

depuis le sel fondu, environ :

$$37 500^{\text{cal}}.$$

Ainsi l'azotate d'ammoniaque peut éprouver jusqu'à sept modes de décomposition, distincts ou simultanés. Ces modes divers, ou plus exactement la prédominance de quelqu'un d'entre eux, dépendent de leur vitesse relative et de la température à laquelle se produit la décomposition. Or ladite température n'est pas fixe; elle est elle-même subordonnée à la vitesse de l'échauffement (voir

Annales de Chimie, 4^e série, t. XVIII, p. 128, 152, et surtout p. 154). J'ai établi par un grand nombre d'observations que chaque mode de décomposition d'une substance donnée se développe à partir d'une certaine température, et que, dans un intervalle de temps déterminé, il transforme un poids limité de matière.

J'insiste spécialement sur cette aptitude singulière, que présente l'azotate d'ammoniaque à éprouver plusieurs modes de décomposition distincts, suivant la vitesse de l'échauffement et la température à laquelle le corps est porté. Parmi ces décompositions, les unes ont lieu avec dégagement de chaleur, les autres avec absorption de chaleur.

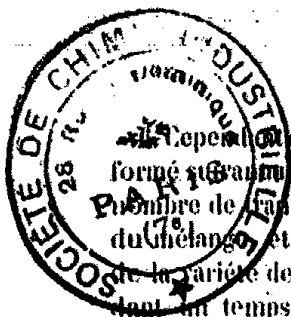
3. Une aptitude analogue se trouve chez la plupart des corps décomposables avec dégagement de chaleur et surtout chez les corps explosifs proprement dits. Elle se manifeste surtout en raison de la diversité des conditions locales développées par un échauffement progressif, dans une masse qui ne se décompose pas instantanément.

Au contraire, l'explosion subite des matières détonantes, quand elles sont constituées par un composé chimique défini, tel que la poudre-coton, la nitroglycérine, le fulminate de mercure, etc., et quand l'explosion est franchement déterminée par une réaction brusque, réalisant des dispositions uniformes dans la masse tout entière; dans ces circonstances, dis-je, l'explosion des matières détonantes paraît devoir engendrer, en général, des produits simples et stables. Les conditions extrêmes de température et de vibration moléculaire qui président au phénomène ne permettent guère qu'il en soit autrement, *dans une masse moléculairement homogène*.

C'est, en effet, ce qui se trouve vérifié pendant l'explosion de la poudre-coton, étudiée par MM. Sarrau et Vieille. Si les observateurs antérieurs avaient aperçu des décompositions plus compliquées avec la poudre-coton, c'est qu'ils s'étaient placés dans des conditions où la masse éprouvait des refroidissements partiels et se décomposait en certains points par distillation, plutôt que par explosion véritable.

Les recherches que j'ai exécutées en commun avec M. Vieille sur l'explosion du fulminate de mercure ont établi que cette substance se décompose aussi de la façon la plus simple, en oxyde de carbone, azote et mercure.

Avec la poudre de guerre, la diversité des conditions locales de la combustion ne saurait, quoi qu'on fasse, être évitée; parce qu'un mélange mécanique de trois corps pulvérisés ne peut jamais atteindre le degré d'homogénéité d'une combinaison véritable.



Chaque produit de l'explosion n'en est pas moins formé par une loi régulière; tous résultent, en somme, d'un petit nombre de transformations dérivées, se produisant en divers points du mélange, et dont la diversité est, je le répète, la conséquence de la variété des conditions locales. S'ils restaient en contact pendant un temps suffisant, les produits éprouveraient des actions réciproques, capables de les ramener à un état unique, celui qui répondrait au maximum de la chaleur dégagée (à la température et dans les conditions mêmes de l'expérience); mais le refroidissement subit qu'ils éprouvent ne permet pas à cet état de se réaliser. Le mode de la détente, la nature des travaux accomplis et la transformation plus ou moins avancée de la chaleur en travail, au moment de l'explosion, doivent jouer ici un rôle considérable.

Cette diversité dans les produits concourt à expliquer les effets si variés que peut produire l'explosion d'un seul et même corps, suivant le mode d'inflammation.

§ 3. — Dissociation.

1. Pour avoir une notion plus complète des effets exercés par les matières explosives, il est nécessaire d'examiner non seulement les produits obtenus après le refroidissement, mais encore ceux qui prennent naissance pendant la durée de l'explosion et à partir du moment où le système est porté à la plus haute température. Or ces premiers produits sont parfois plus simples que ceux que l'on observe après refroidissement : ils résultent à la fois d'une combinaison moins avancée, comme il arrive pour un polysulfure résoluble en soufre et monosulfure, et d'une combinaison moins complète, comme il arrive pour la vapeur d'eau qui coexiste en partie avec ses éléments, hydrogène et oxygène.

Je dis qu'il est indispensable de tenir compte des phénomènes de dissociation. En effet, les quantités de chaleur et les volumes gazeux sur lesquels nous raisonnons sont mesurés à zéro et sous la pression de 1^{mm}. Ce calcul est acceptable pour les composés explosifs qui se résolvent en leurs éléments, tels que le sulfure d'azote; ou bien encore pour ceux qui fournissent des composés binaires simples et stables, tels que le fulminate de mercure, entièrement résoluble en mercure, azote et oxyde de carbone. Mais il n'en est pas de même lorsqu'il se forme de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, du polysulfure de potassium, du sulfate, du carbonate de potasse, etc. Les composés observés dans ces conditions n'existent

probablement ni tous, ni en totalité, à la haute température développée pendant la réaction; ils sont remplacés sans doute, en tout ou en partie, par des combinaisons plus simples, voire même par leurs éléments. Par suite, la quantité de chaleur correspondant aux réactions réelles est inférieure à la quantité mesurée, ou calculée d'après les produits que l'on observe après refroidissement: ce qui tend à abaisser la température maximum, ainsi que la pression correspondante. Ce dernier point mérite d'être examiné de plus près.

2. Nous allons établir que la pression d'un système gazeux est toujours diminuée par le fait de la dissociation.

A première vue, il semble que ce soit là un paradoxe, la dissociation ayant pour effet d'augmenter le volume des gaz réduits à 0° et $0^{\text{m}},760$, lorsqu'il y a condensation dans l'acte de la combinaison: ce qui arrive pour la formation de la vapeur d'eau, par exemple, ou pour celle de l'acide carbonique. Cependant, si l'on examine les choses de plus près, on reconnaît bientôt que, dans tous les cas connus, la chaleur dégagée par la réaction est telle qu'elle augmente le volume gazeux, si l'on opère sous pression constante. Elle augmente par conséquent la pression, si l'on opère sous volume constant. Ces effets, dis-je, sont tels que la chaleur dégagée augmente le volume gazeux, dans une proportion supérieure à la condensation; celle-ci étant calculée d'après l'hypothèse d'une combinaison totale, effectuée à la température initiale du système.

En d'autres termes, la pression d'un système gazeux ne saurait diminuer, en général, par le fait d'une réaction exothermique et au moment où celle-ci s'accomplit à volume constant, en donnant naissance uniquement à des produits gazeux.

Réciproquement, elle ne saurait être accrue par la dissociation.

3. Faisons le calcul de ces changements :

La pression dépend de la température développée et de l'état de condensation des produits.

Soit t la température développée par la réaction réelle, celle-ci étant opérée à volume constant, et en admettant que toute la chaleur dégagée ait été employée à échauffer les produits;

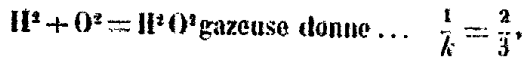
Soit V la somme des volumes des corps gazeux qui font partie du système initial, en les supposant réduits à 0° et $0^{\text{m}},760$.

A la température t , le système final renferme un certain nombre de corps gazeux;

Soit encore V' le volume réduit que ces corps occuperaient, si l'on pouvait les amener sans changement d'état à 0° et $0^{\text{m}},760$.

Le rapport des volumes réduits $\frac{V_1}{V} = \frac{1}{k}$ exprime la condensation produite par la réaction : il s'applique à toute température et pression, d'après les lois ordinaires.

Ce rapport peut être évalué aisément, pour toute réaction chimique dont les formules sont rapportées aux volumes moléculaires. Par exemple,



Calculons maintenant la pression développée pendant la réaction, à volume constant et à la température t ; la température initiale étant zéro et la pression initiale h .

En admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la pression deviendra

$$h \times \frac{1}{k} (1 + \alpha t).$$

α étant égal à $\frac{1}{273}$, comme on sait.

Cette pression sera supérieure à la pression initiale si $1 + \alpha t > k$;

Elle sera moindre, si $1 + \alpha t < k$;

Enfin elle lui sera égale si $1 + \alpha t = k$.

Observons que $t = \frac{Q}{c}$; Q étant la quantité de chaleur dégagée dans la réaction et c la chaleur spécifique moyenne des produits entre zéro et t° .

4. Développons cette solution.

La pression augmente si la condensation est nulle, c'est-à-dire si l'on a $k = 1$ (chlore et hydrogène : combustion du cyanogène par l'oxygène);

Elle augmente surtout s'il y a dilatation, c'est-à-dire si l'on a $k < 1$ (combustion de l'acétylène par l'oxygène); attendu que Q est positif dans toute réaction directe et rapide entre les corps gazeux.

Soit maintenant $k > 1$; cette condensation est toujours comprise entre certaines limites pour les composés gazeux définis, limites telles que $k = 4 : k = 3, 2, 1 \frac{1}{2}$. Dès lors la condition fondamentale

$$1 + \alpha \frac{Q}{c} < k, \quad \text{c'est-à-dire } Q < 273(k-1)c,$$

condition nécessaire pour déterminer une diminution de pression, ne saurait être réalisée; si ce n'est dans des cas tout à fait exceptionnels et tels que la chaleur dégagée par une réaction intégrale soit très faible et en dehors de toutes les réactions observées.

On peut s'en assurer, en faisant le calcul au moyen des chaleurs spécifiques à volume constant (déduites des chaleurs spécifiques à pression constante, que Regnault a déterminées pour beaucoup de corps).

5. On peut aussi faire le calcul d'une manière plus générale, en admettant, avec M. Clausius; que les chaleurs spécifiques à volume constant ont une valeur identique pour les poids atomiques des divers corps simples; que cette valeur est égale à 2,4; nombre trouvé pour $H = 1$; enfin qu'elle ne change pas par le fait de la combinaison.

En effet, W étant la quantité de chaleur dégagée dans une réaction entre corps gazeux, rapportée aux poids atomiques, et m le nombre de poids atomiques qui concourent à la réaction, la pression ne diminuera que si l'on a

$$W < 655m(k - 1).$$

Il est facile de voir que cette condition n'est pas remplie dans les combinaisons gazeuses les mieux connues. En faisant le calcul, soit à l'aide de cette formule, soit à l'aide de la précédente, je n'ai même réussi à découvrir aucun exemple de diminution de pression, parmi les nombreuses réactions que j'ai examinées.

Observons qu'il suffit de faire le calcul pour la réaction supposée intégrale, la conclusion demeurant la même pour la réaction supposée partielle, c'est-à-dire dans le cas de la dissociation. Il est facile de le démontrer: car la portion non combinée n'apporte pas de chaleur et n'intervient que par la différence entre la chaleur spécifique des composés et la somme de celles des composants, différence nulle d'après l'hypothèse de Clausius.

6. Sans m'étendre davantage sur cette discussion, je crois qu'on peut en déduire la proposition générale suivante, relative à la combinaison chimique:

La chaleur dégagée dans une réaction effectuée entre des corps gazeux et avec formation exclusive de produits gazeux, en la supposant appliquée exclusivement et sans aucune perte à échauffer les produits, est telle qu'il y a toujours accroissement de pression, lorsqu'on opère à volume constant.

Cette proposition a des applications fort essentielles dans l'étude des matières explosives. Elle s'applique seulement aux gaz formant des composés gazeux : car il est évident que la formation d'un composé solide, au moyen de composants gazeux, donnerait lieu à une diminution de pression.

L'influence de la dissociation étant ainsi définie par un abaissement dans la pression des systèmes gazeux, nous observerons maintenant qu'il ne faudrait pas en exagérer outre mesure l'existence et les effets : ceux-ci doivent être moindres qu'on ne le croirait à première vue, à cause de certaines compensations. Arrêtons-nous un moment sur ce point, en raison de sa grande importance.

7. La température réelle qui se développe dans une réaction explosive est en général moindre que la température calculée d'après les chaleurs spécifiques du gaz, évaluées au voisinage de la pression normale et de la température ordinaire; attendu que la chaleur spécifique des gaz très comprimés n'est pas constante. En effet, la chaleur spécifique des gaz composés formés avec condensation croît avec la température, d'après les faits observés par Regnault et par M. E. Wiedemann sur l'acide carbonique gazeux et sur d'autres gaz composés. Elle doit croître aussi, avec la pression, à une même température, à mesure que le gaz se rapproche de l'état liquide; la chaleur spécifique d'un liquide étant presque toujours supérieure à celle du même corps pris sous forme gazeuse, à la même température. Une même quantité de chaleur, appliquée aux gaz comprimés, tels que ceux qui se produisent dans les phénomènes explosifs, produira donc une élévation de température moindre que si leur chaleur spécifique était constante et égale à celle des mêmes gaz, pris sous la pression normale; hypothèses que l'on fait en général dans les calculs.

De là, un moindre accroissement dans la dissociation, laquelle dépend surtout de la température. Elle est encore restreinte par une autre circonstance, relative à la pression développée.

8. En effet, la pression réelle n'est pas aussi diminuée qu'on pourrait le croire, d'après un calcul fondé sur les lois ordinaires des gaz et sur l'abaissement de la température théorique. Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac perdent de plus en plus leur signification physique, pour des pressions aussi énormes que les pressions observées dans la combustion de la poudre. Étant donnés des gaz très comprimés, leur pression varie avec la température suivant une gradation bien plus rapide que celle qui résulterait de ces lois :

elle se rapproche de la gradation observée par les physiciens dans l'étude des vapeurs. Pour une température donnée, la pression est donc en général supérieure à celle qui serait calculée d'après les lois ordinaires des gaz. Ceci tend à racheter dans le calcul des pressions l'influence contraire exercée par la variation des chaleurs spécifiques.

Or les phénomènes de dissociation dépendent de la pression, aussi bien que de la température. L'état de combinaison des éléments, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant plus avancé que la pression est plus grande : relation facile à concevoir *a priori*, et que confirment mes expériences relatives à la décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène sous diverses pressions, par l'étincelle électrique ⁽¹⁾. Mais les pressions croissent en même temps que les températures, et même beaucoup plus rapidement, comme on vient de le dire : l'influence décomposante de la température pourra donc être compensée, en tout ou en partie, par l'influence opposée de la pression.

9. Le jeu inverse de ces deux ordres de phénomènes reste tel qu'une matière se transformant dans une capacité constante, sans perte de chaleur, tendra vers un certain état limite; la transformation des premières portions élèvera d'abord la température et la pression, jusqu'à ce terme, auquel la dissociation limitera le phénomène. C'est là d'ailleurs un maximum théorique, puisque la masse est refroidie continuellement, par rayonnement et conductibilité. Mais on approchera d'autant plus, que l'on opérera sur une masse plus considérable.

10. Les phénomènes de dissociation n'exercent pas seulement leur influence sur l'effort maximum que la matière explosive puisse développer; mais ils interviennent encore pendant la première période de détente. A mesure que les gaz de la poudre se détendent, en agissant sur le projectile, ils se refroidissent; par suite, les éléments entrent en combinaison d'une manière plus complète, et avec formation de composés plus compliqués. De là résulte un nouveau dégagement de chaleur, qui s'accroît incessamment pendant toute une période de la détente.

Aussi l'on ne saurait envisager en général la transformation opérée dans l'âme d'un canon comme adiabatique. La température des gaz

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 196: 1869.

sera loin de s'abaisser d'une quantité proportionnelle au travail extérieur produit, même indépendamment des pertes de chaleur dues aux causes extérieures de refroidissement; attendu qu'il y a restitution de chaleur par la réaction chimique, pendant toute une période.

11. Les pressions véritables seront donc toujours supérieures, sauf au début, aux pressions qui pourraient être calculées, d'après la quantité de chaleur dégagée réellement *au moment de la température maximum*.

Au contraire, elles seront d'abord inférieures aux pressions calculées d'après la quantité de chaleur *observée dans le calorimètre*, à la température ordinaire. Mais ce dernier écart va en diminuant et finit par s'annuler, à mesure que le volume s'accroît, les réactions devenant plus complètes. La courbe des pressions véritables, exprimées en fonction des volumes, est d'abord plus tendue que la courbe des pressions théoriques, avec laquelle elle finit par se confondre tout à fait, lorsque l'état de combinaison des éléments est devenu le même qu'à la température ordinaire.

12. En résumé, la quantité de chaleur et, par conséquent, le travail maximum que les matières explosives puissent développer, en brûlant dans une capacité constante, seront calculés indépendamment des phénomènes de dissociation; pourvu que l'état final de combinaison des éléments soit exactement défini.

La connaissance de la composition initiale et celle des produits déterminent ainsi l'énergie potentielle; tandis que la pression et la détente sont subordonnées à la dissociation.

§ 4. — Tableau des équivalents chimiques.

Terminons ce Chapitre en présentant le Tableau des équivalents chimiques adoptés dans le présent Ouvrage.

Noms.	Symboles	Équivalents	Poids atomiques.	Noms.	Symboles.	Équivalents	Poids atomiques
Aluminium.	Al	13,5	27,0	Magnésium.	Mg	12,0	24,0
Argent.....	Ag	107,9	1	Manganèse..	Mn	27,6	27,6
Arsenic.....	As	75,0	1	Molybdène..	Mo	48,0	48,0
Or.....	Au	98,5	2	Sodium.....	Na	23,0	23,0
Azote.....	Az ou N	14,0	1	Niobium....	Nb	47,0	47,0
Bore.....	B	11,0	1	Nickel.....	Ni	29,4	29,4
Baryum....	Ba	68,6	2	Oxygène...	O	8,0	8,0
Bismuth...	Bi	210,0	1	Osmium....	Os	99,5	99,5
Brome.....	Br	80,0	1	Phosphore..	P	31,0	31,0
Carbone...	C	6,0	2	Plomb.....	Pb	193,5	193,5
Calcium...	Ca	20,0	2	Palladium..	Pd	53,0	53,0
Cadmium...	Cd	56,0	2	Platine.....	Pt	98,6	98,6
Cérium....	Ce	46,0	2	Rhodium...	R	53,0	53,0
Chlore.....	Cl	36,5	1	Rubidium...	Rb	85,4	85,4
Chrome....	Cr	26,0	2	Ruthénium..	Ru	52,0	52,0
Cobalt....	Co	29,4	2	Soufre.....	S	16,0	16,0
Césium...	Cs	133,0	1	Antimoine..	Sb	120,6	120,6
Cuivre....	Cu	31,7	2	Sélénium...	Se	39,7	39,7
Didyme...	Di	47,5	2	Silicium....	Si	28,0	28,0
Erbium...	Er	55,3	2	Étain.....	Su	59,0	59,0
Fluor.....	F	19,0	1	Strontium..	Sr	43,8	43,8
Fer.....	Fe	38,0	2	Tantale...	Ta	92,0	92,0
Gallium...	Ga	35,0	2	Tellure....	Te	64,0	64,0
Glucinium.	G ou Be	4,6	1	Thallium...	Th	204,0	204,0
Hydrogène.	H	1,0	1	Thorium...	Tho	117,5	117,5
Mercure...	Hg	100,0	2	Titane.....	Ti	34,0	34,0
Iode.....	I	126,8	1	Uranium...	U	60,0	60,0
Indium....	In	37,0	2	Vanadium..	V	51,3	51,3
Iridium...	Ir	99,0	2	Tungstène..	W	92,0	92,0
Potassium.	K	39,1	1	Yttrium....	Y	50,3	50,3
Lanthane...	La	60,3	2	Zinc.....	Zn	32,5	32,5
Lithium...	Li	7,5	1	Zirconium..	Zr	47,0	47,0

Toutes les fois que les poids atomiques sont doubles des équivalents, on les exprime par le symbole équivalent *barré*. Ainsi O = 8; S = 16.

CHAPITRE III.

CHALEUR DÉGAGÉE.

1. La quantité de chaleur totale, dégagée pendant une réaction explosive, peut être mesurée par expérience dans un calorimètre. Nous signalerons plus loin les appareils employés à cet effet. Cette quantité est généralement positive.

Cependant il existe certaines réactions, telles que celle de l'acide tartrique sur le bicarbonate de soude, qui développent un gaz en donnant lieu à un refroidissement. L'explosion du récipient pourrait donc coïncider avec ce dernier phénomène. Il en serait de même de l'explosion d'un récipient contenant un gaz comprimé. Mais ce sont là des cas exceptionnels et en dehors des applications ordinaires des matières explosives.

2. La chaleur développée peut être calculée, en faisant abstraction des effets mécaniques, toutes les fois que les produits de la réaction explosive sont exactement connus, et que l'on sait à l'avance la chaleur de formation des matières primitives, ainsi que celle des produits, depuis les éléments. En effet, il suffit de retrancher la première quantité de chaleur de la seconde, pour obtenir la chaleur même développée pendant l'explosion.

3. Ce calcul se fait d'après les données thermo-chimiques, contenues dans des Tableaux qui seront reproduits plus loin (Livre II, Chapitre II). Ces Tableaux sont extraits de mon *Essai de Mécanique chimique*; ils ont été mis au courant des déterminations les plus récentes (1).

4. On appelle en général *calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1^{re} d'eau de 0° à 1°. Cette unité est surtout em-

(1) J'ajouterai que ces Tableaux sont révisés chaque année et publiés dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*.

dégagée à volume constant, t étant la température ambiante comptée depuis 0° . Quant à N et N' , ils sont définis de la manière suivante :

Soit l le nombre de litres occupés par les gaz primitifs dans la capacité où l'explosion a eu lieu, ces gaz supposés réduits à 0° et $0^m,760$; soit l' le nombre de litres occupés par les gaz après l'explosion, ces gaz étant réduits de même à 0° et $0^m,760$;

Nous remplacerons l par l'expression $22,32N$;

Et l' , par $22,32N'$,

afin de comparer le volume des gaz à celui qui est occupé par 3^e d'hydrogène, H^3 , pris comme unité, soit $22^m,32$.

La formule (1) établit une relation générale entre la chaleur des réactions opérées à pression constante et celle des réactions à volume constant. Je l'ai démontrée dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 44.

Appliquons cette formule à la décomposition de la nitroglycérine, cette substance étant prise à 15° . On peut poser très sensiblement

$$N = 0,$$

$$N' = \frac{3 \times 4 + 5 \times 2 + 3 \times 2 + 1}{4} = \frac{29}{4} = 7,25;$$

dès lors,

$$Q_v = Q_{lp} + 7,25 \times 0,54 + 7,25 \times 0,002 \times 15 = Q_{lp} + 4,13 = +360^{cal},6.$$

Cette quantité s'applique au poids de matière représenté par $(C^2H^5Az^3O^{12})$, c'est-à-dire par 227^e . Pour 1^e , on aurait donc 1590 petites calories.

Ce chiffre se déduit, comme on voit, de la chaleur de formation de l'eau, de l'acide carbonique et de la nitroglycérine; celle-ci étant tirée elle-même des trois données suivantes : la chaleur de combustion de la glycérine, qui conduit à sa chaleur de formation; la chaleur de formation de l'acide azotique; enfin la chaleur dégagée par la réaction de cet acide sur la nitroglycérine.

MM. Sarrau et Vieille ont mesuré directement la chaleur dégagée par l'explosion de la nitroglycérine en vase clos et ils ont trouvé 1600^{cal} pour 1^e .

Les chiffres 1590 et 1600 ont été obtenus ainsi par les deux méthodes inverses que l'on vient d'indiquer : ils sont aussi concordants qu'on peut l'espérer, étant données les petites erreurs inévitables dans toute expérience.

7. Il est essentiel de remarquer ici que la chaleur dégagée par une matière explosive n'est une quantité fixe, assignable à l'avance, que dans le cas où la matière éprouve une combustion totale. S'il en était autrement, la chaleur ne pourrait être calculée, à moins de connaître les produits de l'explosion. En effet, ceux-ci peuvent varier avec la pression, le mode de mise de feu et diverses autres circonstances (p. 20 à 22).

Observons encore que, lorsqu'on opère en vase clos, l'oxygène de l'air contenu dans la capacité intervient : son rôle est d'autant plus notable que la densité de chargement est moindre. Aussi, dans les expériences calorimétriques, convient-il d'opérer au sein d'une atmosphère d'azote, lorsqu'il n'y a pas combustion totale.

Ce n'est pas tout : la matière des parois, le fer et le cuivre spécialement, prennent à la réaction chimique une part qui a été souvent méconnue. Ces métaux s'oxydent aux dépens de l'air ou des azotates ; ils se sulfurent aux dépens du soufre, etc. De là des dégagements de chaleur auxiliaires, qui troublent les déterminations. C'est pour y couper court que je me suis décidé à opérer toutes les mesures dans des récipients doublés d'une feuille épaisse de platine.

8. Nous avons supposé, dans ce qui précède, que la réaction chimique n'était accompagnée par aucun effet mécanique spécial. Mais tel n'est pas le cas. Ce que l'on se propose en général dans les explosions, c'est au contraire de produire certains travaux : la mesure et l'évaluation de ces travaux doivent être faites dans chaque cas particulier. De là résultent pour la théorie des armes à feu des calculs fort importants, mais fort compliqués, dans lesquels la détente des gaz joue un rôle essentiel ; on en trouvera le détail en lisant les Mémoires de M. Sarrau, de M. de Saint-Robert, de MM. Noble et Abel, de MM. Sébert et Hugoniot, bref, ceux des divers savants qui se sont occupés de balistique.

9. On pourrait connaître sans aucune théorie la somme de ces travaux par un procédé inverse, je veux dire en effectuant la réaction explosive dans un calorimètre et en mesurant la chaleur dégagée, au moment même où les travaux sont accomplis. La différence entre la quantité de chaleur dégagée dans une réaction effectuée sans effets mécaniques et la même réaction avec effets mécaniques mesure la chaleur consommée dans les effets mécaniques. Mais il n'est pas facile d'exécuter des expériences calorimétriques précises dans ces conditions.

10. Quoi qu'il en soit, la chaleur dégagée mesure le travail maximum que puisse accomplir la matière explosive, agissant sous la pression atmosphérique. Il suffit de multiplier cette quantité de chaleur par le nombre 425, c'est-à-dire par l'équivalent mécanique de la chaleur, pour évaluer ce travail en kilogrammètres. Telle est la valeur de son énergie potentielle.

L'énergie potentielle d'une matière explosive ne doit pas être confondue avec la chaleur de combustion d'une substance combustible par l'oxygène ou par l'air, comme on l'a fait quelquefois : par exemple, en comparant ce qu'on a appelé le potentiel de la houille avec le potentiel de la poudre. En effet, l'énergie de la poudre est contenue tout entière dans la poudre elle-même; tandis que l'énergie de la houille en combustion ne réside pas uniquement dans le corps inflammable, mais dans le système constitué par ce corps et par l'air nécessaire pour le brûler.

Dans le cas même d'une substance explosive, la chaleur totale qu'elle dégage à la température ordinaire n'est pas en général celle qui règle la pression développée au moment de l'explosion. Cette dernière quantité de chaleur répond seulement à la formation des composés réellement existants, à la température et dans les conditions de l'explosion; c'est-à-dire qu'elle est subordonnée à la dissociation. A la température de l'explosion, si l'acide carbonique, par exemple, se trouvait dissocié dans la proportion d'un tiers, en oxyde de carbone et oxygène, il faudrait retrancher de la chaleur transformable en travail la chaleur correspondant à la métamorphose de ce tiers subsistant d'oxyde de carbone.

11. D'après les développements qui viennent d'être donnés, on conçoit qu'il est fort intéressant de comparer le potentiel d'une matière explosive avec le travail que peuvent fournir les gaz développés par son explosion, dans le cas d'une détente indéfinie. Cette étude n'a été faite jusqu'ici par voie expérimentale que sur la poudre; la discussion des résultats observés nous conduirait à des questions de Mécanique, étrangères à notre sujet principal. Je me bornerai à dire que, d'après les expériences les plus récentes, celles de MM. Sébert et Hugoniot (1), le rapport entre le travail total et le

(1) *Mémorial de l'Artillerie de Marine*, t. X, p. 187; 1882.

J'ai remplacé dans le calcul l'ancien chiffre donné par MM. Noble et Abel pour la chaleur de combustion de la poudre par leur nouveau chiffre, soit 720^{cal}.

potentiel pour la poudre serait égal à $\frac{13,4^{\text{kgm}}}{305^{\text{kgm}}}$, soit 44 centièmes. Ce rapport coïncide d'ailleurs à peu près avec le rapport en poids des gaz permanents aux produits salins de l'explosion. Dans la pratique, la limite du travail que peut produire 1^{kg} de poudre tombe même à 9000^{kgm}, c'est-à-dire au-dessous du tiers de son énergie potentielle.

CHAPITRE IV.

PRESSION DES GAZ.

§ 1. — Volume des gaz.

1. Le volume des gaz formés et leur température déterminent la pression développée, lorsque la matière explosive se décompose dans une capacité constante. Montrons comment ces diverses données seront obtenues.

2. Le volume des gaz permanents, réduit à 0° et 0^m,760, peut être soit observé par expérience, soit calculé pour toute réaction exactement connue.

Je n'ai pas à décrire ici les appareils employés par les chimistes pour mesurer les gaz. Mais il n'est peut-être pas inutile de donner quelques détails sur le calcul du volume des gaz permanents et du volume des corps susceptibles de prendre l'état gazeux, dans une réaction donnée à l'avance.

3. Une telle réaction est exprimée par une formule définie, qui fournit immédiatement des relations de poids. Le poids des gaz est donc connu. Dès lors, il suffit de diviser le poids de chaque gaz par le poids du litre de ce gaz, réduit à 0° et 0^m,760 et exprimé en grammes, pour obtenir le volume réduit du gaz, exprimé en litres et fractions de litre.

4. Le Tableau ci-dessous fournit le poids du litre, P_0 , des principaux gaz permanents, réduit à 0° et à 0^m,760.

La première colonne renferme les noms de ces gaz : on y a compris quelques autres corps simples, ainsi que la vapeur d'eau; la deuxième colonne contient les formules, rapportées aux poids équivalents, lesquels figurent dans la troisième; la quatrième colonne indique le multiple ν , par lequel il convient de multiplier l'équivalent pour obtenir le poids moléculaire M :

$$M = \nu E.$$

Enfin le poids du litre, exprimé en grammes, figure dans la dernière colonne.

Tableau du poids du litre des principaux gaz.

NOMS.	FORMULES.	Poids équival. P.	v.	POIDS DU LITRE P.
Oxygène.....	O	8	1	1,433 (théorie) 1,430 (Regn.)
Hydrogène.....	H	1	2	0,08958
Azote.....	Az	14	2	1,254 (théorie) 1,256 (Regn.)
Chlore.....	Cl	35,5	2	3,18
*Brome.....	Br	80	2	7,16
*Iode.....	I	127	2	11,18
*Soufre.....	S	16	1	2,87
*Phosphore.....	P	31	1	2,78
*Mercure.....	Hg	100	2	8,96
Acide chlorhydrique.....	HCl	36,5	1	1,635
Acide bromhydrique.....	HBr	81	1	3,63
Acide iodhydrique.....	HI	128	1	5,73
Acide fluorhydrique.....	HF	20	1	0,896
*Vapeur d'eau.....	H ₂ O	9	2	0,806
Acide sulhydrique.....	H ₂ S	17	2	1,523
Ammoniaque.....	AzH ₃	17	1	0,761
Hydrogène phosphoré.....	PH ₃	34	1	1,52
Protoxyde d'azote.....	AzO	22	2	1,971
Bioxyde d'azote.....	AzO ₂	30	1	1,343
Acide azoteux.....	AzO ¹	38	1	3,40
Acide hypoazotique.....	AzO ⁰	46	1	2,66
Acide sulfureux.....	SO ²	32	2	2,87
Oxyde de carbone.....	CO	14	2	1,254
Acide carbonique.....	CO ²	22	2	1,971 (théorie) 1,974 (Regn.)
Acide hypochloreux.....	ClO	33,5	2	3,40
Acide chloreux.....	ClO ²	59,5	2	5,33
Acide hypochlorique.....	ClO ¹	67,5	1	3,024
Oxysulfure de carbone.....	COS	30	2	2,69
Oxychlorure de carbone.....	COCl	49,5	2	4,43
Acétylène.....	C ² H ₂ ou C ² H ₂	13	2	1,165
Éthylène ou gaz oléfiant.....	C ² H ₄ ou C ² H ₄	14	2	1,254
Méthyle ou hydrure d'éthylène.....	C ² H ₆ ou C ² H ₆	15	2	1,343
Formène ou gaz des marais.....	C ² H ₄	16	1	0,716
Propylène.....	C ³ H ₆	18	1	1,881
Cyanogène.....	C ² Az ou C ² Az ₂	26	2	2,330
*Acide cyanhydrique.....	C ² AzH	27	1	1,210

Quant aux corps liquides ou solides, mais transformables en gaz à une certaine température, on peut également calculer le volume gazeux de chacun d'eux à toute température et pression, d'après les lois ordinaires.

5. Indiquons en effet comment on calcule le poids du litre d'un gaz quelconque, dans des conditions données de température et de pression.

Le poids du litre d'air, sous la pression $0^m,760$ à 0° et sous le parallèle de 45° , est égal à $1^s,292743$.

Le rapport de ce poids à celui de l'eau distillée, sous le même volume, est exprimé par

$$\frac{1}{773,53}$$

En général, le poids de 1^m d'un gaz simple ou composé, à une température t et à une pression h quelconque, peut être calculé par la formule

$$(1) \quad P = 0,09 \left(1 - \frac{1}{200} + \frac{1}{200} \frac{t}{16} \right) \frac{E}{2} \frac{t}{1 + 0,00367 t} \frac{h}{760}$$

pourvu que le gaz suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Cette formule s'applique à tout corps susceptible de prendre l'état gazeux, à une température et à une pression convenables. Pour un tel corps, qui ne serait pas gazeux à 0° et à $0^m,760$, la valeur de P rapportée à 0° et $0^m,760$ est fictive; mais elle reprend une signification précise, si l'on compare le poids du litre gazeux de ce corps avec le poids du litre gazeux d'un autre corps, P' , dans les mêmes conditions de température et de pression; ces conditions étant telles que les deux corps soient réellement gazeux et obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. En effet, ces conditions étant remplies, les deux poids calculés d'après la formule sont entre eux dans le rapport $\frac{P}{P'}$, lequel est indépendant de la température et de la pression.

6. Au lieu de faire intervenir les poids spécifiques individuels, il est plus commode de déduire directement le volume des gaz de la formule même de la réaction qui leur donne naissance, sans avoir besoin de connaître le poids du litre de chacun d'eux.

Établissons d'abord le principe de ce calcul. Les volumes des gaz sont proportionnels à leurs poids équivalents multipliés par des nombres simples, tels que 1, 2, 4. Si donc les poids équivalents

sont rapportés à l'hydrogène comme unité, et si l'on connaît le volume occupé par 1^{er} d'hydrogène, à une température t et sous une pression donnée, h , il sera facile de calculer le volume occupé par un poids équivalent d'un autre gaz ou vapeur, à la même température et à la même pression; pourvu qu'on en connaisse la condensation, c'est-à-dire le multiple caractéristique ν : c'est ce que nous avons fait tout à l'heure en établissant la formule (1).

Pour plus de simplicité, on est même convenu, en Chimie organique, de rapporter tous les équivalents à un même volume gazeux, savoir le volume est occupé par 2^{es} d'hydrogène, H^2 , soit

$$22^{\text{lit}}, 32 \text{ à } 0^{\circ} \text{ et } 0^{\text{m}}, 760;$$

et plus généralement

$$22^{\text{lit}}, 32 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \frac{0,760}{h}$$

à la température t et à la pression h . C'est là ce que l'on appelle le *volume moléculaire*; le poids correspondant étant dit le *poids moléculaire*.

On voit que le poids moléculaire de l'hydrogène, $H^2 = 2$, est double de son équivalent ($\nu = 2$). Il en est de même pour l'azote, $Az^2 = 28^{\text{es}}$, et le chlore, $Cl^2 = 71^{\text{es}}$, ainsi que pour la vapeur d'eau, $H^2O^2 = 18^{\text{es}}$, et l'hydrogène sulfuré, $H^2S^2 = 34^{\text{es}}$, etc. Cette relation s'applique aussi au mercure, $Hg = 100$, et au cadmium, $Cd = 56$, amenés à la forme gazeuse: leurs poids moléculaires, $Hg^2 = 200^{\text{es}}$, et $Cd^2 = 112^{\text{es}}$, calculés d'après leurs densités gazeuses, sont doubles de leurs équivalents. D'un autre côté, le poids moléculaire de l'oxygène, $O^2 = 32$, est quadruple ($\nu = 4$) de son équivalent, ce dernier étant égal à 8; et il en est de même du soufre ($S^2 = 64^{\text{es}}$, vers 1000°), du phosphore, de l'arsenic amenés à l'état gazeux. Au contraire, les poids moléculaires du gaz chlorhydrique, $HCl = 36^{\text{es}}$, 5, du gaz ammoniac, $AzH^3 = 17^{\text{es}}$, du formène, $C^2H^2 = 16^{\text{es}}$, etc., sont égaux à leurs poids équivalents, c'est-à-dire que $\nu = 1$ pour ces corps; et il en est de même pour tous les composés organiques.

En général, le volume gazeux occupé par le poids équivalent d'un corps, pris dans des conditions convenables de température et de pression, sera exprimé en litres par

$$(2) \quad V = \frac{22^{\text{lit}}, 32}{\nu} \left(1 + \frac{t}{273} \right) \frac{0,760}{h}.$$

On passe de là au volume occupé par l'unité de poids, soit

$$(3) \quad V' = \frac{22^{lit}, 32}{\Sigma E} \left(1 + \frac{t}{273} \right) \frac{0,760}{h},$$

7. Ceci étant posé, soit une réaction donnant naissance à des gaz, ou à des corps gazeux dans les conditions de l'expérience : il suffira de faire la somme des termes analogues au précédent, pour chacun de ces corps gazeux, et l'on aura le volume total des gaz qui prennent naissance ; soit pour le poids équivalent total

$$(4) \quad V = \left(\sum \frac{22^{lit}, 32}{v} \right) \left(1 + \frac{t}{273} \right) \left(\frac{0,760}{h} \right),$$

et pour l'unité de poids

$$(5) \quad V' = \frac{\left(\sum \frac{22^{lit}, 32}{v} \right) \left(1 + \frac{t}{273} \right) \left(\frac{0,760}{h} \right)}{\Sigma E}.$$

8. Tel est le calcul théorique ; il fournit le volume total des gaz qui se produisent dans une réaction, sans autres données que l'équivalent et la condensation de chacun des corps qui y figurent. Mais, pour pouvoir l'étendre à tous les corps, dans les conditions où ils affectent l'état gazeux, il a été nécessaire de faire cette hypothèse : que tous les gaz et vapeurs obéissent sensiblement aux mêmes lois de dilatabilité par la chaleur (loi de Gay-Lussac), et de compressibilité par la pression (loi de Mariotte).

Il en est ainsi dans nos expériences ordinaires, faites au voisinage de la pression atmosphérique et à une température qui ne surpasse pas 500° à 600°.

Malheureusement ces lois cessent d'être vraies pour les pressions très fortes et pour les températures très élevées : températures et pressions sont précisément celles de l'emploi des matières explosives. Sous les hautes pressions en effet, on sait que ces lois ne se vérifient plus. Même sous les faibles pressions, aux températures très élevées que développent les matières explosives, l'exactitude des lois reçues pour les gaz est devenue fort douteuse, dans ces derniers temps, depuis les expériences de M. V. Meyer sur le chlore, le brome et l'iode.

C'est donc sous toutes réserves et faute d'une théorie plus parfaite que nous emploierons ces formules dans nos calculs.

§ 2. — Température.

1. La température développée par une matière explosive peut être *mesurée directement*, en principe du moins. Mais, en fait, cette mesure, qui n'est autre que celle de très hautes températures, présente des difficultés extrêmes, lesquelles n'ont été surmontées complètement dans presque aucun cas connu. Tout ce que l'on sait, c'est que l'explosion de la poudre développe une température supérieure à celle de la fusion du platine, c'est-à-dire à 1775°.

2. Le *calcul théorique* de la température peut être fait de la manière suivante.

La température T développée dans une réaction quelconque, telle qu'une explosion, se calcule en divisant la quantité de chaleur dégagée, Q , par la chaleur spécifique moyenne des produits, c , évaluée entre T et la température ambiante,

$$T = \frac{Q}{c}.$$

Cette expression est rigoureuse, pourvu que l'on y introduise la chaleur spécifique véritable, ainsi que la quantité de chaleur correspondant à la formation des produits qui existent réellement à la température et dans les conditions de l'explosion.

3. La théorie indique en outre que la chaleur dégagée et, par conséquent, la température produite sont indépendantes de la grandeur de la capacité dans laquelle on a opéré, toutes les fois que la réaction chimique demeure la même.

Il en est dès lors de même du rapport entre la pression initiale et la pression développée, à volume constant. C'est en effet ce qui résulte de la loi de Joule, en tant qu'une telle loi demeure applicable à des gaz aussi comprimés que ceux dont nous nous occupons.

4. Examinons maintenant jusqu'à quel point ces diverses données théoriques sont réellement connues.

D'une part, les produits qui existent à la température maximum et dans les conditions de l'explosion ne sont pas nécessairement identiques avec ceux que l'on retrouve après refroidissement. A cette haute température, les éléments composants peuvent n'être que partiellement combinés, ou transformés en composés plus simples. Par suite, la chaleur dégagée au moment de l'explosion sera dimi-

nuée. Au contraire, l'état de combinaison est d'autant plus avancé et la dissociation moindre que la pression développée est plus considérable.

En général, la température maxima paraît être fort inférieure à la température théorique.

3. Cette influence exercée sur la température maxima par les transformations chimiques successives que le système éprouve pendant le refroidissement devient plus frappante encore, si l'on envisage les simples changements d'état physique des composés.

Par exemple, l'union de 8^{gr} d'oxygène et de 1^{gr} d'hydrogène, opérée à volume constant, dégage 34200^{cal} à la température ordinaire. Mais cette chaleur ne concourt pas tout entière et de la même manière à produire la température maxima (1) : une portion telle que 4800^{cal} étant absorbée à 100°, lors du changement d'état de l'eau liquide en eau gazeuse. L'élévation de la température de la vapeur d'eau devra donc être moins considérable, puisque la quantité totale de chaleur dégagée dans la combustion ne représente pas seulement la chaleur dégagée par la combinaison proprement dite, en vertu de laquelle les deux gaz élémentaires produisent le gaz composé; elle comprend en outre la chaleur dégagée par la liquéfaction de l'eau à 100°, laquelle est absorbée en sens inverse, lorsque l'eau passe de la température ordinaire à la température développée par l'explosion. On pourrait même observer que, la chaleur spécifique de l'eau liquide étant supérieure à celle de l'eau gazeuse, l'eau liquide abandonne entre 100° à 0° plus de chaleur que le calcul n'en suppose. Mais ce dernier excès est faible et peut être négligé dans de pareils calculs.

3. Évaluons maintenant la température de combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, pris à volume constant.

Soit d'abord la chaleur spécifique théorique de la vapeur d'eau à volume constant : pour simplifier, supposons-la égale à la somme de celles de l'oxygène et de l'hydrogène qui la forment. Nous aurons ainsi pour HO = 9^{gr} : 2,4 + 1,2 = 3,6. En divisant 34200 par 3,6, on trouverait 9500°. Mais on vient de dire qu'il convient de retrancher la chaleur latente de la vapeur d'eau : c'est donc le nombre 29400 qu'il faudra diviser par 3,6 ; ce qui donne 8167°.

Si l'on voulait en outre faire entrer en ligne la chaleur spécifique

(1) Voir DEUVY, *Leçon professée devant la Société chimique de Paris en 1851*, p. 641 ; chez Hachette.

de l'eau liquide, laquelle est égale à 9 en fait, au lieu de 3,6, on aurait, de 100 à 0° : 900^{cal} dégagées. Il resterait au-dessus de 100° : 28500^{cal}, lesquelles divisées par 3,6 donnent 7917. Cela fait en tout, pour la température de la combustion à volume constant,

$$7917 + 100 = 8017^{\circ}.$$

Or, la dissociation peut abaisser beaucoup cette température. Supposons qu'à la température maxima une fraction $\frac{1}{m}$ du système soit la seule réellement combinée : la chaleur dégagée, comptée au-dessous de 100°, serait $\frac{28500}{m}$. Cette quantité de chaleur élèverait la température de la masse totale jusqu'à $\frac{7917}{m} + 100^{\circ}$. Supposons $m = 2$, c'est-à-dire une dissociation de moitié ; on aura : $t = 3688^{\circ}$.

Il est évident d'ailleurs que l'on ne saurait admettre ni pour le calcul des températures, ni pour celui du volume des gaz, une dissociation totale ; car alors il n'y aurait plus de chaleur dégagée, ce qui supprime tout calcul.

Ajoutons enfin que les chiffres ci-dessus sont donnés uniquement afin de fixer les idées, les données positives faisant défaut pour évaluer la chaleur spécifique véritable de la vapeur d'eau à une haute température, ou son degré de dissociation.

§ 3. — Chaleur spécifique.

1. La *chaleur spécifique* des gaz, qui est la base de tous ces calculs, demande à être précisée. Pour plus de simplicité, on adopte en général la chaleur spécifique réellement observable, à la température ordinaire, sur les produits obtenus après refroidissement ; cette *chaleur spécifique* étant prise à volume constant, si la réaction a lieu dans une capacité close ; ou bien à pression constante, si l'on opère sous la pression atmosphérique. Le Tableau de ces chaleurs spécifiques sera donné Livre II, Chapitre II.

2. Cependant ces hypothèses ne sont pas rigoureuses. La *chaleur spécifique*, prise à la température ordinaire t , ne demeure pas constante à des températures plus hautes, pour les corps composés, quel qu'en soit l'état ; elle ne l'est même pas pour les corps simples, pris dans l'état liquide ou solide. En réalité, la plupart de ces *chaleurs spécifiques* croissent rapidement avec la température.

En particulier, la chaleur spécifique des gaz comprimés à plusieurs milliers d'atmosphères, tels que ceux qui résultent de l'explosion de la poudre ou de la nitroglycérine, est inconnue et elle varie sans doute extrêmement avec la température et la pression. Ses variations doivent être analogues à celles des liquides, dont l'état des gaz ainsi comprimés n'est pas fort éloigné. Or la chaleur spécifique de certains liquides, tels que l'alcool, peut croître du simple au double, entre des limites de température aussi peu écartées que 0 et 150°, d'après les expériences de M. Regnault⁽¹⁾ et celles de M. Hirn⁽²⁾.

C'est donc là une donnée fort incertaine.

3. Aussi a-t-on cherché à y suppléer par une hypothèse radicale, plus arbitraire sans doute, mais d'un emploi commode dans les calculs. Cette hypothèse consiste à regarder tous les corps composés comme possédant à une haute température une chaleur spécifique constante, indépendante de la température et de la pression, enfin égale à la somme de celle de leurs éléments gazeux, sous volume constant bien entendu. Cette chaleur spécifique sera la même et égale à 4,8 pour tout élément gazeux, sous un poids tel qu'il occupe volume moléculaire pris pour unité, c'est-à-dire

$$22^{\text{lit}}, 32 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \frac{0,760}{h},$$

à la température t et sous la pression h .

4. Ceci exige la connaissance préalable des poids moléculaires. Ils sont en effet connus par expérience pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, tous corps gazeux à froid, pour le brome, et l'iode, enfin, à une très haute température, pour le soufre, le phosphore, l'arsenic, le sélénium; ainsi que pour le mercure et le cadmium, parmi les métaux. Pour les autres métaux il y a doute; suivant l'hypothèse adoptée pour la densité gazeuse, on peut choisir entre des nombres qui varient du simple au double⁽³⁾.

(¹) *Relation des expériences, etc.*, t. II, p. 272; 1862.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. X, p. 86; 1867.

(³) Pour le chlore et le brome, les expériences de M. V. Meyer montrent que le poids moléculaire diminue graduellement aux très hautes températures, jusqu'à se réduire aux deux tiers vers 1400°. En d'autres termes, les gaz halogènes n'obéissent pas exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac: il est probable que leurs chaleurs spécifiques varient d'une façon corrélatrice (voir mes remarques à ce sujet, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXII, p. 456).

5. Supposons donc connus les volumes moléculaires des éléments : il suffira de faire la somme de ces volumes qui entrent dans la réaction (¹); on la divisera par le volume pris pour unité et on multipliera le quotient par 4,8 : on obtiendra ainsi la somme des chaleurs spécifiques, à volume constant, des corps qui interviennent dans une réaction, pris chacun sous son poids respectif.

§ 4. — Pression.

La pression développée au moment de la réaction explosive peut être soit calculée *a priori*, soit mesurée directement. Nous allons entrer à cet égard dans des développements étendus, ce qui nous oblige à partager cette étude en quatre sections, lesquelles comprennent :

Les mesures directes (1^{re} section);

Les calculs théoriques (2^e section);

La notion de la *densité de chargement* et de la *pression spécifique* (3^e section);

Enfin la notion du *produit caractéristique*, c'est-à-dire d'un terme de comparaison entièrement calculable d'après des données purement empiriques.

PREMIÈRE SECTION. — Mesures directes.

1. Parlons d'abord de la *mesure directe*. Elle s'effectue à l'aide de divers appareils, fondés les uns sur la méthode statique, les autres sur la méthode dynamique, c'est-à-dire sur l'étude de la loi du mouvement communiqué à un corps pesant.

2. Le premier en date et le plus simple de tous les appareils est celui de Rumford (1792), qui cherchait par tâtonnement le poids capable de faire équilibre à la pression des gaz de la poudre (¹). Les

(¹) La somme des volumes moléculaires n'est précisément proportionnelle ni au nombre des équivalents, ni à celui des unités de poids atomiques. Elle n'est pas proportionnelle aux équivalents, attendu que le poids équivalent de l'hydrogène occupe un volume gazeux double de ceux de l'oxygène, du soufre (vers 1000°) du phosphore et de l'arsenic (voir p. 40). Elle n'est pas proportionnelle non plus au nombre des unités de poids atomiques, pris avec les valeurs actuellement reçues (p. 30), attendu que le poids atomique de l'hydrogène occupe un volume gazeux double de ceux du mercure et du cadmium; sans parler de l'anomalie relative au chlore, à haute température.

(²) *Traité sur la poudre*, par Upmann et Meyer, traduit et augmenté par Desortiaux, p. 562; 1878.

résultats obtenus avec cet instrument pour les densités de chargement comprises entre 0,1 et 0,3 ne s'écartent pas beaucoup des chiffres les plus récents, observés par MM. Noble et Abel. Au delà de ces densités les chiffres de Rumford sont excessifs.

3. Le poinçon Rodman (1857), et ses modifications, ainsi que l'éprouvette Uchatius (1869), sont fondés sur la grandeur de l'empreinte tracée dans un disque de cuivre par un poinçon d'acier, ajusté lui-même à un piston sur lequel pressent les gaz de la matière explosive.

Dans l'appareil de Meudon, successivement perfectionné par les colonels de Montluisant et de Reffye, on observe l'écoulement d'une masse de plomb cylindrique, refoulée par les gaz dans un canal conique de moindre dimension.

Le *crusher*, ou écraseur de la Commission anglaise des matières explosives, déduit la pression de l'écrasement d'un cylindre de cuivre : il sera décrit tout à l'heure, tel qu'on l'emploie en France dans les expériences exécutées par l'artillerie de marine et par la Commission des matières explosives.

Tous ces appareils doivent être tarés par comparaison, en étudiant les effets de pressions bien connues et en dressant des Tables correspondantes,

4. Citons encore le dynamomètre à ressort de M. Le Boulengé, et les balances manométriques de M. Marcel Deprez, fondées sur l'emploi d'une pression antagoniste. On en trouvera la description dans le *Traité de la poudre*, déjà cité (p. 572).

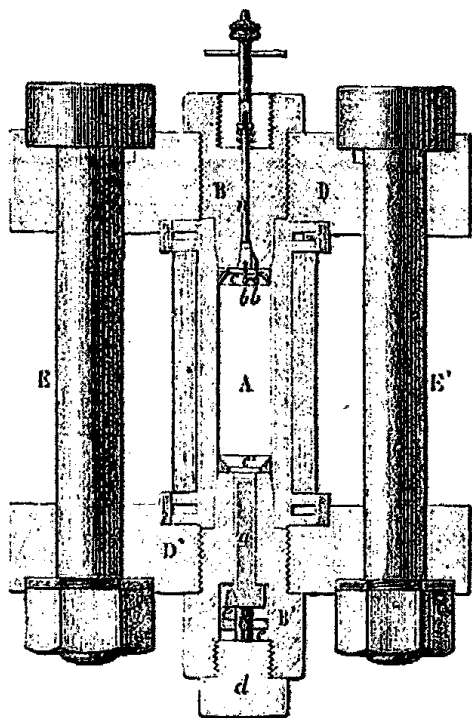
On y trouve également la description des appareils fondés sur la méthode dynamique, tels que les essais faits avec le pendule balistique par Cavalli (1845-1860) et par Neumann (1851), l'emploi des chronographes Schulze (1864), Noble (1872), Noble et Abel (1874); l'emploi du pendule balistique muni d'une plaque métallique destinée à mesurer les effets brisants, par le capitaine Ph. Hess, et les autres appareils analogues imaginés par ce savant officier autrichien (1873-1879); l'emploi de l'enregistreur du capitaine Rieq (1873), celui du monographe Le Boulengé, de l'accéléromètre et de l'accélérographe de MM. Marcel Deprez et Sébert (1873-1878), celui du vélocimètre Sébert, savant officier à qui nous devons tant d'ingénieuses inventions, etc. Quelque remarquables que soient ces instruments, leur description nous entraînerait trop loin; et elle ne rentre pas dans le cadre du présent Ouvrage.

5. Je me bornerai à décrire le *crusher*, employé dans les expé-

riences que j'ai faites en commun avec M. Vieille. On y mesure l'écrasement d'un petit cylindre de cuivre rouge, placé entre une enclume fixe et la tête d'un piston, dont la base, de section connue, reçoit l'action des gaz.

C'est une éprouvette en acier doux, de 0^m,022 de diamètre intérieur, d'une épaisseur égale au calibre et d'une capacité de 24^{cc},3. L'éprouvette est munie à l'une de ses extrémités d'un bouchon renfermant l'appareil *crusher*, qui sert à la mesure des pressions; l'autre extrémité est fermée par un bouchon, portant le dispositif

Fig. 1.



Éprouvette destinée à la mesure des pressions.

de mise de feu. Pour éviter toute action locale au contact du métal, la charge est suspendue au milieu de l'éprouvette, sous la forme d'une cartouche cylindrique, de figure semblable à la capacité intérieure.

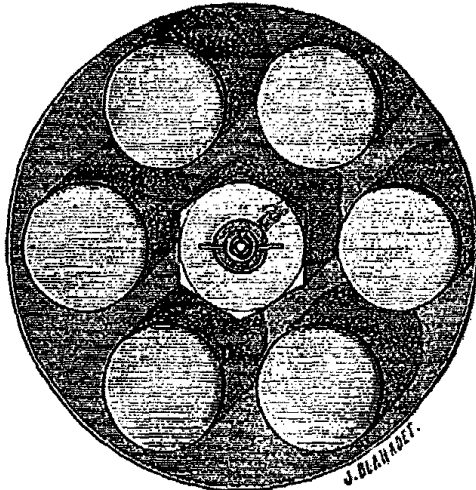
Un fil de fer fin, susceptible d'être porté au rouge par l'électricité, traverse la cartouche.

Voici le dessin de cette éprouvette (fig. 1), fréquemment usitée dans les travaux de la Commission des matières explosives.

Elle se compose d'un tube cylindrique en acier doux A, frotté extérieurement, suivant le système de M. Schultz, par un fil d'acier de 0^{mm},8 de diamètre, enroulé sur le tube, sous une tension de 35^{kg}. Le frettage se compose de quinze rangs de fil.

Le cylindre est fermé à ses deux extrémités par les bouchons d'acier B, B', le joint entre les bouchons et le tube étant obtenu par des obturations annulaires en cuivre rouge c, c'. Les bouchons sont vissés dans deux disques de fer forgé D, D', réunis eux-mêmes par six boulons E, E' (fig. 2).

Fig. 2.



Extrémité de l'éprouvette.

L'inflammation de la charge est obtenue par l'incandescence électrique d'un fil métallique, tendu entre deux bornes b, b'; l'une de celles-ci est fixée sur le bouchon, l'autre sur une tige métallique centrale n, qui traverse le bouchon, dont elle est isolée par l'interposition d'une mince couche de gomme laque.

L'appareil *crusher* a été, comme on sait, proposé et appliqué en 1871, par M. le capitaine Noble, en Angleterre, dans ses recherches sur la combustion de la poudre. Il est ajusté au bouchon B'. Il se compose d'un piston a en acier trempé, mobile à frottement doux dans un canal percé suivant l'axe du bouchon, et d'un cylindre en cuivre rouge r, de 0^{mm},008 de diamètre et de 0^{mm},013 de hauteur, dressé entre la tête du piston et un tampon vissé dans le bouchon.

6. Dans la méthode de tarage adoptée par l'artillerie de la marine,

on écrase les cylindres sous des poids agissant sans vitesse initiale et l'on mesure les hauteurs réduites des cylindres écrasés. On en déduit, par interpolation, une Table établissant les relations empiriques entre ces hauteurs h , dites *hauteurs restantes*, et les poids R correspondants. Si désignant la pression maximum développée dans une expérience et ω la surface de base du piston, on calcule Π par la relation $\Pi\omega = R$. Pour maintenir la pression dans les limites de la table de tarage, il suffit de faire varier la base du piston.

On compare les résultats obtenus, en introduisant dans une même chambre des poids croissants de matière explosive. Le rapport du poids de l'explosif au volume intérieur de l'éprouvette est ce qu'on appelle *la densité de chargement* (voir p. 59).

7. La théorie des manomètres à écrasement, tels que le crusher décrit ci-dessus, a été examinée d'une manière approfondie par MM. Sarrau et Vieille (1). Ils ont d'abord défini le tarage de l'appareil, en écrasant le cylindre progressivement et lentement, par quantités très petites, jusqu'à ce qu'il supporte sans déformation permanente une charge déterminée. On obtient ainsi une relation entre la charge finale, dite *force de tarage* θ , et la diminution de hauteur du cylindre, c'est-à-dire *l'écrasement* correspondant ε .

On variant de 1000^{ks} à 3500^{ks}, on a sensiblement

$$(1) \quad \theta = K_0 + K\varepsilon; \quad K_0 = 541; \quad K = 535,$$

les unités étant le millimètre et le kilogramme.

Cette relation établie, comment les indications qui en résultent pourront-elles être appliquées aux expériences? Deux cas limites se présentent :

1° Le développement de la pression est assez lent et la masse du piston écraseur assez faible pour que les forces d'inertie puissent être négligées : dans ce cas, il y a sensiblement équilibre entre la pression développée par l'explosif et la résistance du cylindre. La pression maximum est alors égale à la force de tarage correspondant à l'écrasement observé; elle est donnée par la formule (1).

2° Le développement de la pression est si rapide, que le déplacement du piston, opéré pendant le développement de la pression

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 26, 130 et 180; 1882.

maximum, peut être regardé comme négligeable, le piston ayant d'ailleurs une masse suffisante : dans ce cas, le mouvement du piston sera envisagé comme effectué sous pression constante, dès l'origine et pendant toute sa durée. Le calcul indique que la valeur de cette pression est égale à une force de tarage correspondant à la moitié de l'écrasement

$$(2) \quad \theta = K_0 + \frac{K_1}{2}.$$

8. Dans la pratique, et pour un explosif donné, il s'agit de constater si l'appareil fonctionné à l'une ou à l'autre de ces limites, puis d'évaluer la pression maximum applicable aux cas intermédiaires. Il est dès lors nécessaire d'enregistrer la durée de l'écrasement, ainsi que la loi du mouvement du piston, et de comparer celle-ci avec les résultats indiqués par le calcul, pour le mouvement du piston écrasant le cylindre sous l'action d'une force qui soit fonction quelconque du temps. La théorie montre que le phénomène est réglé par le rapport entre la durée effective τ de l'écrasement, opéré sous la pression variable, et la durée τ_0 de cet écrasement, opéré par une force constante, agissant sur le piston sans vitesse initiale.

Cependant, il est préférable de substituer à une correction, toujours un peu douteuse, les données obtenues dans des conditions expérimentales voisines de l'une ou de l'autre limite. Citons quelques résultats.

Les auteurs ont trouvé, pour la poudre de guerre, que l'écrasement demeure le même lorsque $\frac{\tau}{\tau_0}$ varie de 4,8 à 251; variations qui dépendent du degré d'agrégation de la poudre (poussier, grain, galette, bloc comprimé). On est donc toujours au voisinage de la première limite; c'est-à-dire que la formule (1) est applicable dans tous les cas. La pression maximum des gaz de la poudre, à la densité de chargement 0,70, a été ainsi trouvée égale à 357,4^{kg} par centimètre carré.

Le picrate de potasse en poudre, au contraire, s'est décomposé si vite qu'on n'a pu observer aucune valeur appréciable pour τ (exprimé en dix-millièmes de seconde). La pression maximum a été trouvée égale à 1985^{kg} sous une densité de chargement 0,30. Le même sel en blocs comprimés a présenté une durée de combustion plus sensible : soit 0^s,0005 à 0^s,0006, et un moindre écrasement. C'est donc l'autre limite qu'il convient d'appliquer, et la vérification expérimentale en a été faite.

Avec le coton-poudre en poussière (densité de chargement 0,20), τ est également insensible et la pression maximum égale à 1985^{kg}; le poids du piston ayant varié de 727^{gr} à 428^{gr},7.

La dynamite (densité de chargement, 0,30) se décompose plus lentement que le coton-poudre, mais plus vite que la poudre noire : la détonation étant produite à l'aide du fulminate, bien entendu. Aussi fournit-elle un cas intermédiaire, dans lequel la discussion des mesures est plus délicate. En employant des pistons de poids moyen, et même des pistons légers, il est fort difficile d'atteindre la limite inférieure (1); du moins avec une certitude comparable à celle des essais relatifs aux matières précédentes. Au contraire, vers la limite opposée (2), on est parvenu à rendre négligeable le rapport $\frac{\tau}{\tau_0}$ en donnant au piston une masse de 4^{kg} : l'écrasement était alors presque double de ceux que l'on obtenait avec des pistons pesants 38^{gr},8 et 68^{gr},9. On voit par là que les deux cas limites ont été réalisés avec la dynamite, ainsi que les cas intermédiaires, en modifiant la masse du piston.

La pression maximum (piston de 4^{kg}) a été trouvée égale à 2547^{kg} par centimètre carré, pour la densité de chargement 0,30.

Avec un piston de poids moyen, c'est-à-dire pesant seulement 59^{gr},7, toujours pour une densité de chargement égale à 0,30, la dynamite et le picrate donnent le même écrasement; cependant les pressions maxima sont très différentes.

Ce qui caractérise les expériences faites avec la dynamite, c'est que le calcul fait pour les pistons très légers d'après la formule (1), et pour les pistons très lourds d'après la formule (2), doit donner et donne en effet le même chiffre pour la valeur de la pression exercée.

On voit, par cette analyse, avec quelle précaution les crushers doivent être employés pour mesurer les pressions maxima des explosifs. L'étude de ces pressions doit se faire à l'aide de la nouvelle méthode de MM. Sarrau et Vieille.

9. Il convient de remarquer ici que les mesures ainsi obtenues répouvent seulement à une certaine moyenne des pressions, moyenne susceptible d'être dépassée notablement sur certains points. En réalité, les gaz brusquement développés par la réaction chimique représentent de véritables tourbillons, dans lesquels il existe des filets de matière sous des états de compression très différents, et une fluctuation intérieure. C'est ce que montrent les effets mécaniques produits par ces gaz sur les matières solides, et spécialement sur

les métaux qui se trouvent creusés et sillonnés par places, comme s'ils avaient reçu l'empreinte d'un corps solide extrêmement dur.

La mesure des pressions initiales dans les bouches à feu manifeste également des irrégularités locales et des différences, parfois énormes, entre les pressions observées au même instant, sur les divers points de la chambre où se produit la combustion de la poudre.

La pression n'est donc pas uniforme et elle peut varier d'une manière presque discontinue, aussi bien que le mouvement communiqué d'abord au projectile.

DEUXIÈME SECTION. — *Calculs théoriques.*

I. Donnons maintenant les méthodes de calcul théorique, qui ont été proposées pour déduire les pressions développées par les matières explosives de la connaissance des seules données suivantes : volume des gaz et chaleur développée. Cette exposition est essentielle; mais les résultats obtenus par une voie semblable ne doivent être acceptés que sous le bénéfice des vérifications expérimentales, telles que celles que fournit le *crusher*, réglé d'après la méthode de MM. Sarrau et Vieille. Quoi qu'il en soit, voici le principe des calculs.

Si tous les produits de l'explosion étaient gazeux, s'ils étaient exactement connus, enfin si l'on savait avec précision la température de ces gaz au moment de l'explosion, ainsi que la loi qui rattache les pressions aux températures, on déduirait de là, par un calcul rigoureux, la pression développée lorsqu'une matière explosive déflagre dans une capacité constante, et, par suite, les pressions successives pendant la détente dans une capacité variable, telle que celle d'un canon ou d'un fusil.

Ce calcul est facile, si l'on admet que les gaz obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et que leur chaleur spécifique est constante. En effet, la température T s'obtiendra, comme il a été dit (p. 42), en divisant la quantité de chaleur dégagée, Q , par la chaleur spécifique des produits, c ,

$$(1) \quad T = \frac{Q}{c}.$$

La pression W s'en déduit. Soit V_0 le volume réduit à 0° et $0^m,760$ des gaz produits par un poids donné de matière, et soit V le volume de la capacité qui les renferme; la pression W exprimée

en atmosphères sera

$$(2) \quad W = \frac{V_0 \left(1 + \frac{T}{273} \right)}{V}$$

ou bien encore

$$(3) \quad W = \frac{V_0 \left(1 + \frac{Q}{273c} \right)}{V}.$$

En posant en outre : $V = 1^{\text{cc}}$, et V_0 égal au volume occupé par l'unité de poids, W , exprimera en atmosphères la pression développée par l'unité de poids de la substance explosive détonant dans l'unité de volume. Cette expression est purement théorique.

Soit maintenant l'unité de poids contenu dans une capacité plus grande, telle que n centimètres cubes, c'est-à-dire $V = n^{\text{cc}}$, on aura

$$(4) \quad W_n = \frac{V_0 \left(1 + \frac{Q}{273c} \right)}{n},$$

expression qui se rapprochera d'autant plus de la pression véritable que n sera plus considérable.

Rappelons ici que l'expression V_0 , c'est-à-dire le *volume réduit*, s'applique non seulement aux gaz permanents, mais aussi à la vapeur d'eau et à toute substance vaporisable à une température quelconque; elle exprime alors le rapport du volume de la substance gazeuse au volume occupé par un certain poids d'air, pris comme unité et envisagé à la même température et à la même pression (*voir* p. 39 et 40).

En général, on aura, pour un composé défini, dont on connaît l'équivalent E et la condensation γ ,

$$(5) \quad W_1 = \frac{22^{\text{lit}}, 32}{\gamma \times E} \left(1 + \frac{T}{273} \right)$$

et, pour une somme de composés définis,

$$(6) \quad W_1 = 22^{\text{lit}}, 32 \left(1 + \frac{T}{273} \right) \frac{\sum \frac{1}{\gamma}}{\Sigma E}.$$

Si l'on voulait traduire ces nombres en pressions absolues, c'est-à-dire en kilogrammes par centimètre carré, il suffirait de les multiplier par le poids d'une colonne de mercure ayant pour hauteur

0^m,760 et pour base 1^m : ce qui revient en fait à augmenter de $\frac{1}{30}$ le nombre qui exprime la valeur de W en atmosphères. On aura donc, en kilogrammes,

$$(7) \quad W' = \left(1 + \frac{1}{30}\right) W.$$

2. Dans le cas où une portion des produits conserve l'état liquide ou solide, le calcul théorique de la température T reste le même ; mais celui de la pression est modifié, en raison du volume occupé par ces derniers produits. Si leur densité est connue à la température T , on en déduira leur volume v et par suite la pression exercée par les gaz : celle-ci sera

$$(8) \quad W' = \frac{V_0 \left(1 + \frac{T}{273}\right)}{V - v}$$

3. Des formules théoriques de ce genre ont été employées par la plupart des auteurs.

Malheureusement les hypothèses sur lesquelles elles reposent sont trop éloignées de la réalité pour fournir des résultats rigoureux. En effet, nous avons dit quels doutes règnent sur les chaleurs spécifiques à une haute température (p. 44). Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac perdent également toute signification physique dans l'étude des gaz comprimés à plusieurs milliers d'atmosphères, tels que ceux qui résultent de l'explosion de la poudre et des autres matières détonantes, dans les armes ou dans les trous de mine.

Cependant il peut se produire à cet égard certaines compensations, la température réelle étant moindre, à cause de l'accroissement des chaleurs spécifiques ; mais la pression réelle croissant plus vite avec la température dans des gaz si fortement comprimés (*voir* p. 27).

Ce n'est pas tout. Le volume V_0 , calculé plus haut, se déduit du volume des gaz mesurés à la température ordinaire : or souvent ceux-ci ne sont pas les mêmes que les gaz qui existaient au moment de l'explosion, à cause de la vaporisation totale ou partielle des produits et à cause de la dissociation. Ces circonstances rendent également douteux l'emploi de la quantité totale de chaleur, Q , dans le calcul de la pression maximum (1).

(1) Voir p. 44 et 63.

4. D'après les travaux récents de M. Clausius, l'expression de la pression p en vases clos, au lieu d'être calculable par les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, serait donnée par la formule suivante, en fonction de la température absolue, T_1 , et du volume, u :

$$p = \frac{RT_1}{u - \alpha} - \frac{K}{T(u + \beta)^2};$$

R , K , α , β étant des constantes qui dépendent de la nature spécifique des gaz.

Si T_1 est très grand, la formule se réduit sensiblement à

$$p = \frac{RT_1}{u - \alpha}.$$

Le poids du gaz est supposé ici égal à l'unité.

Supposons ce poids égal à ω ; on a alors

$$u' = \frac{u}{\omega} \quad \text{et} \quad p = \frac{RT_1 \omega}{u' - \alpha \omega}.$$

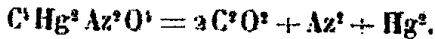
En vases clos, T_1 est la température absolue de combustion, et le produit RT_1 est constant; soit $RT_1 = F$:

$$p = \frac{F \omega}{u' - \alpha \omega} \quad \text{ou} \quad P = \frac{F}{\frac{u'}{\omega} - \alpha},$$

expression semblable à celle à laquelle on arrive par la loi de Mariotte, en retranchant de la capacité un volume proportionnel à la charge (p. 55).

5. Pour mieux faire apprécier la valeur des résultats calculés par les lois ordinaires des gaz, telles qu'elles sont connues au voisinage de la pression atmosphérique et de la température ordinaire, citons les mesures expérimentales faites sur certains corps explosifs, choisis de façon qu'ils ne soient pas susceptibles de fournir des produits dissociables (au moins d'une manière sensible), et qu'ils fournissent par leur décomposition des corps élémentaires, ou bien encore des gaz formés sans condensation : par exemple l'oxyde de carbone, dont la chaleur spécifique est assimilable à celle des gaz simples. Tels sont en effet le sulfure d'azote, décomposable en soufre et azote, et le fulminate de mercure, décomposable en mercure et oxyde de carbone : ils nous fourniront des types pour ce genre de calculs.

6. Soit, par exemple, 10^{gr} de fulminate de mercure détonant dans une capacité de 50^{cc} (densité de chargement, 0,2). La chaleur dégagée s'élève à 114500^{cal} pour la réaction



Mais le mercure étant gazeux, il convient d'en déduire la chaleur de vaporisation dans le calcul de la pression, soit 15400 : ce qui réduit la chaleur destinée à augmenter la pression à 99100^{cal}.

En admettant comme valeur de la chaleur spécifique à volume constant de l'oxyde de carbone, aussi bien que de celle de l'azote et du mercure, pris chacun sous son poids moléculaire, le chiffre 4,8 (chiffre conforme d'ailleurs à l'expérience pour les deux premiers corps) et, en négligeant l'écart qui existe entre ce nombre et la chaleur spécifique du mercure liquide, on trouve, pour la température produite,

$$\frac{99,100}{4 \times 4,8} = 5161^{\circ}.$$

Le volume des gaz permanents (azote et oxyde de carbone), fournis par la réaction et réduits à 0° et 0^m,760, sera : 22^{lit},32 × 3.

A une température t , il devient

$$22,32 \times 3 \times \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Il convient d'y joindre, à partir de 360° et sous la pression 0^m,760 : un volume 22^{lit},32 $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ de vapeur de mercure.

On aura donc en définitive, à la température t , supposée supérieure à 360°, et sous la pression normale, un volume de gaz égal à

$$89^{\text{lit}},38 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Ce qui ferait, à 5161° : 1776^{lit}, fournis par un poids de fulminate égal à 284^{gr}.

Or la capacité dans laquelle s'est produite la détonation étant 50^{cc} pour 10^{gr}, pour 284^{gr} elle eût été 1^{lit},420. La pression correspondante serait dès lors, d'après la loi de Mariotte : $\frac{1776}{1,420} = 1251^{\text{atm}}$, soit 1293^{kg} par centimètre carré.

L'expérience, faite au moyen d'un *crusher*, a fourni un écrase-

ment ε de $2^{\text{m}},4$. Le fulminate de mercure rentrant dans la catégorie des explosifs pour lesquels la durée du développement de la pression est négligeable (p. 50) vis-à-vis de la durée de fonctionnement de l'appareil *crusher*, on doit appliquer la formule (3) de la page 51, c'est-à-dire $541 + 535 \frac{\varepsilon}{2}$. On obtient ainsi 1183^k par centimètre carré. L'eau entre 1993 et 1183 n'est guère que d'un douzième.

De même, pour la densité de chargement 0,3, la théorie déduite de la loi de Mariotte donne 1939^k, et le *crusher* 1871^k.

Observons en outre que la valeur 1183 conduit à la pression spécifique 5915^k; tandis que la valeur 1871 fournit 6233^k (pression de l'unité de poids dans l'unité de volume); chiffres suffisamment voisins pour qu'on en prenne la moyenne : 6100^k en nombres ronds.

7. Soit encore le sulfure d'azote : on a fait détoner ce corps dans une capacité close. On a trouvé que

$$\text{Az S}^2 = \text{Az} + \text{S}^2, \text{ dégage } \dots + 32300^{\text{cal}}.$$

Pour évaluer la pression au moment de l'explosion, il convient de déduire la chaleur absorbée par la vaporisation du soufre. Si cette transformation avait lieu vers 448°, elle absorberait 2600^{cal} environ, et il resterait + 29700^{cal}. Mais ce chiffre est encore trop fort, la température du soufre s'élevant pendant l'explosion à un degré où ce corps reprend sa densité gazeuse théorique; au lieu d'une densité triple qu'il possède à 448°. Cette transformation nouvelle absorbe une dose de chaleur considérable et que nous évaluerons provisoirement, d'après les analogies des polymères, à 15000 ou 20000^{cal} pour S²; soit 8000 à 10000^{cal} pour S². Nous arrivons ainsi vers 21000^{cal}, valeur que nous allons employer faute de mieux.

Admettons que la somme des chaleurs spécifiques à volume constant de l'azote et du soufre soit égale à 4,8 pour toute température, et négligeons les différences entre la chaleur spécifique théorique du soufre et sa chaleur spécifique réelle, dans les états solide et liquide, afin de simplifier les calculs.

La température du système développé par l'explosion sera alors

$$\frac{21000}{4,8} = 4375^{\circ}.$$

Le volume des gaz permanents, envisagés à une température suf-

librement haute et sous la pression normale, étant ici

$$22^{\text{lit}},32 \left(1 + \frac{t}{273} \right),$$

on aura à 4375° : 380^{lit} , ce volume étant fourni par un poids de sulfure d'azote égal à 46^{gr} .

Un tel poids, détonant dans une capacité de 230^{cc} , développerait, d'après la loi de Mariotte, une pression égale à 1652^{atm} ; soit 1600^{ks} par centimètre carré.

Or l'expérience faite avec un *crusher*, sous une densité de chargement 0,20 et calculée par l'ancien procédé, a donné 1703^{ks} , ici la pression calculée est un peu inférieure à la pression donnée par le *crusher*. Mais il faudrait corriger ce dernier chiffre d'après la nouvelle théorie, et tenir compte de l'incertitude de l'évaluation de la chaleur de transformation du soufre.

On voit par là que les expériences directes sont nécessaires. Cependant on aurait pu s'attendre à des écarts d'un tout autre ordre.

TROISIÈME SECTION. — Densité de chargement et pression spécifique.

1. On appelle *densité de chargement* le rapport entre le nombre de grammes, qui exprime le poids de la matière explosive, et le nombre de centimètres cubes, qui exprime la capacité où se fait l'explosion.

Or, si l'on opère sur des corps susceptibles de se transformer complètement en gaz à la température de l'explosion, la loi de Mariotte indique que la pression développée doit être proportionnelle à la densité de chargement. La température demeurerait d'ailleurs la même dans tous les cas (voir p. 42).

2. Cette relation peut être regardée comme exacte pour les densités de chargement très faibles; les lois ordinaires des gaz étant applicables entre ces limites. Mais elle cesse de l'être pour les densités moyennes, à partir de 0,1 à 0,2; ainsi qu'on devait s'y attendre, en raison de l'inexactitude des lois de Mariotte et de Gay-Lussac pour les pressions correspondantes.

3. Cependant, circonstance singulière, la relation tend à exister de nouveau pour les fortes densités de chargement, qui sont les plus intéressantes pour nous. Cet accord approché résulte sans doute de quelque compensation entre la variation des pressions, plus rapide

que ne l'indiquerait la loi de Mariotte, et la variation des chaleurs spécifiques, qui vont croissant avec la température et la pression (voir p. 27); au lieu de demeurer constantes, comme nous l'avons supposé dans nos calculs. La dissociation d'ailleurs doit être nulle, ou réduite au minimum, pour des pressions aussi considérables : ce phénomène n'entre même pas en compte pour le sulfure d'azote, composé résoluble en ses éléments par ses explosions.

4. Quoi qu'il en soit, cette relation a été reconnue comme approchée par MM. Sarrau et Vieille dans leurs recherches sur la nitroglycérine et la poudre-coton, substances ne fournissant aucun résidu solide, et telles d'ailleurs que les produits de leur explosion sont susceptibles de dissociation.

5. Les expériences que j'ai faites avec M. Vieille sur le sulfure d'azote et sur le fulminate de mercure, dans des conditions où la matière explosive se change entièrement en gaz, et, ce qu'il y a de plus essentiel, en gaz non dissociés, la confirment d'une façon plus rigoureuse. Par exemple, le fulminate de mercure ayant été pris avec des densités de chargement égales à 0,20 et 0,30, les résultats fournis par le *crusher*, calculés d'après la nouvelle évaluation des forces de tarage, indiquent, pour une densité de chargement égale à l'unité (1^{re} dans 1^{re}), 5915^{ks} d'après la première expérience; 6233^{ks} d'après la seconde (voir p. 58) : chiffres assez voisins pour que l'on puisse admettre que la loi est vérifiée.

De même avec le sulfure d'azote, pour la densité de chargement 0,30, nous avons trouvé, d'après l'indication du *crusher* calculée à la façon ordinaire, une pression de 2441^{ks} : ce qui fait 8140 pour la densité 1. Une seconde expérience faite avec la densité 0,2, puis ramenée à la même unité, donne 8500^{ks} : ce qui ne s'écarte guère.

Enfin, pour le coton-poudre, MM. Sarrau et Vieille ont trouvé, sous diverses densités de chargement, des chiffres oscillant autour d'une valeur constante voisine de 10000^{ks}, d'après leur nouvelle théorie.

6. Tous ces chiffres vérifient la proportionnalité approchée entre la pression développée et la densité de chargement. Quelques-uns d'entre eux ont été calculés au moyen des indications des *crushers*, d'après l'ancienne méthode d'évaluation des forces de tarage, et en déduisant uniquement la pression de la hauteur restante du cylindre écrasé. Mais il est facile de montrer qu'on arrive aux mêmes véri-

sifications pratiques, du moins pour les grandes pressions, d'après la théorie nouvelle de MM. Sarrau et Vieille.

Admettons d'abord la pression égale à la force de tarage

$$\theta = K_0 + K\varepsilon,$$

dans le cas des matières explosives dont l'action n'est pas trop rapide (p. 50); K_0 et K étant des constantes indépendantes de la matière explosive. Il en résulte que, pour les grandes pressions, la pression tend à devenir proportionnelle à ε . Les indications fondées sur la force de tarage, calculée à l'ancienne manière, conservent donc alors leur signification, et il en est de même des relations empiriques qui peuvent se déduire de ces indications.

Soit maintenant une matière explosive dont l'action est extrêmement rapide (p. 59) : dans ce cas, la pression est égale à une force de tarage répondant à la moitié de l'écrasement $K_0 + \frac{K}{2}\varepsilon$; les constantes conservant les mêmes valeurs que ci-dessus. Ici encore, pour une même matière, les grandes pressions tendent à devenir proportionnelles à l'écrasement ε ; mais les indications déduites du tarage devraient être réduites à moitié.

7. Ainsi la valeur-limite de la pression ramenée à l'unité de densité de chargement paraît être une constante : appelons-la f ; nous aurons

$$f = \frac{s}{\Delta};$$

s étant la pression observée pour une densité de chargement Δ . Cette constante est caractéristique pour chaque substance explosive : nous la désignerons sous le nom de *pression spécifique*. Elle répond à l'une des définitions qui ont été données de la force des matières explosives (p. 7), à savoir : la pression développée par l'unité de poids de la substance détonant dans l'unité de volume.

8. *Effort maximum*. — Cependant il convient d'observer que la pression spécifique ne représente pas l'*effort maximum* qu'une substance explosive puisse développer. En effet, cet effort est celui d'une substance détonant dans un espace entièrement rempli, sans vides extérieurs, c'est-à-dire dans un espace égal à son propre volume. Or ce dernier ne répond à la pression spécifique que pour un corps dont la densité absolue égale l'unité. Il sera donc moindre

pour un corps dont la densité est inférieure à l'unité, comme il arrive pour les mélanges gazeux et gaz explosifs, ainsi que pour certains liquides. Il sera au contraire plus grand pour toutes les matières explosives solides connues jusqu'à ce jour.

On peut le calculer. En effet, d'après la loi précédente, il est facile d'évaluer l'effort de la matière détonant dans un espace entièrement rempli : il suffit de multiplier le nombre caractéristique des pressions par la densité réelle de la substance pure. Par exemple, la densité du fulminate de mercure étant égale à 4,42, ce corps développerait une pression de 27000^{ks} environ par centimètre carré, en détonant dans son propre volume : chiffre colossal et supérieur à celui de tous les explosifs connus.

9. Jusqu'ici, dans les évaluations de la pression spécifique et de l'effort maximum, nous avons supposé que la matière explosive se transforme entièrement en produits gazeux. Mais il peut arriver qu'une portion de la matière conserve l'état solide; ce qui arrive, par exemple, avec la dynamite, mélange de nitroglycérine et de silice. Le volume de cette dernière matière solide doit alors être retranché de celui de la capacité dans laquelle s'opère l'explosion, ce qui se fait conformément à la formule de la page 55.

Plus simplement, on peut poser

$$f = s_1 \left(\frac{1 - z\Delta}{\Delta} \right);$$

s_1 étant la pression observée (en kilogrammes),

Δ la densité de chargement (rapport entre le nombre de grammes qui représente le poids de la matière et le nombre de centimètres cubes qui représente la capacité),

z le volume (exprimé en centimètres cubes) des produits liquides ou solides résultant de la combustion de 1^{re} de matière explosive, volume mesuré à la température même de l'explosion.

On peut écrire encore, en posant $\frac{\Delta}{1} = n$,

$$f = s_1 (n - z).$$

n exprime ici le rapport de la capacité, exprimée en centimètres cubes, au poids de la matière, exprimé en grammes.

10. La relation ainsi modifiée a été vérifiée, au moins approximativement, par MM. Sarrau et Vieille pour la dynamite.

Elle représente également les expériences de MM. Noble et

Abel sur l'explosion de la poudre noire. En effet, en admettant $\alpha = 0,68$ et $f = 2193^{\text{kg}}$, les nombres trouvés par ces savants auteurs donnent, pour les poudres *Pebble* et *RLG*,

$$s_1 = \frac{2193}{n - 0,68}.$$

Densité de chargement.	Pression s_1 par centimètre carré	
	mesurée.	calculée.
0,1	231 ^{kg}	235
0,2	513	508
0,3	839	828
0,4	1220	1207
0,5	1684	1666
0,6	2266	2230
0,7	3006	2963
0,8	3912	3869
0,9	5112	5127
1,0	6569	6926

A première vue, il semble que ces derniers résultats tendent à exclure l'hypothèse de la vaporisation totale des produits fournis par l'explosion de la poudre noire. Cependant, la facile vaporisation du sulfure de potassium, aux températures inférieures à 1000°, tend à faire admettre pour ce corps l'état gazeux à la température de l'explosion de la poudre, et les expériences de M. Bous-singault (1) permettraient aussi de concevoir l'état gazeux du sulfate et du carbonate de potasse.

Ce point reste donc réservé. Il doit l'être d'autant plus que le coefficient α peut s'expliquer tout aussi bien par les nouvelles lois applicables à l'évaluation des pressions dans les gaz très comprimés (voir p. 56).

Au lieu de la formule ci-dessus, on peut employer la suivante :

$$s_1 = \frac{4030}{n - 0,55},$$

laquelle donne des résultats un peu plus forts, mais qui paraîtrait préférable à certains égards (*Mémorial de l'Artillerie de Marine*, t. X, p. 187).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XII, p. 438.

11. Dans les calculs du Livre III, j'ai cru utile, malgré les réserves précédentes, de donner le calcul de la pression théorique, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Mais j'ai pris soin de définir le résultat par rapport à la densité de chargement $\frac{1}{n}$; au lieu de prendre seulement la densité 1.

On a par là cet avantage que le chiffre ainsi défini présente une signification physique pour les faibles densités de chargement. Pour les fortes densités, sa valeur devient de plus en plus douteuse. Cependant elle peut encore servir dans un certain nombre de comparaisons, ainsi qu'il résulte des développements précédents.

12. Je donnerai aussi la *pression permanente*, c'est-à-dire la pression exercée par les gaz permanents, produits par l'explosion et ramenés à 0°, dans un vase complètement clos et résistant. Cette pression sera toujours évaluée pour une densité de chargement $\frac{1}{n}$. En fait, elle ne saurait surpasser la tension de liquéfaction des gaz mis en expérience.

QUATRIÈME SECTION. -- *Produit caractéristique.*

1. On peut présenter un autre terme de comparaison plus simple, déduit uniquement de données expérimentales, dans l'étude des pressions développées par les matières explosives, à savoir : le produit du volume réduit des gaz, V_0 , par la chaleur dégagée, Q , ce produit étant divisé par la chaleur spécifique c . On évalue cette dernière, en la rapportant au poids de matière susceptible de produire ce volume et cette quantité de chaleur.

On obtient ainsi l'expression

$$\frac{V_0 Q}{c}$$

C'est ce que j'appellerai le *produit caractéristique*.

2. Il suffit de le diviser par le volume actuel, n , exprimé en centimètres cubes, de la capacité dans laquelle on a placé l'unité de poids de la matière explosive : on le rapporte par là à la densité de chargement $\frac{1}{n}$:

$$\frac{V_0 Q}{nc}$$

3. Dans le cas où il existe, à côté des gaz, des substances fixes, telles que l'unité de poids de la matière explosive fournisse une dose de substance fixe occupant une fraction de centimètre cube x , il faudra remplacer $\frac{V_0 Q}{nc}$ par

$$\frac{V_0 Q}{(n-x)c}.$$

4. L'expression que je viens de définir est, à peu de chose près, proportionnelle à la pression théorique, pour deux matières explosives quelconques, susceptibles de se changer entièrement en gaz à la température de l'explosion.

En effet, pour une matière donnée, la pression théorique est donnée (p. 54) par l'expression

$$W_n = \frac{V_0 \left(1 + \frac{Q}{x7^3 c} \right)}{n}.$$

Si les températures étaient comptées depuis le zéro absolu, cette expression deviendrait

$$\frac{V_1 Q}{x7^3 nc},$$

c'est-à-dire qu'elle serait identique, à un multiple près, avec le produit caractéristique.

Pour une autre matière, renfermée dans la même capacité, sous la même densité de chargement, on aura

$$W'_n = \frac{V'_0 \left(1 + \frac{Q'}{x7^3 c'} \right)}{n},$$

expression qui deviendrait, depuis le zéro absolu,

$$\frac{V'_1 Q'}{x7^3 nc'}.$$

A la vérité, nous opérons à une température initiale supérieure au zéro absolu; mais il convient de remarquer que, si le quotient $\frac{Q}{x7^3 c}$ représente un nombre beaucoup plus grand que l'unité, le rapport des pressions théoriques pour deux substances déterminées,

c'est-à-dire

$$\frac{V_0 \left(1 + \frac{Q}{27,3e} \right)}{V'_0 \left(1 + \frac{Q'}{27,3e'} \right)},$$

sera sensiblement le même que le rapport plus simple

$$\frac{V_0 Q}{V'_0 Q'} \times \frac{e'}{e}.$$

5. Dans les cas où les chaleurs spécifiques sont les mêmes, ou très voisines, ce qui arrive pour les poudres à base d'azotate et pour un certain nombre d'autres matières explosives, ce rapport se réduit à

$$\frac{V_0 Q}{V'_0 Q'}.$$

6. Dans les autres cas, si l'on admettait, avec certains mathématiciens, que la chaleur spécifique d'un composé est égale en théorie à la somme de celles de ses éléments, on pourrait remplacer le rapport des chaleurs spécifiques $\frac{e'}{e}$ par le rapport $\frac{q'}{q}$ du nombre des atomes, c'est-à-dire des unités élémentaires du composé (chaque de ces unités étant rapportée à son poids atomique), soit

$$\frac{V_0 Q}{V'_0 Q'} \times \frac{q'}{q}.$$

Mais ce calcul est fort contestable, à cause de l'inexactitude de l'hypothèse relative aux chaleurs spécifiques (voir p. 44). Je me bornerai, à cet égard, à dire que la chaleur spécifique d'une molécule de sulfate de potasse serait, d'après la théorie (1), égale à

$$2,4 \times 7 = 16,8;$$

tandis que l'expérience a donné, même au voisinage de la température ordinaire : 33,2; c'est-à-dire le double. Il serait facile de citer de très nombreux exemples du même ordre, tirés de l'étude des composés solides et liquides.

7. En raison de ces écarts, il est préférable de prendre pour e et e'

(1) 2,4 est la chaleur spécifique à volume constant des gaz simples.

leurs valeurs expérimentales, et d'admettre que leur rapport demeure à peu près constant, malgré les doutes que laisse l'application de ces valeurs à de très hautes températures.

Le rapport des produits caractéristiques

$$\frac{V_0 Q_c'}{V_0' Q_c}$$

ne conserve alors qu'une signification purement empirique; mais il offre cet avantage de pouvoir être calculé pour l'unité de poids, d'après les seules données expérimentales, et sans introduire aucune hypothèse relative aux lois des gaz. Il fournit les éléments d'une première comparaison entre les matières explosives, en attendant une théorie plus approfondie.

CHAPITRE V.

DURÉE DES RÉACTIONS EXPLOSIVES.

§ 1. — Notions générales.

1. La transformation chimique, dans une masse qui fait explosion, prend naissance et se propage avec une certaine vitesse, dont la connaissance est capitale, pour la théorie comme pour les applications. En effet, la vitesse avec laquelle les gaz se dégagent en dépend, et par conséquent la vitesse communiquée aux projectiles dans les armes ; comme aussi les effets produits dans les mines, aux dépens des roches que l'on veut abattre, ou des obstacles que le génie se propose de faire disparaître. Or la chaleur dégagée par une réaction donnée peut être employée presque entièrement à échauffer les gaz et à en accroître la pression, si la réaction est très rapide ; tandis qu'elle se dissipe sans fruit, par rayonnement et par conductibilité, si la réaction est ralentie.

Dans le premier cas, les effets peuvent être fort divers.

Lors d'une décomposition instantanée, une quantité donnée de matière explosive broie sur place les portions de roche, avec lesquelles elle est en contact. Son énergie est consommée par là dans un travail presque stérile au point de vue industriel, mais que le génie militaire recherche parfois, en vue de creuser une première chambre, destinée à loger une plus forte dose d'explosif.

Si le développement des gaz est moins subit, tout en demeurant extrêmement rapide, la même quantité d'explosif pourra au contraire disloquer la roche, en y développant des fissures étendues et en écartant brusquement les portions de roche les plus voisines : ce qui est le résultat poursuivi en général par les mineurs.

Cette action se transforme, dans certains cas, en un ébranlement général, qui fait trembler la terre, déplace notablement les centres de gravité des pierres et autres objets, et détruit ainsi la stabilité des maçonneries et ouvrages fortifiés.

Enfin la même quantité d'explosif réduit parfois ses effets à des

déplacements élastiques et à une commotion ondulatoire du sol, qui se propagent au loin sans grande destruction locale, les pressions développées s'étant exercées assez lentement pour que la roche ou le mur ait eu le temps de se déplacer en masse d'une quantité très petite, en revenant ensuite à sa position originelle; la matière explosive se trouve alors n'avoir produit presque aucun effet utile.

Cette question de la durée des réactions joue un rôle essentiel dans toutes les études relatives aux matières explosives; c'est ce qui m'engage à réunir ici les principales considérations et expériences auxquelles elle a donné lieu, expériences qui m'ont occupé moi-même depuis bien des années.

2. Il s'agit donc de définir la transformation chimique de la matière explosive, au triple point de vue de son origine, de sa durée et de sa propagation.

Nous parlerons d'abord de l'*origine des réactions* dans le § 2.

Cette étude nous conduira à examiner la question de la *sensibilité des matières explosives* (§ 3).

Le § 4 traite de la *vitesse moléculaire des réactions*, envisagée dans les systèmes homogènes, soumis à des conditions identiques dans toutes leurs parties.

De là nous passons au cas où les conditions sont différentes, ce qui nous amène à étudier dans le § 5 la *vitesse de propagation des réactions*.

La *multiplicité des modes de combustion d'une matière explosive* intervient ici (§ 6).

Voilà comment l'on arrive à distinguer, au double point de la durée et de la nature des réactions, la *combustion et la détonation* des matières explosives (§ 7).

Cette étude tire une nouvelle lumière des expériences faites sur les *combustions opérées par un comburant spécial, le bioxyde d'azote*, expériences que j'expose dans le § 8.

Enfin, dans le § 9, je montre comment on peut, en s'appuyant sur les notions relatives à la vitesse de propagation des réactions, déterminer la détonation des combinaisons endothermiques réfractaires jusqu'ici à ce procédé de décomposition, telles que l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, etc.; expériences qui jettent un jour nouveau et plus complet sur les relations entre la thermo-chimie et la thermodynamique des décompositions explosives.

§ 2. — Origine des réactions.

1. Parlons d'abord de l'origine des réactions, c'est-à-dire des conditions qui en déterminent le commencement. La réaction, une fois provoquée, continue d'ailleurs d'elle-même, en se propageant soit par simple inflammation progressive, soit par détonation presque instantanée.

Jusqu'ici, les artilleurs ont exprimé cette origine par le mot *mise de feu*, lequel implique un premier échauffement local; mais l'étude des matières explosives montre que l'origine de la réaction peut résulter aussi, soit d'un choc, soit d'une pression, soit d'une friction, soit de quelque autre influence mécanique analogue.

2. Dans tous les cas relatifs aux matières explosives usuelles, la réaction exige pour se développer un travail préliminaire (¹), une sorte de mise en train, qui est représentée par la nécessité de porter la matière à une certaine *température initiale*, telle que 315° pour la poudre noire, 190° pour le fulminate de mercure, etc. S'il en était autrement, d'ailleurs, aucune matière explosive ne pourrait être préparée à l'avance et conservée en magasin.

Mais jusqu'à quel point ces notions s'appliquent-elles aux cas où la réaction résulte d'un choc, d'une pression subite ou de toute influence mécanique?

3. En principe, je pense que l'on doit rapporter toute réaction explosive à un premier échauffement, qui se transmet de proche en proche, par voie directe ou par voie médiate, en portant successivement toutes les parties de la matière à la température de la décomposition. Le choc, la pression, la friction, les actions mécaniques ne sont efficaces qu'à la condition de déterminer ce premier échauffement, et parfois de le propager en vertu des transformations directes ou alternatives de la force vive en chaleur, et suivant des mécanismes divers, sur lesquels nous reviendrons dans le § 6.

4. Ceci étant supposé acquis, observons que la décomposition d'une même matière peut avoir lieu à des températures très inégales, et avec des vitesses qui ne le sont pas moins : une matière décomposable lentement à une certaine température pouvant

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 6.

exister à des températures beaucoup plus hautes, quoique pendant un temps de plus en plus court.

C'est ainsi que certaines matières explosives se décomposent parfois spontanément avec une grande lenteur, dès la température ordinaire, et ne produisent de détonations que si la température vient à être élevée par intention ou par accident.

J'ai développé ailleurs toute cette théorie (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 58 et suiv.), et je la rappelle pour bien préciser les idées.

5. Elle joue un rôle très important dans l'explication du mode de formation des composés secondaires, produits dans l'explosion de la poudre : plusieurs de ces composés prenant naissance tout d'abord à des températures qui les détruiraient peu à peu, si elles subsistaient pendant un temps suffisant. Mais la brusquerie du refroidissement soustrait les composés, tels que le formène, l'ammoniaque, l'acide azotique, à la destruction qu'ils ne tarderaient pas à éprouver, s'ils étaient maintenus d'une manière constante à la température initiale de leur formation : en effet, ce refroidissement brusque les ramène aux températures auxquelles ils sont définitivement stables.

§ 3. -- Sensibilité des matières explosives.

1. Voici le moment de dire quelques mots sur la *sensibilité des matières explosives*.

Cette sensibilité dépend à la fois des conditions de l'échauffement et du mode de propagation des réactions. Elle varie suivant les circonstances. Telle matière est sensible à la moindre élévation de température ; telle autre à une pression brusque ; telle, au choc proprement dit ; telle détone par la moindre friction. Ainsi, par exemple, l'oxalate d'argent détone vers 130° ; le sulfure d'azote vers 207° ; le fulminate de mercure à une température voisine, vers 190° ; et cependant le fulminate est bien plus sensible au choc et à la friction que le sulfure d'azote et l'oxalate d'argent. Il existe ainsi des propriétés spéciales, dépendant de la structure individuelle de chaque substance, particulièrement pour les solides, lesquelles en favorisent la décomposition dans des circonstances données. Mais il existe aussi des conditions générales, qu'il est utile de préciser maintenant.

2. *La sensibilité est d'autant plus grande pour une même matière,*

que l'on opère à une température initiale plus élevée, c'est-à-dire à une température plus voisine de celle à laquelle le corps commence à se décomposer spontanément : ce qui s'explique par ce que la chaleur dégagée par la réaction même éprouve une moindre perte par rayonnement et qu'elle élève au degré voulu un poids plus considérable de la matière non décomposée.

A fortiori, la sensibilité sera-t-elle rendue plus grande encore si l'on dépasse cette limite; c'est-à-dire si l'on se trouve dans ces conditions où une décomposition lente peut être transformée par le moindre échauffement en une décomposition rapide.

Une substance prise au voisinage et surtout au-dessus de cette limite peut être dite à l'état de *tension chimique*; expression employée parfois à tort pour des corps stables, ou pour des mélanges qui n'ont aucune tendance habituelle à entrer en réaction spontanée.

Citons un exemple. Le *celluloïde*, corps qui ne détone pas sous le marteau à la température ordinaire, acquiert la propriété de détoner, lorsqu'on l'échauffe jusque vers son point de ramollissement; c'est-à-dire jusque vers 160 à 180°, point qui est voisin de la température de décomposition rapide de la substance.

3. Lorsqu'on compare deux matières explosives différentes, qui se décomposent à une même température et avec des vitesses analogues, *leur sensibilité relative au choc et à la friction*, à une température plus basse, *dépend de la quantité de matière sur laquelle se répartit tout d'abord le travail du choc ou de la friction*; c'est-à-dire qu'elle dépend de la cohésion de la substance, laquelle règle au point frappé la transformation de la force vive en chaleur et, par suite, la température développée autour de ce point.

4. La cohésion intervient également *lors d'une inflammation directe* : une même quantité de chaleur, produite par la combustion des premières portions, *pouvant élever jusqu'au degré de décomposition la température d'une petite quantité de matière*, à laquelle elle est exclusivement appliquée; tandis que, *si elle se répartit dans une masse plus grande*, la température de celle-ci ne s'élèvera pas jusqu'au degré voulu pour que la décomposition se propage.

5. La masse échauffée demeurant la même, et les matières étant différentes, *la sensibilité dépend de la température initiale de décomposition commençante*. — Cette température étant notablement plus basse, par exemple, pour le chlorate de potasse que pour l'azotate, la poudre du chlorate sera plus sensible de ce chef.

6. La sensibilité dépend encore de la quantité de chaleur dégagée par la décomposition ; c'est-à-dire que la sensibilité sera plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, si la réaction dégage plus de chaleur.

7. Une même quantité de chaleur produira des effets différents en agissant sur un même poids de matière, suivant la chaleur spécifique de celle-ci. Par exemple, le chlorate de potasse, corps dont la chaleur spécifique est 0,209, substitué à poids égal à l'azotate de potasse, dont la chaleur spécifique est 0,239, dans la composition d'un mélange explosif, devra fournir et fournit en effet une poudre plus sensible que l'azotate.

Cette condition concourt, avec la température plus basse de la décomposition et avec l'absence de cohésion, pour rendre éminemment dangereuses les poudres chloratées.

§ 3. — Vitesse moléculaire des réactions.

PREMIÈRE SECTION. — Phénomènes généraux.

1. La vitesse d'une réaction doit être envisagée d'une manière différente, s'il s'agit d'un système homogène et spécialement d'un système gazeux, soumis à des conditions de pression et de température identiques dans toutes ses parties ;

Ou bien si le système est soumis en un point à une élévation de température ou à un choc susceptible d'y déterminer une explosion, qui se propage ensuite de proche en proche.

Examinons d'abord le premier cas.

Nous distinguerons la *vitesse moléculaire des réactions*, laquelle est définie par la quantité de matière transformée à une température fixe, sous une pression constante, dans des conditions invariables ; et la *vitesse de propagation des réactions*.

Pour plus de clarté, nous traiterons les phénomènes d'une manière générale dans la première section, puis nous étudierons spécialement la vitesse moléculaire des réactions dans un système homogène soumis à des conditions uniformes et renfermé dans une enceinte à laquelle il ne peut ni céder ni emprunter de chaleur (deuxième section). Enfin, nous examinerons un système également homogène, mais qui peut perdre de la chaleur (troisième section).

2. Soit d'abord un certain corps, ou un certain mélange, susceptible d'éprouver une transformation chimique. Lorsque la masse entière

est placée dans les mêmes conditions de température, de pression ou de mouvement vibratoire, etc., il semble que la réaction doive se développer instantanément dans toutes les parties à la fois; les explosions subites du chlorure d'azote et de la nitroglycérine pourraient, à première vue, paraître favorables à cette conception. Cependant une observation plus approfondie prouve que les réactions moléculaires réclament en général un certain temps pour s'accomplir, même lorsqu'elles dégagent de la chaleur.

Telle est, par exemple, la décomposition de l'acide formique en hydrogène et acide carbonique, laquelle donne lieu à des expériences faciles à suivre, à cause de la lenteur avec laquelle cette décomposition s'effectue. Opérée dans un vase fermé et maintenu à la température fixe de 26° , elle exige un grand nombre d'heures. Et cependant cette réaction dégage 5800^{cal} par équivalent d'acide formique, c'est-à-dire 136^{cal} par gramme (¹).

3. Voici d'autres exemples de réactions qui dégagent une grande quantité de chaleur, sans être pourtant instantanées.

Ainsi, l'acétylène, changé en benzine vers le rouge sombre par une réaction lente, dégage, sous le même volume, une fois et demie autant de chaleur qu'un mélange détonant, formé d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions de l'eau : soit 85500^{cal} pour $33^{\text{lit}},6$ d'acétylène (réduits à 0° et $0^{\text{m}},760$), au lieu de 59000^{cal} produites par la formation de l'eau gazeuse au moyen du même volume de gaz détonant.

C'est le quadruple environ de la chaleur dégagée par la poudre au chlorate sous le même poids : soit 2192^{cal} pour 1^{gr} d'acétylène transformé; au lieu de $590^{\text{cal}},6$ pour 1^{gr} de poudre au chlorate de potasse.

Le cyanogène dégage trois fois autant de chaleur (1435^{cal} pour 1^{gr}) que la poudre au chlorate sous le même poids; et ce nombre est le double de la chaleur dégagée par un mélange tonnant, formé de gaz oxyhydrique sous un même volume, tel que $33^{\text{lit}},6$: soit 112000^{cal} au lieu de 59000 , lorsque le cyanogène est décomposé en carbone et azote libres par l'étincelle électrique. Néanmoins, et quoique le carbone commence aussitôt à se précipiter, le cyanogène ne détone point sous l'influence de l'étincelle, ni même de l'arc voltaïque; ce qui est une preuve de la lenteur de la réaction ainsi déterminée.

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 17, et surtout p. 58 et suivantes.

Dans d'autres conditions cependant, le cyanogène et l'acétylène peuvent se décomposer avec détonation dans leurs éléments; mais ce n'est ni par un simple échauffement, ni par l'action de l'étincelle ou de l'arc électrique (*voir* p. 108).

Je pourrais multiplier ces faits (1), qui comprennent les corps explosifs proprement dits eux-mêmes, lorsqu'on les maintient à une température un peu inférieure à celle qui détermine l'explosion. L'oxalate d'argent, par exemple, se décompose lentement à 100°, tandis qu'il détone vivement à une température un peu plus élevée.

4. Bref, toute réaction moléculaire, opérée par simple échauffement à une température constante, au sein d'un corps homogène et soumis à des conditions qui semblent identiques pour toutes ses parties, est affectée d'un coefficient caractéristique relatif à la durée. Ce coefficient dépend de la température, de la pression, des proportions relatives; il joue un rôle essentiel dans l'étude des propriétés inégalement brisantes des composés explosifs.

C'est ce que nous allons spécifier par quelques applications.

5. La durée plus ou moins grande d'une réaction ne change point la quantité de chaleur dégagée par la transformation totale d'un poids donné de matière explosive. Mais, si les gaz formés se détendent à mesure, par exemple dans un canon, par suite du changement de la capacité que la fuite du projectile agrandit, ou bien encore par suite du refroidissement dû au contact des parois des vases; dans ces circonstances, dis-je, les pressions initiales seront d'autant moindres que la transformation d'un poids donné de matière explosive durera plus longtemps.

Au contraire, lorsqu'une transformation très rapide de toute la masse, au sein d'un vase fermé, jointe à l'absence des phénomènes de dissociation, permet aux pressions initiales d'atteindre l'immensité de leurs limites théoriques, ou d'en approcher, il sera difficile de construire des vases dont la résistance puisse contenir les gaz de l'explosion.

6. Par là s'explique l'influence des *enveloppes résistantes* et du *bouillage*, influence surtout sensible avec les poudres lentes, mais que l'on observe aussi avec les poudres rapides, particulièrement dans les amorces.

Au moment de l'explosion, la pression développée d'abord autour

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. XVIII, p. 173.

du point enflammé tend à diminuer, par suite de l'expansion des gaz et à mesure que les produits se répartissent dans un espace plus considérable. Si les gaz conservaient toute leur chaleur, la pression, au bout de quelques instants, dépendrait uniquement de l'étendue de cet espace. La pression serait d'autant plus grande que l'espace serait lui-même plus restreint, la pression maximum répondant à l'explosion de la matière dans son propre volume, et la vitesse moléculaire de la réaction n'exerçant aucune influence.

Mais c'est là une limite extrême, à cause des pertes de chaleur que les produits de l'explosion éprouvent continuellement par contact, conductibilité et rayonnement : de là résulte un refroidissement qui abaisse la température, et par suite la pression, ainsi que la vitesse de la réaction chimique. La pression initiale tend à se rapprocher d'autant plus de cette limite que la poudre est plus rapide; que la capacité qui renferme la poudre est plus étroite, et que les parois de cette capacité sont plus résistantes : ce qui leur permet de contenir les gaz comprimés pendant un temps plus long.

7. Les choses se passeront ainsi, non seulement pour un corps explosif placé dans une capacité fixe et résistante, mais pour un tel corps placé dans une mince enveloppe, ou sous une couche d'eau, ou même à l'air libre. En effet, quand la durée des réactions décroît outre mesure, les gaz dégagés développent des pressions qui augmentent avec une extrême rapidité; si rapidement même que les corps environnants, solides, liquides ou même gazeux, n'ont pas le temps de se mettre en mouvement pour y obéir graduellement; ces corps opposent alors à la détente des gaz des résistances comparables à celles d'une paroi fixe.

On sait qu'il suffit d'une pellicule d'eau à la surface du chlorure d'azote pour donner lieu à de tels effets. Une goutte de cette substance, placée dans un verre de montre, peut détoner sans le briser; tandis que, si on la recouvre avec un peu d'eau, le verre est brisé. En opérant sur une masse un peu plus forte, la planche même sur laquelle est déposé le vase peut être percée dans ces conditions.

On arrive parfois au même résultat en augmentant la masse de la matière explosive, les gaz enflammés tout d'abord n'ayant pas le temps de s'écouler au dehors et exerçant une pression qui va croissant, à mesure que la réaction se propage vers le centre de la masse. La difficulté du déplacement des gaz devient de plus en plus grande, en même temps que la température de la matière s'élève, et par suite la vitesse de la réaction. C'est ainsi que la dy-

namite et la poudre-coton comprimée, substances susceptibles d'être enflammées sans danger à l'aide d'un corps en ignition lorsqu'on opère sur de petites quantités, ont donné lieu parfois à des explosions terribles, par suite de l'inflammation générale d'une masse considérable.

En somme, plus la durée de la réaction approche d'être instantanée, plus la pression initiale, même dans un vase ouvert, devient voisine de la pression théorique; celle-ci étant calculée pour le cas d'une décomposition opérée dans une capacité constante, entièrement remplie par la matière explosive. Voilà comment on peut rendre compte des effets extraordinaires de destruction produits par le fulminate de mercure, la nitroglycérine ou la poudre-coton comprimée.

Analysons maintenant les phénomènes d'une façon plus précise.

DEUXIÈME SECTION. — *Système homogène soumis à des conditions uniformes et renfermé dans une enceinte à laquelle il ne peut ni céder ni prendre de chaleur.*

1. Soit un système homogène susceptible de dégager de la chaleur, par suite de sa transformation chimique.

Examinons d'abord le cas où ce système est soumis à des conditions uniformes dans toutes ses parties et renfermé dans une enceinte à laquelle il ne puisse ni céder ni prendre aucune dose de chaleur. Dans cette condition théorique, la masse de la matière ne joue aucun rôle.

1^o La vitesse moléculaire des réactions dans un système homogène, toutes choses égales d'ailleurs, croît avec la température (¹). Elle croît même suivant une loi très rapide, comme le montrent mes expériences sur les éthers (²); la vitesse étant alors représentée par une fonction exponentielle de la température, fonction dont la valeur numérique, dans la formation de l'éther acétique, est 22 000 fois aussi considérable vers 200° qu'au voisinage de 7°.

2^o La température du système croît, au moins jusqu'à une certaine limite, par l'effet même de la réaction.

La température du système s'élève d'abord incessamment, et cela jusqu'à une limite définie par le chiffre que l'on obtient en divisant la chaleur dégagée, sous l'unité de poids, par la chaleur spécifique du système.

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 67.

(²) *Ibid.*, p. 93.

En outre, la vitesse avec laquelle le système tend vers cette limite va croissant, à mesure que l'élévation de température déjà produite par la réaction même est plus considérable.

Dans un système gazeux, renfermé au sein d'une enceinte fixe, l'accélération deviendra même plus grande encore, du moins au commencement, et cela en raison de l'influence de la pression, laquelle augmente nécessairement par le fait de l'élévation de la température. En effet, j'ai établi que, toutes choses égales d'ailleurs et en opérant à température fixe, les réactions s'effectuent plus vite dans les milieux liquides que dans les milieux gazeux. Dans les milieux gazeux, en particulier, j'ai reconnu que les réactions sont d'autant plus rapides que la pression est plus considérable⁽¹⁾. En un mot :

3° *La vitesse moléculaire des réactions dans un système homogène croît avec la condensation de la matière : ou plus simplement, la vitesse des réactions croît avec la pression dans les systèmes gazeux* ⁽²⁾.

Ainsi, dans une enceinte supposée imperméable à la chaleur, la vitesse élémentaire des réactions ira sans cesse croissant, par ce double motif que la température s'y élève continuellement et que la pression des gaz augmente sans cesse.

Cependant l'influence de la pression sera plus sensible au début qu'à la fin de l'expérience : attendu que la partie non combinée diminue de plus en plus et qu'il arrive un moment où la tension propre de cette partie, envisagée indépendamment du reste, cesse d'aller en croissant par suite de l'échauffement.

4° *La vitesse moléculaire des réactions dans un système homogène dépend des proportions relatives des composants.*

En opérant à température constante, la combinaison est d'ordinaire accélérée par la présence d'un excès de l'un ou de l'autre des composants.

A température constante, la réaction est ralentie, au contraire, par la présence d'une matière inerte; laquelle agit en diminuant l'état de condensation de la matière.

A température variable, les réactions sont ralenties à *fortiori* par la présence d'un corps inerte, tel que l'azote de l'air ou la silice

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 91.

(2) Pour les systèmes liquides ou solides, la pression, au contraire, exerce peu d'influence, d'après mes expériences : ce qui s'explique, parce qu'elle modifie à peine l'état de condensation de la matière.

de la dynamite ordinaire; ce corps inerte absorbant de la chaleur et abaissant la température du système, sans exercer aucune influence propre pour l'accélérer par sa présence.

A température variable, la réaction est d'ordinaire plus lente, en présence d'un excès de l'un des composants, que si l'on opère à équivalents égaux; la nécessité d'échauffer cet excès compensant et au delà son influence accélératrice.

Il est clair que si la proportion de la matière inerte est telle que la température du système ne puisse pas s'élever au degré nécessaire pour que la combinaison continue d'elle-même, la réaction cessera d'être explosive, et même de se propager.

C'est ainsi que l'on peut changer le caractère d'une matière explosive par son mélange avec un corps inerte. Citons des faits caractéristiques.

La dynamite à 75 pour 100 est moins brisante que la nitroglycérine pure. Cependant une telle dynamite ne peut être employée au chargement des obus, ceux-ci faisant explosion dans l'âme des bouches à feu, sous l'influence du choc initial de la poudre. La dynamite à 50 ou 60 centièmes peut, au contraire, être employée dans les projectiles creux, ceux-ci étant susceptibles d'être lancés par les canons sans accident.

Ce n'est pas tout. Avec la dynamite à 60 centièmes, le projectile peut faire explosion au point d'arrivée, même sans amorce spéciale, s'il est arrêté par un corps très résistant, tel qu'une plaque de blindage: l'élévation de température qui résulte de la transformation de la force vive en chaleur produite par cet arrêt brusque suffit pour déterminer l'explosion. Mais, si l'on abaisse la dose de nitroglycérine à 30 ou 40 centièmes, l'obus chargé d'une telle dynamite exigera l'emploi d'une fusée percutante pour faire explosion, au même titre que la poudre noire. Il est vrai qu'une telle dynamite ne présente plus guère d'avantages sur la poudre ordinaire.

C'est encore une remarque essentielle que la vitesse moléculaire n'est pas seule diminuée dans ces conditions; mais la vitesse d'inflammation et la vitesse de combustion d'une matière explosive se ralentissent aussi extrêmement, lorsque son mélange avec un corps inerte approche des proportions qui répondent aux limites d'inflammabilité. Par suite, vers ces limites, l'inflammation devient incertaine, la combustion se propage mal et le caractère explosif du phénomène cesse d'être manifeste.

TROISIÈME SECTION. — *Système homogène soumis à des conditions uniformes, mais susceptible de perdre de la chaleur.*

1. Ces relations générales étant établies pour un système tel, que toute la chaleur qu'il dégage soit employée à en élever la température, venons au cas réel, celui où le système, toujours supposé homogène et soumis à des conditions uniformes au début, cède une portion de sa chaleur aux corps environnants, par rayonnement ou conductibilité. La masse des matières employées, qui n'intervient pas en principe dans le premier cas, joue ici un rôle essentiel.

En effet, toutes les fois que la vitesse des réactions ne sera pas notable, une partie de la chaleur produite se dissipera à mesure, et l'élévation de température atteindra bientôt une certaine limite. Cette limite sera celle où la perte de chaleur produite par les actions extérieures est égale au gain de chaleur dû aux réactions internes du système: la réaction se fera alors avec une certaine vitesse, constante ou à peu près, sans pourtant devenir explosive.

Tel est le cas d'une matière fusante, dans les conditions ordinaires; tel est aussi, dans un ordre de lenteur généralement plus marqué, le cas d'une matière explosive, prise en masse peu considérable, et qui se décompose spontanément.

Mais si l'on accroît la masse sur laquelle on opère, en la supposant contenue dans une capacité fixe, la dose de chaleur perdue par rayonnement ou conductibilité, à une température donnée du système, sera moindre; la dose totale de chaleur conservée à l'intérieur au bout d'un temps donné sera donc augmentée.

Ainsi la température d'un semblable système devra être plus élevée: soit qu'elle tende vers une nouvelle limite, supérieure à la précédente; soit que son accroissement devienne de plus en plus rapide et finalement explosif, en raison de l'accroissement corrélatif des pressions.

Cette même accélération corrélatrice des pressions et de la vitesse des réactions joue un rôle important dans l'interprétation des effets du bourrage, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 75).

C'est encore ainsi que toute matière fusante peut se transformer en matière détonante, lorsqu'on en augmente la masse contenue dans une capacité donnée; sans rien changer d'ailleurs aux orifices ou à la forme de la capacité.

La différence entre les divers modes de décomposition d'une matière explosive, suivant que sa masse est plus ou moins considérable,

mérite une attention toute particulière; car elle se retrouve continuellement dans les applications.

2. On l'observe, même dans le cas où l'on ouvre une issue aux gaz de l'explosion, lorsque la masse explosive est assez considérable. C'est ainsi que la décomposition d'une matière fusante, prise sous un poids constant, contenue dans une même capacité, peut se changer en explosion, lorsque l'on rétrécit l'orifice de cette capacité; de telle façon que la pression et la température intérieures puissent croître au delà d'une certaine limite.

3. La même remarque s'applique aux *décompositions spontanées*, effectuées sur de grandes masses de matière. Lentes d'abord à la température ordinaire, elles s'accélèrent sous l'influence de l'élévation même de température qu'elles déterminent. En outre, il peut arriver que celle-ci change le caractère de la décomposition, en faisant succéder à la réaction initiale une réaction nouvelle, dégageant plus de chaleur. L'élévation de température de la masse s'accroît encore davantage par là, jusqu'à produire une réaction tumultueuse et une explosion générale.

4. Ces faits, souvent observés dans les laboratoires, ont été invoqués pour rendre compte des explosions spontanées du coton-poudre et de la nitroglycérine. Ils tendent à faire regarder comme spécialement dangereuse une *matière explosive qui a éprouvé un commencement de décomposition*.

5. On voit par ces considérations pourquoi des explosions générales se produisent, non seulement sur les matières explosives contenues dans des vases très solides, mais même dans des vases peu résistants, tels que caisses de bois ou enveloppes métalliques minces, et même sur les matières entassées à l'air libre, lorsque l'accumulation de ces matières permet à la température de s'élever et à la réaction de s'accélérer de plus en plus (voir p. 76).

6. Les explosions générales peuvent se manifester également avec des matières divisées en très petites quantités, si ces petites quantités sont assez voisines les unes des autres pour que leur ensemble réponde à une grande masse et que les effets mécaniques puissent s'accumuler et donner une résultante commune.

Les précautions de conservation et d'emploi doivent donc être prises, comme si toutes les portions de la matière explosive étaient rassemblées en une masse unique. Ce sont là des conséquences

signalées comme possibles par la théorie et dont la réalisation accidentelle a été attestée par de terribles catastrophes.

Ainsi, par exemple, les expériences faites par la Chambre de commerce de Birmingham sur le transport et l'emmagasinage des amorces avaient montré que des capsules renfermant chacune 0^{sr},015 de fulminate ne font explosion en masse, ni sous l'influence du choc, ni sous l'influence de l'écrasement par une roue de locomotive, ni en les plaçant dans un moufle incandescent, ou au sein d'un foyer en ignition.

Mais il en est autrement si l'on accroît notablement le poids du fulminate contenu dans les capsules. La sécurité excitée par ces premiers essais a cessé, même en Angleterre, à la suite de l'explosion sur la Tamise d'un bateau chargé d'amorces détonantes.

L'expérience a prouvé en effet que l'explosion d'une forte capsule au fulminate suffit pour déterminer celle de toutes les capsules placées dans la même boîte. Si la boîte elle-même vient à faire explosion, les boîtes voisines détonent également.

C'est en vertu de phénomènes analogues que les petites amorces fulminantes employées comme jouets d'enfant ont donné lieu trop souvent à des accidents graves.

A Vanves, près de Paris, un enfant s'étant amusé à faire détoner entre des ciseaux une semblable amorce, deux paquets de six cents amorces placés sur la table partirent au même moment : l'enfant fut tué, la chaise brisée, le parquet défoncé.

Citons également l'explosion de la rue Béranger, à Paris, le 14 mai 1878, occasionnée par un dépôt d'amorces fulminantes destinées à servir de jouets d'enfant. Ces amorces étaient formées : les unes, dites simples, par un mélange de chlorate de potasse (12 parties), de phosphore amorphe (6 parties), d'oxyde de plomb (12 parties) et de résine (1 partie); d'autres, dites doubles, par un mélange de chlorate de potasse (9 parties), de phosphore amorphe (1 partie), de sulfure d'antimoine (1 partie), de soufre sublimé (0,25) et de nitre (0,25); ces dernières, plus sensibles au frottement, pesaient chacune 0^{sr},010 en moyenne. 6 à 8 millions d'amorces de ce genre, collées par séries de cinq sur des bandes de papier, étaient entassées dans les magasins, dans des boîtes, par grosses de douze douzaines. Quelques-unes s'étant enflammées, par suite d'un accident resté mal connu, elles déterminèrent une explosion générale. Une maison s'écroula subitement, avec la destruction de sa façade, dont les pierres de taille furent projetées. Une pierre d'un mètre cube fut lancée à 52^m de distance. Une grande partie de la maison

voisine fut également détruite, 14 personnes tuées sur place, et 16 blessées.

Ces terribles effets s'expliquent, si l'on remarque que le poids de la matière explosive totale renfermée dans les amorces s'élevait à 64^{kg} environ, et que, d'après la composition de cette matière, sa force équivalait à celle de 226^{kg} de poudre noire (1).

Il importe, je le répète, que les personnes chargées de la surveillance des matières explosives ne perdent jamais de vue cette conviction que, d'après les faits et les vérités générales qui viennent d'être présentés, les précautions préventives doivent toujours être prescrites dans l'hypothèse d'une explosion totale.

§ 5. — Vitesse de propagation des réactions.

1. Examinons maintenant le cas d'un système homogène, mais soumis dans ses diverses parties à des conditions différentes, telles que celles qui résultent de la mise de feu en un point, ou bien d'un choc local, conditions auxquelles on pourrait rapporter d'ailleurs certains des faits cités dans le paragraphe précédent.

Pour propager la transformation dans une masse qui détone et qui n'est pas soumise aux mêmes conditions dans toutes ses parties, il faut que les circonstances physiques de température, de pression, etc., qui ont provoqué sur un point le phénomène, se reproduisent, successivement et couche par couche, dans toutes les portions de la masse.

On connaît à cet égard les nombreux travaux des artilleurs (1) sur la vitesse de combustion de la poudre ordinaire et sur celle de la poudre-coton, vitesse variable avec la structure physique des poudres et avec leur composition chimique. Nous allons résumer d'abord ces résultats, ainsi que ceux qui ont été observés sur les mélanges gazeux explosifs, c'est-à-dire les observations relatives à la vitesse de combustion des mélanges d'oxygène et d'hydrogène, ou d'oxyde de carbone, ou de gaz hydrocarbonés.

Puis nous dirons quels résultats nouveaux et inattendus fournit l'étude de la poudre-coton et de la nitroglycérine; nous exposerons la conception nouvelle du rôle des amorces, la distinction jusque-là ignorée entre l'inflammation simple et la détonation vé-

(1) Ces faits sont tirés du Rapport fait par la Commission d'enquête.

(2) PLODENT, *Traité d'Artillerie*, partie théorique.

ritable des matières explosives, distinction que mes expériences récentes conduisent à étendre jusqu'aux mélanges gazeux eux-mêmes, et nous chercherons à rattacher ces différences à des conceptions théoriques : nous serons ainsi conduits à la notion de l'onde *explosive*, qui fera l'objet d'un Chapitre spécial.

2. D'après Piobert, la vitesse de combustion de la poudre à l'air libre, observée sur des prismes de longueur connue, placés verticalement, et dont les faces latérales étaient graissées, afin d'assurer la régularité du phénomène; cette vitesse, dis-je, a été trouvée comprise entre 10 et 13^{mm} par seconde pour la poudre de guerre. Elle varie d'ailleurs en raison inverse de la densité apparente de la poudre, dans laquelle le feu se propage par couches successives.

3. La *vitesse de combustion* ainsi entendue, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle la réaction se transmet dans l'intérieur d'une masse explosive unique, ne doit pas être confondue avec la *vitesse d'inflammation*, c'est-à-dire avec le temps nécessaire pour propager la même réaction dans un ensemble formé par une série de petites masses ou grains placés à côté les uns des autres. Pour caractériser la différence de ces deux vitesses, nous citerons les expériences de Piobert, faites au moyen de demi-cylindres de fer creux plus ou moins longs. La vitesse d'inflammation, mesurée à l'air libre, varie, pour les anciennes poudres de guerre, de 1^m,5 à 3^m,4 par seconde; dans les tubes fermés par une extrémité, de 0^m,30 à 1^m,5, suivant que le grain a 0^{mm},2 ou 2^{mm},5 de diamètre. On voit qu'elle croît avec la grosseur du grain. Ces chiffres sont très différents de ceux qui ont été donnés ci-dessus pour la vitesse de combustion d'une masse unique.

4. La vitesse de combustion de la poudre dépend de la pression de l'air ou des gaz environnants.

Dès la fin du xvii^e siècle, Boyle faisait des expériences sur la combustion de la poudre dans le vide et remarquait que, dans cette condition, les grains de poudre, projetés sur un fer rouge, fusent sans détoner. Si l'on opère sur un certain nombre de grains à la fois, il y a explosion; sans doute parce que les conditions de pression locale sont changées temporairement autour de chaque grain qui déflagre.

Huyghens répéta les mêmes expériences, en enflammant la poudre au moyen d'une lentille qui concentrait les rayons solaires.

Si l'échauffement est progressif, comme on le réalise par le rayonnement d'un charbon enflammé, on peut, à volonté, soit sublimer le soufre, ce qui détruit l'homogénéité du mélange; soit faire fuser la poudre, d'après Hawksbee (1702).

Ces expériences ont été souvent répétées avec diverses modifications, telles que l'emploi d'un fil de platine rougi par l'électricité pour enflammer la poudre dans le vide (Abel). M. Bianchi a reconnu ainsi que le coton-poudre se décompose lentement dans le vide, avant de faire explosion, et ce résultat a été étendu depuis par MM. Heeren et Abel à la nitroglycérine.

Le fulminate de mercure, au contraire, détone dans le vide au contact d'un fil de laiton rougi; mais la détonation ne se propage pas aux grains non contigus, comme elle le ferait sous la pression atmosphérique.

5. Non seulement le vide empêche l'explosion de la poudre, mais toute diminution dans la pression la ralentit. En 1855, Mitchell observa que les fusées brûlent plus lentement sur les hautes montagnes; M. Frankland en 1861, dans son laboratoire, puis M. de Saint-Robert dans les Alpes, ont fait à cet égard des expériences très précises. Sous des pressions comprises entre $0^m,722$ et $0^m,405$, c'est-à-dire inférieures à la pression atmosphérique, la vitesse de la combustion de la poudre serait représentée sensiblement, d'après M. de Saint-Robert, par une formule telle que

$$V = Ap^{\frac{1}{2}},$$

A étant une constante et p exprimant la pression.

Ces effets doivent être attribués à la vitesse plus ou moins grande avec laquelle les gaz échauffés s'échappent, avant d'avoir eu le temps d'échauffer les portions voisines de la matière solide. Ce qui revient à dire que la pression diminue le nombre des particules gazeuses amenées à une haute température, lesquelles viennent à chaque instant en contact avec les particules solides non enflammées et partagent avec elles leur force vive, de façon à se mettre en équilibre de température.

Quelle que soit la pression, si l'on opère à volume constant, la température initiale de ces particules demeure sensiblement la même; du moins tant que la réaction chimique n'est pas modifiée. Mais, si l'on opère sous pression constante, il en est autrement, la température étant abaissée par la détente des gaz.

6. Au contraire, la vitesse de combustion de la poudre s'accroît

avec une grande rapidité, dès qu'on atteint les pressions considérables qui se produisent dans les canons et dans les fusils. Ainsi, par exemple, M. le capitaine Castan évalue la vitesse de combustion de la poudre, dans l'âme des canons de gros calibre, à $0^m, 320$ par seconde; au lieu de $0^m, 10$ environ à l'air libre.

7. La vitesse de combustion des autres matières explosives n'a pas été l'objet d'expériences aussi nombreuses que celle de la poudre noire; elle donne lieu d'ailleurs à des remarques nouvelles et à une théorie d'un tout autre ordre, comme on le dira tout à l'heure. Bornons-nous à rappeler que Piobert évaluait la vitesse de combustion du coton-poudre (non comprimé) à huit fois celle de la poudre de guerre; évaluation qui s'appliquait à une combustion progressive, opérée sans détonation.

8. Ces mêmes études furent étendues aux mélanges gazeux explosifs. En 1867, M. Bunsen ⁽¹⁾ évalua la vitesse de combustion à 34^m par seconde pour le gaz tonnant (hydrogène et oxygène), et à 1^m seulement par seconde pour le mélange en proportions équivalentes d'oxyde de carbone et d'oxygène; ces mélanges étant pris sous la pression atmosphérique. Il en déterminait l'écoulement à travers un orifice étroit, enflammait le jet et cherchait pour quelle vitesse limite de l'écoulement la flamme demeurait stationnaire à l'orifice, sans rétrograder dans l'intérieur. M. Mallard ⁽²⁾ a fait des expériences analogues sur divers mélanges d'air et de gaz des marais, ou de gaz d'éclairage; il a trouvé que la vitesse de combustion, déclinée comme plus haut, diminue rapidement, à mesure que l'on augmente la proportion des gaz qui ne concourent pas à la combustion, la vitesse maximum répondant à $0^m, 560$ par seconde, pour un mélange de 8 parties d'air et de 1 partie de gaz des marais en volume. Elle s'abaisse jusqu'à $0^m, 04$, avec un mélange renfermant 12 parties d'air pour 1 partie de gaz des marais. Avec le gaz d'éclairage et l'air, la vitesse maximum a atteint près du double. MM. Mallard et Le Châtelier sont revenus dans ces derniers temps sur cette question par d'autres procédés, qui leur ont donné des résultats très divers, suivant le mode de combustion. On en parlera plus loin, on établira pour les mêmes mélanges gazeux l'existence de vitesses de détonation s'élevant jusqu'à près de 3000^m par seconde et l'on montrera les causes de ces différences.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XIV, p. 449.

(2) *Annales des Mines*, t. VIII, 2^e livraison, 1871.

9. L'étude des nouvelles matières explosives a conduit en effet à pénétrer plus avant dans la connaissance du mode de propagation de la réaction chimique, au sein d'une masse en combustion; et elle a modifié profondément les idées que l'on s'était faites sur cette question. Autrefois, lorsque la poudre noire était le seul explosif connu, on se préoccupait seulement de l'enflammer, les effets de l'explosion consécutive ne paraissant pas dépendre du procédé d'inflammation. Mais la nitroglycérine et la poudre-coton ont manifesté à cet égard une diversité singulière.

10. Pour les bien concevoir, il est nécessaire de parler d'abord des phénomènes du choc et des autres causes analogues, capables de produire la déflagration.

Le choc ne saurait guère provoquer par lui-même la décomposition d'une substance qui absorbe de la chaleur; à moins de recourir à des masses colossales, animées de forces vives énormes, et concentrant toute leur action sur une très petite quantité de matière: ce qu'il n'est pas facile de réaliser. Par exemple, la force vive d'un poids de 1630^{kg}, tombant de 1^m de hauteur, serait nécessaire pour décomposer un gramme d'eau; en supposant qu'on pût transmettre à un gramme d'eau, par quelque artifice, la totalité de cette force vive.

Au contraire, si la décomposition de la substance dégage de la chaleur, on conçoit qu'une force vive limitée puisse suffire pour la provoquer; à la condition d'être appliquée tout entière à une très petite quantité de matière, dont elle élève la température jusqu'au degré voulu pour déterminer la réaction.

Ainsi, quelques coups de marteau violemment assésés sur du chlorate de potasse en poudre, enveloppé dans une feuille de platine et posé sur une enclume, suffisent pour donner lieu à la formation de traces très sensibles de chlorure de potassium; tandis que le sulfate de potasse ne manifeste aucun indice de décomposition, dans les mêmes conditions. Mais aussi la décomposition du sulfate de potasse en sulfure de potassium et oxygène absorbe de la chaleur, tandis que la décomposition du chlorate de potasse en chlorure de potassium dégage de la chaleur (11000^{cal} pour ClO⁶K).

11. Cette condition ne suffit pourtant pas pour que le choc provoque une détonation. Il est encore nécessaire que la force vive développée par la décomposition des premières portions puisse se communiquer aux parties voisines, de façon à déterminer de proche

en proche la décomposition de toute la masse. La circonstance la plus favorable est évidemment celle où les particules de la matière explosive sont en mouvement et animées d'une force vive telle, que leur arrêt subit transforme celle-ci en chaleur au sein de la matière elle-même. Celle-ci se trouve ainsi échauffée d'une manière uniforme et subite : si la température convenable est atteinte, l'explosion se produit aussitôt. De telles conditions peuvent se trouver réalisées, lors de l'arrêt brusque d'un obus chargé de dynamite et qui rencontre une surface résistante (*voir* p. 79). Dans un sens opposé, on peut observer que le choc du marteau, qui suffit à peine pour réaliser sur quelques points isolés les conditions favorables avec le chlorate de potasse pur, est au contraire très efficace avec la nitroglycérine. Il suffit même de la chute d'un poids de 4^{lbs}, 7, tombant de 0^m, 25 de hauteur sur une goutte de nitroglycérine, occupant une surface de 2^m, pour déterminer, l'explosion de cette substance (1).

Au contraire, la nitroglycérine mélangée avec une terre siliceuse constitue la dynamite, substance très peu sensible au choc, parce que la structure poreuse et cellulaire de la silice s'oppose à la communication immédiate et locale de la force vive à une très petite dose de nitroglycérine, envisagée séparément du reste.

Il y a plus : l'explosion de la poudre noire fait détoner la nitroglycérine ; tandis qu'elle n'entraîne pas l'explosion de la dynamite, du moins à l'air libre et avec de faibles charges.

Mais cette inertie disparaît sous l'influence de certains chocs, particulièrement violents, tels que celui du fulminate de mercure. Aussi l'explosion de la nitroglycérine est-elle très différente, suivant qu'elle est pure, ou mélangée avec un autre corps ; suivant que l'on opère par simple choc, par le contact d'un corps en ignition faible, ou en ignition vive ; ou encore à l'aide d'une fusée ordinaire ; ou bien enfin par le contact d'une forte amorce au fulminate de mercure.

§ 6. — Multiplicité des modes de combustion.

1. Selon le procédé employé pour la mise de feu, la dynamite peut se décomposer tranquillement et sans flamme ; ou bien brûler avec vivacité ; ou bien donner lieu à une explosion proprement

(1) *Cat. Guano, Millor et Voer (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXI, p. 691).*

dite, tantôt modérée, tantôt susceptible de disloquer les roches, tantôt même de les broyer sur place et de produire les effets les plus violents.

2. Les substances qui déterminent ces derniers effets ont reçu plus particulièrement le nom de *détonateurs*. M. Nobel en a reconnu le premier le caractère, en opérant sur la nitroglycérine en 1864, et il en a déduit le procédé convenable pour faire détoner cette substance à coup sûr, au moyen d'une amorce de fulminate de mercure.

La poudre-coton n'offre pas une moindre diversité. M. Abel a publié à cet égard depuis 1868 des expériences très curieuses et qui tendent pareillement à établir une grande diversité entre les conditions de déflagration de cette substance, suivant la manière de la faire détoner (1).

MM. Roux et Sarrau ont généralisé ces phénomènes, en distinguant ce qu'ils ont appelé *les explosions de premier et de second ordre*; distinction réelle, mais qui paraît être insuffisante, en raison de son caractère trop absolu.

3. Quelque étrange que cette diversité puisse sembler à première vue, je crois cependant que les théories thermodynamiques sont capables d'en rendre compte, par une analyse convenable des phénomènes du choc.

En effet, la variété des phénomènes explosifs dépend de la vitesse avec laquelle la réaction se propage et des pressions plus ou moins intenses qui en résultent.

Soit le cas le plus simple, celui d'une explosion déterminée par la chute d'un poids qui tombe d'une certaine hauteur. Tout d'abord on serait porté à attribuer les effets observés à la chaleur dégagée par la compression due au choc du poids brusquement arrêté. Mais le calcul montre que l'arrêt d'un poids de quelques kilogrammes, tombant de 0^m,25 ou de 0^m,50 de hauteur, ne pourrait élever que d'une fraction de degré la température de la masse explosive, si la chaleur résultante était répartie uniformément dans la masse entière. Celle-ci ne saurait donc atteindre ainsi une température élevée, celle de 190° à 200° par exemple, pour la nitroglycérine; température à laquelle il paraît nécessaire de porter subitement toute la masse pour en provoquer l'explosion.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 165 à 171; 1869.

C'est par un autre mécanisme que la force vive du poids transformée en chaleur devient l'origine des effets observés. Il suffit d'admettre que les pressions qui résultent du choc exercé à la surface de la nitroglycérine sont trop soudaines pour se répartir uniformément dans toute la masse, et que, par suite, la transformation de la force vive en chaleur a lieu surtout dans les premières couches atteintes par le choc. Si celui-ci est suffisamment violent, ces couches pourront être portées ainsi subitement vers 200°, et elles se décomposeront aussitôt, en produisant une grande quantité de gaz. La production des gaz est à son tour si brusque, que le corps choquant n'a pas le temps de se déplacer, et que la détente soudaine des gaz de l'explosion produit un nouveau choc, plus violent sans doute que le premier, sur les couches situées au-dessous. La force vive de ce nouveau choc se change en chaleur, dans les couches qu'il atteint d'abord. Elle en détermine l'explosion; et cette alternative entre un choc développant une force vive qui se change en chaleur, et une production de chaleur qui élève la température des couches échauffées jusqu'au degré d'une explosion nouvelle, capable de reproduire un choc; cette alternative, dis-je, transmet la réaction de couche en couche dans la masse entière. La propagation de la déflagration a lieu ainsi en vertu de phénomènes comparables à ceux qui donnent lieu à une onde sonore; c'est-à-dire en produisant une véritable onde explosive, qui chemine avec une vitesse incomparablement plus grande que celle d'une simple inflammation, provoquée par le contact d'un corps en ignition et opérée dans des conditions où les gaz se détendent librement, au fur et à mesure de leur production. On définira cette onde explosive, et l'on en étudiera les caractères dans le Chapitre VII.

4. En fait, la réaction provoquée par un premier choc, dans une matière explosive donnée, se propage avec une vitesse qui dépend de l'intensité du premier choc: attendu que la force vive de celui-ci, transformée en chaleur, détermine l'intensité de la première explosion et, par suite, celle de la série entière des effets consécutifs. Or l'intensité du premier choc peut varier beaucoup, suivant la manière de le produire. L'effet d'un coup de marteau peut varier, dans sa durée par exemple, depuis $\frac{1}{100}$ jusqu'à $\frac{1}{10000}$ de seconde, suivant que l'on frappe avec un marteau à manche flexible, ou avec un bloc d'acier, d'après les expériences de M. Marcel Deprez.

Il résulte de là que l'explosion d'une masse solide ou liquide peut

se développer suivant une infinité de lois différentes, dont chacune est déterminée, toutes choses égales d'ailleurs, par l'impulsion originelle. Plus le choc initial sera violent, plus la décomposition qu'il provoque sera brusque, et plus les pressions exercées pendant le cours entier de cette décomposition seront considérables. Une seule et même substance explosive pourra donc donner lieu aux effets les plus divers, suivant le procédé de mise de feu.

5. Les effets varient également, suivant que la matière est pure, ou associée avec une substance étrangère, et d'après la structure de cette dernière. C'est ce que montre la dynamite, association de la nitroglycérine avec la silice; laquelle a perdu une grande partie de la sensibilité au choc ordinaire, tout en demeurant explosive sous le choc de la balle, et surtout sous celui du fulminate de mercure.

L'addition de quelques centièmes de camphre à la dynamite diminue encore davantage sa faculté explosive, à tel point qu'elle ne détone plus qu'avec de très fortes amorces de fulminate.

6. La poudre-coton imprégnée d'eau ou de paraffine devient également insensible au choc; elle exige alors, pour détoner, l'emploi d'une petite cartouche supplémentaire de coton-poudre sec, amorcée elle-même avec du fulminate.

Si l'on incorpore quelques centièmes de camphre avec la cellulose nitrique, on anéantit presque complètement sa faculté de faire explosion par le choc, du moins à la température ordinaire; à tel point que cette association constitue une matière employée aujourd'hui dans l'industrie à divers usages sous le nom de *celluloïde*.

7. La dynamite-gomme, qui résulte de l'association de la nitroglycérine avec le collodion (autre espèce de cellulose nitrique), parfois avec addition de camphre, constitue une masse élastique, très peu sensible au choc, et qui exige également une cartouche auxiliaire de coton-poudre sec, amorcée elle-même au fulminate.

8. Le changement apporté par le camphre et les matières résineuses aux facultés explosives de semblables substances résulte de la modification survenue dans la cohésion de la masse. Celle-ci a acquis une certaine élasticité et une solidarité des parties, par suite de laquelle le choc initial du détonateur se propage tout d'abord dans une masse beaucoup plus grande (*voir p. 72*). En outre, une partie des effets du choc est dépensée en travaux d'arrachement et de séparation; il en reste une moindre portion, qui soit

susceptible de donner lieu à l'échauffement des parties directement frappées : cet échauffement est réparti d'ailleurs dans une masse plus grande. Dès lors, une élévation brusque et locale de la température, capable de déterminer les actions chimiques et mécaniques consécutives, se fera plus difficilement ; elle exigera l'emploi d'un poids bien plus grand du détonateur. Ceci résulte de la théorie précédente.

9. Mais le camphre, au contraire, ne doit exercer et n'exerce, en effet, comme l'expérience le prouve, aucune action spécifique sur une poudre discontinue, telle que les poudres au chlorate de potasse. C'est par là qu'on se rend compte également de ce fait que la dynamite-gomme gelée récupère une sensibilité au choc comparable à celle de la nitroglycérine ; la solidarité des parties a été détruite par la cristallisation de cette substance.

10. On voit par là toute l'importance que prennent les *amorces*, regardées jusqu'à ces derniers temps comme de simples agents destinés à communiquer l'inflammation à la poudre. En effet, ces amorces, pour peu que leur masse soit suffisante, règlent par leur nature le caractère même du choc initial et, par suite, le caractère de l'explosion tout entière. Dans ce cas, elles prennent le nom de *détonateurs* proprement dits. Le fulminate de mercure pur est particulièrement employé à cet égard ; il est le plus puissant des détonateurs, c'est-à-dire que son choc est plus violent et plus subit que celui de toute autre substance : ce qui s'explique par la brusquerie de sa décomposition, jointe à la grandeur extraordinaire de la pression qu'il développerait en détonant dans son propre volume (près de 26000^{atm}). On a cité plus haut (p. 89) un certain nombre de faits caractéristiques, relativement à cette influence spécifique des amorces : nous y reviendrons.

§ 7. — Combustion et détonation.

1. La combustion progressive a conservé particulièrement le nom de *combustion* ; le nom de *détonation* étant réservé à la combustion rapide et presque instantanée avec expansion des gaz. De là encore la distinction proposée par M. Sarrau entre les *explosions dites de premier ordre*, telles que celles de la poudre noire, lesquelles sont au fond des combustions ordinaires, et les *explosions dites de second ordre*, ou détonations proprement dites, telles que celle de la nitroglycérine, provoquée par une forte amorce au fulminate de mercure.

Toutefois les faits connus n'obligent pas, à mon avis, à admettre une différence de nature et une ligne de démarcation absolue entre les deux ordres de phénomènes. Ils tendent plutôt à faire envisager ceux-ci comme présentant une variété indéfinie, comprise entre deux limites extrêmes, à savoir :

1° La *détonation de la matière explosive dans son propre volume*, atteignant le maximum de température et de pression, et, par conséquent, le maximum de vitesse que comporte la réaction chimique réalisée dans ces conditions. Cet effet se produit lorsque la matière retient la totalité de la force vive, c'est-à-dire de chaleur développée dans la transformation chimique, jusqu'au moment où cette dernière se propage aux portions voisines. La détonation est provoquée spécialement par un choc très brusque. Les gaz formés au point où le choc se produit d'abord n'ont pour ainsi dire pas le temps de se déplacer et ils communiquent aussitôt leur force vive aux parties en contact; l'action se propage ainsi dans la masse entière, avec une sorte de régularité et en y produisant une véritable onde explosive.

C'est à cet ordre de détonations que se rapportent les vitesses de propagation, si différentes de celles de la combustion de la poudre noire, qui ont été mesurées avec la dynamite et la poudre-coton comprimée. Par exemple, les artilleurs autrichiens ont observé une vitesse supérieure à 6000^m par seconde, en faisant détoner un cylindre de dynamite de 67^m de long; M. le colonel Sébert a observé des vitesses de 5000 à 7000^m (6138^m en moyenne) sur le coton-poudre pulvérulent et comprimé dans de longs tubes de plomb. On verra plus loin que j'ai moi-même mesuré avec M. Vieille des vitesses de plusieurs milliers de mètres par seconde, sur des mélanges gazeux tonnants.

2° La *combustion progressive*, se transmettant de proche en proche, dans des conditions où le refroidissement dû à la conductibilité, au contact des matières inertes, etc., abaisse la température au degré le plus bas qui soit compatible avec la continuation de la réaction : toute la chaleur se trouve ainsi dissipée, à l'exception de la très petite fraction nécessaire pour propager la réaction dans les parties voisines.

C'est à ce mode d'inflammation que se rapporte la vitesse de combustion des gaz tonnants, mesurée par M. Bunsen (p. 86).

Dans le cas des explosifs solides ou liquides, la propagation d'une simple inflammation est rendue plus difficile par les mouvements des gaz, qui se répandent dans un grand espace

tout autour du point enflammé, au lieu d'agir dans un volume égal ou peu différent de celui des corps primitifs; ils partagent ainsi leur température avec une plus grande masse de matière, jusqu'à ne pouvoir plus élever celle-ci au degré voulu pour qu'elle commence à se décomposer. Aussi voit-on souvent celle-ci dispersée par les gaz, sans éprouver une combustion totale et même sans subir aucun changement. Ceci se produit particulièrement avec les matières explosives non coercées dans une enveloppe, qui concentre l'action des gaz et lui donne une résultante commune (p. 75).

Tel est le cas de la nitroglycérine, que l'on retrouve inaltérée au voisinage dans les déflagrations progressives; tel est aussi le cas de la dynamite, posée sur la terre en couche mince. La poudre-coton humide, qui n'est pas inflammable à froid, a fourni également de nombreux exemples de cette dispersion, résultant de l'emploi d'un détonateur insuffisant. C'est en raison de cette action spéciale des gaz que l'on recommande d'éviter une inflammation simple de la dynamite dans les cartouches, par suite de l'emploi d'un cordeau mal placé, ou d'un fulminate laissé à quelque distance; inflammation précédant l'action directe, laquelle doit se produire au contact immédiat du fulminate.

2. Entre ces deux limites, on observe toute une série d'états intermédiaires, en nombre illimité, comme le montrent les divers modes d'inflammation de la dynamite. C'est ce qui est mis en évidence par l'influence d'un bourrage suffisamment résistant (p. 75), lequel transforme une inflammation en détonation véritable.

Enfin on peut invoquer ici l'inégalité des effets produits par les explosions successives des charges du même agent, détonant par influence aux distances limites, au delà desquelles l'explosion ne se propagerait plus (*voir plus loin*).

Cette variété dans les phénomènes est due à deux ordres de causes : les unes mécaniques, les autres plus spécialement chimiques.

3. Au point de vue mécanique, on conçoit que, entre les deux limites de la combustion progressive et de la détonation, il puisse se produire, suivant les circonstances, tous les modes intermédiaires de propagation de la réaction (p. 90); la combustion tendant à se transformer plus ou moins vite en détonation. Mais les deux limites seules doivent être envisagées comme constituant des régimes réguliers. Ceci sera défini d'une manière plus complète dans le Chapitre relatif à l'onde explosive.

4. Les phénomènes chimiques eux-mêmes peuvent varier, au moins dans certaines conditions. En effet, le mode de décomposition n'est unique, que si la matière explosive renferme assez d'oxygène pour éprouver une combustion totale, comme il arrive pour la nitroglycérine et la nitromannite. Il faut en outre que cette combustion totale ait réellement lieu; ce qui n'arrive pas nécessairement, surtout dans les inflammations lentes, opérées à température aussi basse que possible, et dans lesquelles peuvent se développer d'abord des réactions incomplètes.

5. Mais il arrive souvent que l'oxygène fait défaut, ou que la première réaction donne lieu à une mauvaise répartition de cet oxygène : comme dans le cas où la nitroglycérine brûle lentement, avec production de vapeur nitreuse et de matières fixes ou gazeuses incomplètement brûlées. Dans ces circonstances, des décompositions possibles sont multiples; leur nombre dépend de la température, de la pression et de la vitesse de l'échauffement. Nous avons déjà signalé ce cas pour l'azotate d'ammoniaque (p. 20); on l'observe en général sur les substances organiques décomposables par l'échauffement (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 45). Les mélanges, tels que la poudre noire, en sont également susceptibles.

3. Parmi les décompositions multiples d'une même substance, celles qui développent le plus de chaleur sont celles qui engendrent aussi les effets explosifs les plus violents, toutes choses égales d'ailleurs. La chose est évidente, lorsque le volume des gaz (réduit à 0° et 0,760) atteint en même temps sa valeur maximum. Mais elle se vérifie dans les autres cas, la dissociation ayant toujours pour résultat une diminution de pression, comme je l'ai établi ailleurs (p. 34).

Par contre, ce ne sont pas là, en général, les réactions qui se manifestent à la plus basse température possible. Si donc le corps explosif reçoit dans un temps donné une quantité de chaleur insuffisante pour en porter la température jusqu'au degré qui correspond aux réactions les plus violentes, il éprouvera une décomposition capable de dégager moins de chaleur, voire même d'en absorber; et il pourra se détruire complètement par cette décomposition, sans développer ses effets les plus énergiques.

Le contraire se produira, si le corps est brusquement échauffé jusqu'à la température correspondant aux réactions les plus énergiques.

6. Enfin la multiplicité des réactions possibles entraîne toute une série de phénomènes intermédiaires, et cela d'autant mieux que, suivant le mode d'échauffement, il peut arriver que plusieurs décompositions se succèdent progressivement.

Cette succession de décompositions donne même lieu à des effets plus compliqués, comme l'a fait observer M. Jungfleisch, lorsque la première décomposition, au lieu de provoquer une élimination totale de la partie décomposée (changée en matières gazeuses ou volatiles), a pour résultat un partage de la substance primitive en deux parties : l'une, gazeuse, qui s'élimine ; l'autre, solide ou liquide, qui reste exposée à l'action consécutive de l'échauffement. La composition de ce résidu n'étant plus la même — ce qui arrive, par exemple, avec la nitroglycérine qui a dégagé d'abord une portion de son oxygène sous forme de vapeurs nitreuses, — les effets de sa destruction consécutive pourront être complètement changés.

7. Telles sont les causes, les unes chimiques, les autres mécaniques, pour lesquelles la nitroglycérine et la poudre-coton comprimée produisent chacune des effets si différents, selon qu'on les enflamme à l'aide d'un corps en ignition faible, ou bien d'une flamme, ou d'une fusée ordinaire, ou bien encore à l'aide d'une amorce chargée de fulminate de mercure.

Par exemple, MM. Roux et Sarrau ont trouvé que les charges nécessaires pour rompre un obus varient, toutes choses égales d'ailleurs, en sens inverse des nombres suivants, nombres évalués en prenant la poudre à fusil comme unité :

	Détonation.	Inflammation.
Nitroglycérine.....	10,0	4,8
Coton-poudre comprimé	6,5	3,0
Acide picrique	5,5	2,0
Picrate de potasse.....	5,3	1,8

Le poids de la charge de rupture avec la poudre noire elle-même, sous l'influence de la nitroglycérine amorcée avec du fulminate, a pu être réduit dans le rapport de 4,34 à 1.

Cette inégalité dans la force d'une même poudre, suivant le mode de mise de feu, est attribuable d'ailleurs en partie au refroidissement produit par les parois dans une réaction plus lente ; mais en général elle résulte surtout du changement survenu dans la réaction chimique.

8. La diversité des effets est moins marquée avec la poudre-

coton non comprimée, parce que l'influence du choc initial s'exerce sur une moindre quantité de matière, et surtout parce que la propagation des réactions successives dans la masse y développe des pressions initiales plus faibles et une transformation moins directe de la force vive en chaleur transmise au corps explosif : ceci a pour cause l'air interposé. Par suite, l'onde explosive ne peut se produire que difficilement dans une semblable substance.

La poudre-coton comprimée elle-même est moins compacte que la nitroglycérine, à cause de sa structure. C'est pourquoi les pressions dues aux chocs doivent être sensiblement atténuées par l'existence des interstices. Aussi la poudre-coton est-elle plus difficile à faire détoner que la nitroglycérine. La nitroglycérine détone par la chute d'un poids tombé d'une moindre hauteur, par l'emploi d'une amorce chargée de poudre-coton, ou d'un mélange de fulminate et de chlorate de potasse, etc. Tandis que la poudre-coton ne fait pas explosion sous l'influence de la nitroglycérine, ni sous l'influence d'un mélange de fulminate et de chlorate : elle réclame le choc plus brusque du fulminate de mercure pur.

Ce dernier agent, d'ailleurs, est moins efficace s'il est employé à nu, que s'il est placé dans une enveloppe épaisse de cuivre ou de fer-blanc; il est moins efficace dans une enveloppe de papier ou d'étain en feuilles, que dans une enveloppe de cuivre; il est moins efficace encore, si l'amorce n'est pas en contact avec le coton-poudre. Enfin, s'il est placé dans un tube de plume, substance élastique et qui cède d'abord sous la pression, son effet se trouve annulé.

La nitroglycérine détone moins bien sous l'influence d'une fusée au fulminate, si elle s'est enflammée avant l'explosion du fulminate, l'inflammation préalable ayant pour effet de produire un certain vide entre deux (p. 94). L'absence d'un contact immédiat entre la dynamite contenue dans les cartouches et l'amorce au fulminate est nuisible pour la même raison, le choc étant amorti en partie par l'air interposé. La sensibilité à l'action du fulminate est plus grande dans la dynamite qui renferme de la nitroglycérine liquide, que dans celle qui contient de la nitroglycérine gelée; ce qui s'explique également par le défaut d'homogénéité de la dynamite gelée, au sein de laquelle la nitroglycérine est en partie séparée de la silice poreuse, par suite de sa solidification.

9. Tous ces phénomènes s'expliquent par la valeur plus ou moins considérable des pressions initiales, par leur développement plus

ou moins subit et par leur communication plus ou moins facile au reste de la masse; c'est-à-dire par les conditions qui règlent la force vive transformée en chaleur dans un temps donné, au sein des premières couches de la matière explosive atteintes par le choc (voir p. 89 et 90).

La quantité de force vive ainsi transformée dépend donc à la fois de la brusquerie du choc et de la grandeur du travail qu'il peut développer : or, ce sont là deux données qui varient d'une substance explosive à l'autre. Par exemple, les amorces les plus convenables ne sont pas toujours celles dont l'explosion est la plus instantanée. M. Abel a reconnu que le chlorure d'azote n'est pas très efficace pour enflammer la poudre-coton; l'iodure d'azote, si sensible au moindre frottement, demeure tout à fait impuissant à l'égard de la poudre-coton. Or le chlorure d'azote est précisément l'un des corps explosifs, parmi ceux dont nous nous occupons ici, qui développent le moins de chaleur, et par conséquent de travail, sous un poids déterminé, à cause du chiffre élevé de l'équivalent du chlore; on conçoit donc qu'il faille en employer davantage à titre d'amorce. Quant à l'iodure d'azote, d'après les analogies tirées des composés iodosubstitués (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XX, p. 449), et d'après le poids élevé de l'équivalent de l'iode, son explosion doit développer bien moins de chaleur encore et de travail, sous le même poids, que le chlorure d'azote : son impuissance est donc facile à comprendre.

§ 7. — Combustions opérées par le bioxyde d'azote.

1. Je demande la permission de revenir ici sur les conditions qui déterminent le commencement des réactions, conditions fondamentales dans l'étude des matières explosives et sur la connaissance desquelles l'étude des combustions opérées par le bioxyde d'azote jette un jour tout spécial.

Le bioxyde d'azote renferme plus de la moitié de son poids d'oxygène, et cet oxygène, fixé sur un corps combustible, dégage + 21 600^{cal} de plus que l'oxygène libre ($O^2 = 16^s$) : il semble donc que le bioxyde d'azote doive être un comburant plus actif que l'oxygène libre. Néanmoins cela n'arrive que dans des circonstances particulières, reconnues par les chimistes du commencement du XIX^e siècle : elles ont donné lieu à des expériences que l'on reproduit dans tous les Cours, mais dont l'interprétation n'a pas été faite jusqu'ici. J'ai repris cette étude, qui m'a paru jeter beaucoup de lumière sur le

travail préliminaire qui précède les réactions et sur les équilibres relatifs multiples dont un même système est susceptible.

2. Mettons en présence de l'oxygène libre deux gaz susceptibles de s'y combiner suivant les mêmes rapports de volume, tels que le bioxyde d'azote et l'hydrogène, mélangés préalablement à volumes égaux, $\text{AzO}^2 + \text{H}^2 + \text{O}^2$: il se forme aussitôt du gaz hypoazotique, AzO^1 , l'hydrogène étant respecté. Cette préférence se manifeste évidemment en raison de l'inégalité des températures initiales des deux réactions, le gaz hypoazotique se formant à froid, tandis que l'eau prend naissance seulement vers 500° à 600° .

3. Cependant cette explication est moins décisive qu'elle ne paraît, parce que la combinaison du bioxyde d'azote et de l'hydrogène dégage une grande quantité de chaleur ($+ 19000^{\text{cal}}$), soit les $\frac{2}{3}$ de la chaleur de formation de l'eau gazeuse ($+ 29500^{\text{cal}}$); or cette chaleur devrait élever la température du système jusqu'au degré nécessaire pour combiner l'oxygène avec l'hydrogène.

Pour mettre le phénomène en pleine évidence, j'ai répété l'expérience en doublant le volume de l'oxygène; de façon que la proportion de cet élément pût suffire à la fois à la combustion de l'hydrogène et à celle du bioxyde d'azote : $\text{AzO}^2 + \text{H}^2 + \text{O}^2$.

La réaction, opérée dans ces conditions, ne donne pas lieu davantage à la combustion de l'hydrogène, le gaz hypoazotique se formant seul : soit que l'on fasse arriver le bioxyde d'azote dans le mélange, fait à l'avance, d'oxygène et d'hydrogène; soit que l'on fasse arriver l'oxygène dans un mélange préalable d'hydrogène et de bioxyde d'azote.

Or la température développée par cette formation serait de 927° , d'après un calcul fondé sur les chaleurs connues spécifiques des éléments, et en supposant celle du gaz hypoazotique égale à la somme des composants. Il paraît difficile d'expliquer ces faits, autrement qu'en supposant la température réelle beaucoup plus basse; c'est-à-dire en attribuant au gaz hypoazotique une chaleur spécifique supérieure à celle des éléments, conformément à ce qui arrive pour les chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, d'étain, de titane, etc., dans l'état gazeux ⁽¹⁾, et probablement croissante avec la température comme pour l'acide carbonique. C'est, en effet, ce que j'ai vérifié par des expériences faites en

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. 1, p. 336 et 440.

commun avec M. Ogier⁽¹⁾ : la température calculée d'après ces nouvelles données tombe vers 700° et même au-dessous.

Il n'y a là d'ailleurs aucune propriété exceptionnelle du bioxyde d'azote pour empêcher les combustions. En effet, si la température d'inflammation d'un mélange d'oxygène et de gaz combustible, tel que l'oxygène et l'hydrogène phosphoré, est notablement plus basse, il suffit d'y introduire quelques bulles de bioxyde d'azote pour l'embraser aussitôt.

4. Lorsque les expériences faites sur un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sont exécutées sur le mercure, il survient une complication, qui répond à un nouveau partage de l'oxygène, le mercure intervenant comme troisième corps combustible, en formant des azotates et azotites basiques. La dose de l'oxygène absorbé devient alors presque double ; mais l'hydrogène ne brûle pas davantage.

5. Ces faits étant admis, voyons ce qui arrive lorsqu'on essaye d'enflammer un mélange d'oxygène et de bioxyde d'azote. Berthollet et H. Davy ont reconnu que cette inflammation n'a lieu, ni sous l'influence de l'étincelle électrique ni sous l'influence d'un corps en combustion. Une allumette enflammée s'éteint au contraire dans un semblable mélange gazeux. Si l'hydrogène de ce mélange s'enflamme quelquefois, c'est en dehors de l'éprouvette et aux dépens de l'oxygène de l'air.

Cependant la flamme de l'allumette, ou le trait de feu de l'étincelle électrique, provoque au point échauffé la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments ; car cette décomposition a lieu dès 500° à 550°, d'après mes essais⁽²⁾. Mais l'oxygène est pris à mesure par le surplus du bioxyde, sans s'unir pour une proportion notable à l'hydrogène, d'après ce qui vient d'être établi.

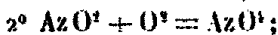
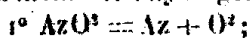
6. La réaction entre l'hydrogène et le bioxyde d'azote a lieu cependant, lorsqu'elle est provoquée par une série d'étincelles ; mais peu à peu et sur place, comme je l'ai vérifié. En effet, le mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène à volumes égaux, $\text{AzO}^2 + \text{H}^2$, était réduit, au bout de dix minutes, à moitié, dans ces conditions. Au bout de quelques heures, le bioxyde d'azote avait disparu ; mais il

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XXXVII, p. 335.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VI, p. 197.

restait plusieurs centièmes d'hydrogène libre, et il s'était formé un sel basique, aux dépens du mercure sur lequel on opérait. Cette dernière formation prouve que l'oxygène mis à nu par les étincelles a été pris, pour quelque fraction, par le bioxyde d'azote, en produisant du gaz hypoazotique, gaz dont la présence était en effet très manifeste. Ce gaz hypoazotique est à son tour détruit en partie par l'hydrogène, sous l'influence de l'étincelle; tandis qu'une autre portion oxyde le mercure, ce qui soustrait une partie de l'oxygène à la réaction ultérieure de l'hydrogène.

Bref, la formation du gaz hypoazotique est intermédiaire entre la décomposition du bioxyde d'azote et l'oxydation d'une portion au moins de l'hydrogène. On a donc :



Ainsi, pour que l'hydrogène s'oxyde régulièrement, ce n'est pas le bioxyde d'azote qu'il est nécessaire de décomposer, mais le gaz hypoazotique, composé très stable et dont la destruction exige une température excessivement élevée. C'est ce qui explique pourquoi la combustion provoquée par flamme ou par étincelles électriques ne se propage pas.

7. J'ai répété les mêmes expériences avec un mélange de bioxyde d'azote et d'oxyde de carbone : $\text{AzO}^2 + \text{C}^2\text{O}^2$.

Ce mélange n'est pas davantage mis en combustion, d'après W. Henry : ni par une allumette enflammée, qui s'y éteint, ni par quelques étincelles électriques.

Mais j'ai observé qu'une série d'étincelles, prolongée pendant quelques heures, le décompose entièrement. La moitié seulement de l'oxyde de carbone est changée par là en acide carbonique, et la combustion se fait si mal qu'il se précipite un peu de carbone sur les fils de platine, comme si l'on opérait avec l'oxyde de carbone pur. Le surplus de l'oxygène du bioxyde d'azote a formé d'abord du gaz hypoazotique, puis des sels basiques de mercure.

Ici encore, la température produite sur le trajet de feu de l'étincelle était suffisante pour brûler l'oxyde de carbone; mais tout autour du trait de feu la température baissait rapidement, jusqu'au degré où elle pouvait décomposer encore le bioxyde d'azote sans enflammer l'oxyde de carbone : l'oxygène formé aux dépens du premier composé formait ainsi avec le surplus du gaz hypoazotique.

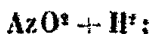
8. On remarquera le contraste de cette expérience avec la combus-

tion subite de l'oxyde de carbone produit par le fulminate de mercure, éclatant au sein du bioxyde d'azote (*voir plus loin*). C'est que ce dernier agent met à nu, du premier coup, tout l'oxygène du bioxyde, sans passer par l'état de gaz hypoazotique.

9. Examinons de plus près la liste des gaz et autres corps susceptibles de brûler directement aux dépens du bioxyde d'azote, par simple inflammation, ou par explosion électrique, et cherchons les causes de la différence qui existe entre la réaction de ces corps et la réaction de ceux qui ne brûlent point immédiatement.

Ne s'enflamment point :

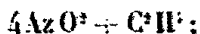
Le bioxyde d'azote et l'hydrogène, à volumes égaux,



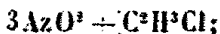
Le bioxyde d'azote mêlé pareillement d'oxyde de carbone



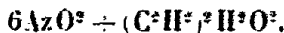
Le bioxyde d'azote mêlé de formène,



Le bioxyde d'azote mêlé de formène chloré,



Et même le bioxyde d'azote mêlé d'éther méthylique,



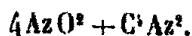
La combustion de ces mélanges n'a lieu ni au contact d'une petite flamme, ni sous l'influence des étincelles électriques.

Je rappellerai encore que le soufre simplement enflammé s'éteint dans le bioxyde d'azote.

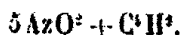
Cette absence de combustion est surtout remarquable avec l'éther méthylique, lequel prend la même dose d'oxygène et dégage à peu près la même quantité de chaleur que l'éthylène, gaz qui brûle au contraire aux dépens du bioxyde d'azote : les deux mélanges occupent d'ailleurs un volume identique.

10. Au contraire, le contact d'une allumette enflamme les mélanges suivants, toujours formés suivant les rapports de volume équivalents :

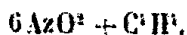
Le bioxyde d'azote mélangé de cyanogène :



Le bioxyde d'azote mélangé d'acétylène :



Le bioxyde d'azote mélangé d'éthylène :



Ces combustions, provoquées par une petite flamme dans une éprouvette, sont graduelles, progressives, et ne donnent lieu qu'à des explosions presque nulles, comme celle de l'oxyde de carbone par l'oxygène.

Lorsqu'on les provoque au moyen d'une forte étincelle électrique, elles ont lieu également, et même avec une violence singulière : ce qui montre la différence du mode de propagation de l'action chimique.

Je rappellerai ici que le phosphore brûle avec vivacité dans le bioxyde d'azote; qu'il en est de même du soufre *bouillant*, du charbon, *mis à l'avance en pleine incandescence*, et que le sulfure de carbone brûle aussi dans ce gaz avec une grande vivacité: ce sont là des expériences classiques.

11. La cause principale de ces diversités est facile à assigner : c'est la différence entre les températures développées par les corps combustibles, brûlant aux dépens du bioxyde d'azote.

Le calcul théorique de ces températures peut être fait, en admettant, comme à l'ordinaire, que la chaleur spécifique d'un gaz composé est égale à la somme de ses éléments, et que chacun de ceux-ci, sous le poids moléculaire, possède la même chaleur spécifique que l'hydrogène, soit 6,8 pour $\text{H}^2 = 2^{\text{e}}$, à pression constante. Les températures ainsi calculées ne sont certes pas les températures véritables; mais il est permis d'admettre que l'ordre des grandeurs relatives est le même, et cela suffit pour nos comparaisons.

Mélanges qui ne s'enflamment pas.

	Températures de combustion théoriques.
$\text{AzO}^2 + \text{H}^2$ (l'eau gazeuse).....	5900 ⁰
$\text{AzO}^2 + \text{C}^2\text{O}^2$	6600
$3\text{AzO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$ (eau gazeuse).....	5700
$4\text{AzO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2$ (eau gazeuse).....	6300
$6\text{AzO}^2 + [\text{C}^2\text{H}^2]^2\text{H}^2\text{O}^2$ (eau gazeuse).....	6000
$2\text{AzO}^2 + \text{S}^2$ pris vers 15°.....	6600

Mélanges qui s'enflamment.

$4\text{AzO}^2 + \text{C}^3\text{Az}^2$	8500 ⁰
$5\text{AzO}^2 + \text{C}^3\text{H}^2$ (eau gazeuse).....	8700
$6\text{AzO}^2 + \text{C}^3\text{H}^2$ (eau gazeuse).....	7400
$6\text{AzO}^2 + \text{C}^3\text{S}^2$	7500
$2\text{AzO}^2 + \text{C}^2$	8200
$5\text{AzO}^2 + \text{P}^2$	10200
$4\text{AzO}^2 + \text{PH}^2$	8400
$2\text{AzO}^2 + \text{S}^2$ chauffés à l'avance vers 450°.....	7050

On remarquera que la température théorique de combustion du soufre, pris vers 15°, par le bioxyde d'azote (6600°) est très voisine de la limite : aussi ne brûle-t-il pas. Au contraire, si le soufre est contenu dans un vase échauffé, et maintenu lui-même à une température voisine de 450° par son ébullition, le bioxyde d'azote se trouvant porté rapidement au contact du vase vers la même température, de façon à surélever d'autant la température de combustion du mélange (voir *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 331), le soufre doit brûler dans le bioxyde d'azote. C'est ce qu'on observe, comme on sait, en opérant avec le soufre placé dans un petit creuset, chauffé préalablement vers le rouge.

Les températures de combustion évaluées de cette façon sont en général voisines de celles que l'on calculerait en employant l'oxygène libre; l'excès de chaleur produit par la décomposition du bioxyde d'azote étant compensé par la nécessité d'échauffer l'azote. Tous ces chiffres, je le répète, n'expriment pas des valeurs absolues; mais il est permis de les regarder comme marquant l'ordre relatif des températures de combustion.

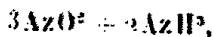
12. Ce Tableau, ainsi entendu, montre que la propriété de brûler

aux dépens du bioxyde d'azote, sous l'influence d'une flamme ou d'une étincelle électrique, dépend surtout de la température développée. La comparaison de l'éthylène avec l'éther méthylique est surtout décisive à cet égard : car les rapports de volume, entre le gaz combustible et le gaz comburant, sont exactement les mêmes, et les chaleurs dégagées ($451\ 100^{\text{cal}}$ et $443\ 800^{\text{cal}}$) ne diffèrent pas sensiblement ; mais l'éther méthylique renferme en plus les éléments de l'eau, ce qui abaisse la température de combustion.

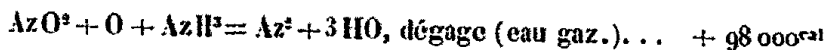
En résumé, parmi les corps compris dans le Tableau, aucun de ceux qui développent une température théorique inférieure à 7000° ne s'enflamme ; tandis que tous les corps qui développent une température supérieure brûlent ou détonent. Il est probable que cette circonstance est liée avec la formation préalable du gaz hypoazotique aux dépens du bioxyde d'azote (voir p. 101), et par suite avec la nécessité d'une très haute température pour régénérer aux dépens du gaz hypoazotique l'oxygène indispensable aux combustions.

13. Au lieu de détruire le gaz hypoazotique par l'échauffement en le portant à une température excessivement élevée, on peut le décomposer par une réaction chimique à une température plus basse : ce qui abaisse la limite théorique de la température de combustion.

C'est précisément ce qui arrive au gaz ammoniac. Ce gaz, en effet, mêlé de bioxyde d'azote,



s'enflamme au contact d'une allumette, et détone, d'après W. Henry, sous l'influence de l'étincelle électrique. La température théorique de combustion du mélange (5200°) est cependant moindre que toutes les précédentes. Mais, par contre, le gaz hypoazotique réagit, même à froid, sur le gaz ammoniac, et la réaction se développe plus simplement encore par l'introduction de l'oxygène dans un mélange de bioxyde d'azote et de gaz ammoniac. A froid, elle produit à la fois de l'azote et de l'azotite d'ammoniaque ⁽¹⁾, lequel, à une haute température, se résout en azote et eau. On obtient donc, en définitive,



(1) Voir mes observations, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. VI, p. 208.

Toute parcelle de bioxyde d'azote détruite par l'étincelle, avec formation d'oxygène libre, détermine donc une nouvelle réaction, qui dégage de la chaleur et propage aisément la combustion du système: ce qui n'a pas lieu pour les gaz qui n'exercent pas de réaction spéciale sur le gaz hypoazotique.

§ 8. — Détonation des combinaisons endothermiques: acétylène, cyanogène, etc.

1. Jusqu'ici nous nous sommes occupés surtout de la combustion et de la détonation des mélanges et des combinaisons renfermant à la fois des éléments combustibles, tels que le carbone, l'hydrogène, le soufre, et des éléments comburants, tels que l'oxygène. Mais les théories que nous développons reposant essentiellement sur le dégagement de chaleur et le développement des gaz produits par la transformation, elles conduisent à des conséquences d'un caractère tout spécial et très intéressantes pour la décomposition des combinaisons endothermiques, à savoir l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote.

L'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote sont en effet formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments: j'ai trouvé, que cette absorption s'élève:

A — 61 100^{cal} (1) pour l'acétylène ($C^2Az^2 = 26^{gr}$);

A — 74 500^{cal} pour le cyanogène ($C^2Az^2 = 52^{gr}$);

A — 21 600^{cal} pour le bioxyde d'azote ($AzO^2 = 30^{gr}$).

Si l'on réussit à décomposer brusquement ces gaz en leurs éléments, une telle quantité de chaleur, reproduite en sens inverse, élèvera la température de ces derniers vers 3000°, pour l'acétylène et le bioxyde d'azote; vers 4000° pour le cyanogène, d'après un calcul fondé sur les chaleurs spécifiques connues des éléments.

Précisons ce calcul. Nous admettrons pour la chaleur spécifique moyenne du carbone, $C^1 = 24^{gr}$, la valeur 12; pour celle de l'hydrogène, $H^2 = 2^{gr} : 6, 8$ à pression constante, et 4, 8 à volume constant; ces dernières valeurs étant également applicables à l'azote, $Az^2 = 28^{gr}$, et à l'oxygène, $O^1 = 32^{gr}$, sous le même volume. On trouve ainsi:

(1) Ce chiffre se rapporte au carbone dans l'état de diamant. Pour le carbone amorphe, tel qu'il se précipite lors de la décomposition, on aurait 6000^{cal} de moins. Même observation pour le cyanogène.

Pour l'acétylène décomposé sous pression constante, 3300°; sous volume constant, 3640°;

Pour le cyanogène décomposé sous pression constante, 3960°; sous volume constant, 4375°;

Pour le bioxyde d'azote décomposé sous pression constante, 3200°; sous volume constant, 4500°.

Il est entendu que l'évaluation de ces températures est subordonnée à la constance supposée des chaleurs spécifiques. Quelque opinion que l'on ait à cet égard, il est certain qu'elle donne sur la température une notion plus vraisemblable dans le cas présent, où il s'agit d'une décomposition élémentaire, que dans les réactions où il se forme des corps composés, telles que les combustions de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, combustions limitées dans leur progrès par la dissociation des corps composés.

2. Cependant il n'avait pas été possible jusqu'ici de déterminer l'explosion de l'acétylène, du cyanogène, ou celle du bioxyde d'azote. Tandis que le gaz hypochloreux détone sous l'influence d'un léger échauffement, du contact d'une flamme, ou d'une étincelle, malgré la grandeur bien moindre de la chaleur dégagée : + 15200^{cal} (pour $\text{Cl}^2\text{O}^2 = 87^{\text{gr}}$), chaleur susceptible de porter les éléments de ce gaz à 1250° seulement; au contraire, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent, ni par simple échauffement, ni par le contact d'une flamme, ni sous l'influence de l'étincelle, ou même de l'arc électrique.

Insistons sur ces différences. La diversité qui existe entre le mode de destruction des combinaisons endothermiques est due, pour chaque réaction déterminée, à la nécessité d'une sorte de mise en train et d'un certain travail préliminaire : j'ai examiné ailleurs (1) les caractères et la généralité de ce travail préliminaire dans la production des réactions chimiques. Or le travail nécessaire pour résoudre en éléments les composés cités ne paraît pas résider dans un simple échauffement, lent et progressif, du moins dans les limites de température signalées plus haut. En effet, je le répète, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent jamais, à quelque température qu'ils soient portés dans nos expériences.

Ce n'est pas que ces gaz composés soient très stables, d'une façon absolue : ils se décomposent, en effet, souvent et même dès

(1) *Essai sur la Mécanique chimique*, t. II, p. 6.

le rouge sombre, d'après mes expériences, soit avec formation de polymères (benzine par l'acétylène); soit avec répartition nouvelle de leurs éléments [protoxyde d'azote et gaz hypoazotique par le bioxyde d'azote (1)]; mais ils ne font pas explosion, malgré le très grand dégagement de chaleur qui accompagne ces métamorphoses : probablement en raison de la lenteur avec laquelle elles s'accomplissent.

Ils ne détonent pas davantage, ce qui est plus singulier, sous l'influence des étincelles électriques, malgré la température excessive et subite développée par celles-ci. Cependant le carbone se précipite aussitôt sur leur trajet, au sein de l'acétylène ou du cyanogène, en même temps que l'hydrogène et l'azote deviennent libres. L'arc électrique accélère singulièrement la décomposition du cyanogène, au sein duquel on le produit : mais sans la rendre encore explosive (2). L'azote et l'oxygène du bioxyde d'azote se séparent de même sur le trajet de l'étincelle. A la vérité, l'oxygène de ce dernier gaz s'unit à mesure avec l'excès du bioxyde environnant, pour engendrer le gaz hypoazotique. Une partie de l'hydrogène et du carbone, mis en liberté aux dépens de l'acétylène, se recombine de même, sous l'influence de l'électricité, pour constituer ce carbure d'hydrogène, le tout formant un système en équilibre (3). On pourrait attribuer à ces circonstances l'absence de propagation de la décomposition ; mais cette explication ne vaut pas pour le cyanogène, qui se décompose entièrement (4), sans réversion possible.

Elle ne vaut pas davantage pour l'hydrogène arsénié, gaz décomposable avec dégagement de 36700^{cal} ($\text{AsH}^3 = 78^{\text{r}}$), d'après M. Ogier. Ce dernier gaz est si peu stable, qu'il se détruit incessamment à la température ordinaire, lorsqu'on le conserve pur dans des tubes de verre scellés. On sait aussi avec quelle facilité la chaleur le décompose, jusqu'à sa dernière trace, dans l'appareil de Marsh. Une série d'étincelles électriques le détruit également, et d'une façon complète. Cependant l'hydrogène arsénié ne détone, comme je l'ai vérifié, ni sous l'influence de l'échauffement progressif, ni sous l'influence des étincelles électriques.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VI, p. 198.

(2) *Comptes rendus*, t. XXV, p. 955.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 160, 199.

(4) Je dis entièrement, à moins qu'il ne renferme quelque trace d'un corps hydrogéné, susceptible de fournir de l'acide cyanhydrique, lequel, au contraire, donne lieu à des équilibres.

3. Ainsi, pour les combinaisons endothermiques que je viens d'énumérer, il existe quelque condition, liée à leur constitution moléculaire, qui empêche la propagation de l'action chimique sous l'influence du simple échauffement progressif, ou de l'étincelle électrique, du moins tant que la température demeure comprise au-dessous de certaines limites.

On sait que l'étude des matières explosives présente des circonstances analogues. L'inflammation simple de la dynamite, par exemple, ne suffirait pas pour en provoquer la détonation. Au contraire, M. Nobel a montré que celle-ci est produite sous l'influence de détonateurs spéciaux, tels que le fulminate de mercure, susceptibles de développer un choc très violent. J'ai donné plus haut (voir p. 90) la théorie thermodynamique de ces effets, qui semblent dus à la formation d'une véritable onde explosive : onde tout à fait distincte des ondes sonores proprement dites, parce qu'elle résulte d'un certain cycle d'actions mécaniques, calorifiques et chimiques, lesquelles se reproduisent de proche en proche, en se transformant les unes dans les autres : c'est ce que montrent les expériences que j'ai faites avec M. Vieille sur les mélanges d'hydrogène et d'autres gaz combustibles avec l'oxygène. Nous avons montré également que la prépondérance du fulminate de mercure, comme détonateur, ne s'explique pas seulement par la vitesse de décomposition de ce corps, mais surtout par l'énormité des pressions qu'il développe en détonant dans son propre volume ; pressions très supérieures à celles de tous les corps connus, et qui peuvent être évaluées à plus de 27 000^{ks} par centimètre carré, d'après les données de nos essais.

J'ai été ainsi conduit à tenter de faire détoner l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, sous l'influence du fulminate de mercure, et mes expériences ont complètement réussi. En voici le détail.

4. *Acétylène.* — Dans une éprouvette de verre E, à parois très épaisses, on introduit un certain volume d'acétylène, 20^{cc} à 25^{cc} par exemple. Au centre de la masse gazeuse, on place une cartouche minuscule K, contenant une petite quantité de fulminate (0^{gr}, 1 environ), et traversée par un fil métallique très fin, en contact par son autre bout avec la garniture de fer de l'éprouvette; un courant électrique peut faire rougir ce fil. Le tout est supporté par un tube renfermant un second fil métallique soudé dans le tube et se prolongeant au dehors jusqu'en F. Le tube de verre capillaire CC, en

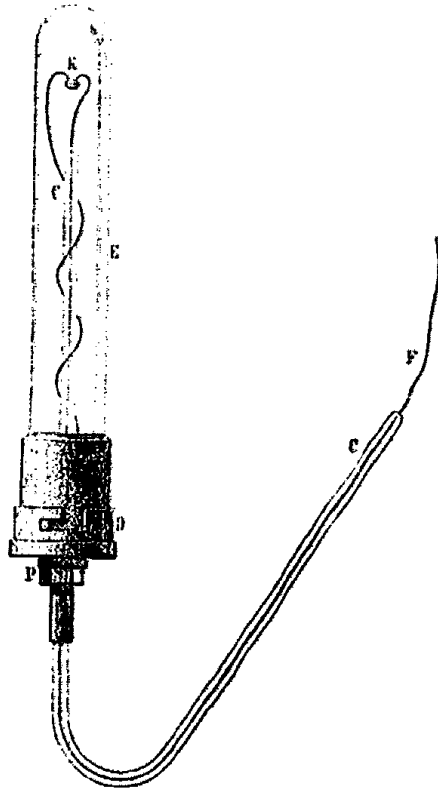
forme de siphon renversé, est fixé lui-même dans un bouchon D qui ferme l'éprouvette.

La *fig. 3* représente le système tout disposé; la *fig. 4*, le tube de verre garni de son fil intérieur.

La *fig. 5* montre, en grandeur naturelle, l'ajutage d'acier P qui fournit passage à ce tube, lequel est mastiqué dans cet ajutage en même temps que le deuxième fil métallique.

La *fig. 6* représente le bouchon d'acier projeté en grandeur

Fig. 3.



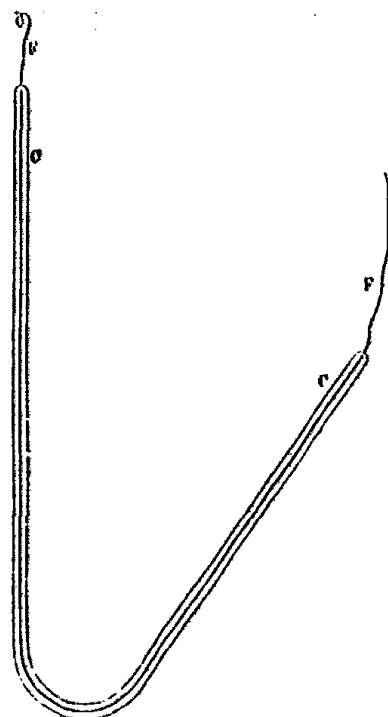
naturelle, avec le trou T, dans lequel est vissé l'ajutage précédent.

Ces dispositions permettent de remplir l'éprouvette de gaz sur le mercure, puis d'y introduire les fils garnis de leur amorce et ajustés sur le bouchon. On serre celui-ci, à l'aide d'une fermeture à baïonnette, et l'on opère la détonation à volume constant.

A cet effet, on fait passer le courant : le fulminate éclate, et il

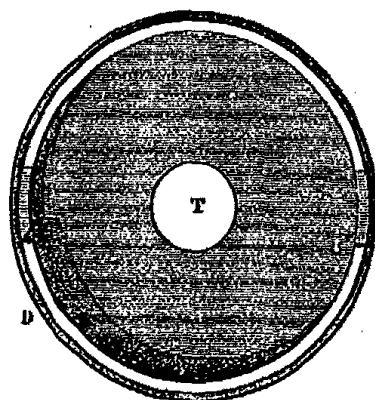
se produit une violente explosion et une grande flamme dans

Fig. 4.



l'éprouvette. Après refroidissement, celle-ci se trouve remplie de

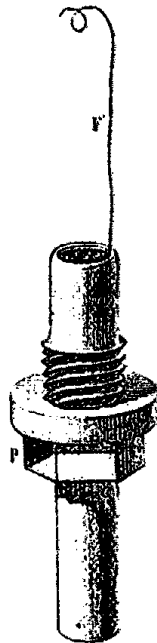
Fig. 5.



carbone noir et très divisé; l'acétylène a disparu, et l'on obtient de

l'hydrogène libre ⁽¹⁾. On dévisse l'ajutage P sous le mercure; on l'enlève avec le tube capillaire, on enlève également le bouchon, puis on recueille et l'on étudie les gaz contenus dans l'éprouvette.

Fig. 6.



L'acétylène est ainsi décomposé en ses éléments, purement et simplement :



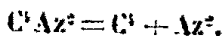
A peine si l'on retrouve une trace insensible du gaz primitif, un centième de centimètre cube environ : trace attribuable sans doute à quelque portion non atteinte par l'explosion.

La réaction est si rapide que la petite cartouche de papier mince, qui enveloppait le fulminate, se retrouve ensuite déchirée, mais non brûlée, même dans ses fibres les plus capillaires : ce qui s'explique, si l'on observe que la durée pendant laquelle le papier aurait séjourné dans le milieu détonant serait de l'ordre de $\frac{1}{5000000}$ de seconde, d'après l'épaisseur du papier et les données connues relatives à la vitesse de cet ordre de décomposition.

(¹) Mélangé avec l'azote et l'oxyde de carbone qui proviennent du fulminate, et qui se sont formés d'une façon indépendante.

Le carbone mis à nu affecte le même état général que celui que l'on obtient dans un tube rouge de feu : c'est principalement du carbone amorphe, et non du graphite; il se dissout à peu près en totalité, lorsqu'on le traite à plusieurs reprises par un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potasse. Cependant il fournit ainsi une trace d'oxyde graphitique, ce qui prouve qu'il contient une trace de graphite, produit sans doute par la transformation du carbone amorphe sous l'influence de la température excessive qu'il a subie. J'ai montré en effet que le carbone amorphe, échauffé vers 2500° par le gaz tonnant, commence à se changer en graphite, et que le noir de fumée, précipité par la combustion incomplète des hydrocarbures, en contient aussi une trace (1).

5. *Cyanogène.* — La même expérience, exécutée avec le cyanogène, réussit également. Le cyanogène détone sous l'influence du fulminate et se résout en ses éléments :



Il se produit ainsi de l'azote libre, et du carbone amorphe et très divisé, semblable à celui que l'on obtient par l'étincelle électrique. Ce carbone tache le papier, à la façon de la plombagine. Cependant ce n'est point du graphite véritable, car il se dissout presque entièrement sous l'influence de traitements réitérés par un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potasse. Une trace d'oxyde graphitique, demeurée comme résidu, atteste néanmoins l'existence d'une trace de graphite, comme avec l'acétylène.

Cette expérience ne réussit pas toujours : il est arrivé que l'éclatement du fulminate a eu lieu sans que le carbone du cyanogène se soit précipité.

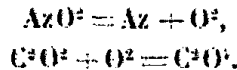
L'azotate de diabenzol, avec lequel j'ai opéré également, en l'employant comme détonateur au lieu du fulminate, s'est décomposé sans provoquer la détonation du cyanogène. Le mode de décomposition même de l'azotate de diazobenzol a été différent dans ces conditions, où le détonateur se détruit à une faible pression, de sa décomposition dans la bombe calorimétrique, sous une forte pression, telle que nous l'avons observée avec M. Vieille. Au

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIX, p. 118. L'arc voltaïque produit une transformation plus complète; mais alors les effets de la chaleur se compliquent de ceux de l'électricité; (p. 119).

lieu d'obtenir tout l'oxygène du composé à l'état d'oxyde de carbone, en même temps que de l'azote libre et un charbon azoté, très poreux et très dense, j'ai observé cette fois, à côté de l'azote, un quart seulement du volume de l'oxyde de carbone théorique, du phénol et une matière goudronneuse.

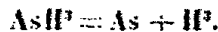
6. *Bioxyde d'azote.* — Le bioxyde d'azote détone sous l'influence du fulminate de mercure ; mais le phénomène est plus compliqué qu'avec les gaz précédents, l'oxyde de carbone produit par le fulminate brûlant aux dépens de l'oxygène du bioxyde d'azote, pour former de l'acide carbonique. Cette combustion paraît avoir lieu aux dépens de l'oxygène libre, et non du gaz hypoazotique formé transitoirement. En effet, le mercure n'est pas attaqué, contrairement à ce qui arrive toujours lorsque ce gaz apparaît un moment.

On aurait donc



La combustion même de l'oxyde de carbone est caractéristique ; car le bioxyde d'azote mêlé d'oxyde de carbone ne détone, ni par l'inflammation simple, ni par l'étincelle électrique.

7. *Hydrogène arsénié.* — L'hydrogène arsénié a détoné sous l'influence du fulminate, et il s'est résolu entièrement en ses éléments, arsenic et hydrogène :



8. Je rappellerai ici mon expérience sur la décomposition brusque du protoxyde d'azote en azote et oxygène. Cette décomposition, qui dégage + 20 600^{cal} ($\text{Az}^2\text{O}^2 = 44^{\text{gr}}$), peut être provoquée par la compression subite de 50^{cc} de ce gaz, réduits à $\frac{1}{300}$ de leur volume par la chute soudaine d'un mouton pesant 500^{kg} (1).

Au contraire, le protoxyde d'azote ne se décompose que peu à peu, sous l'influence d'un échauffement progressif ou des étincelles électriques.

9. Toutes ces expériences sont relatives à des gaz. Mais les combinaisons endothermiques solides ou liquides offrent la même diversité. Tandis que le chlorure et l'iodure d'azote détonent sous l'influence d'un léger échauffement, ou d'une légère friction, le sulfure d'azote a besoin d'être échauffé vers 207°, ou choqué violem-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 145.

ment pour détoner et se résoudre en éléments; il dégage alors $+ 32300^{\text{cal}}$ ($\text{AzS}^2 = 6^{\text{er}}$), d'après les expériences que j'ai faites avec M. Vieille.

10. Le chlorate de potasse lui-même, corps qui dégage $+ 111000^{\text{cal}}$ ($\text{ClO}^2\text{K} = 122^{\text{er}}, 6$) en se décomposant en oxygène et chlorure de potassium, peut éprouver cette décomposition dès la température ordinaire, si on le frappe fortement avec un marteau sur une enclume, après l'avoir enveloppé dans une mince feuille de platine. J'ai trouvé, en effet, qu'il se forme par là une dose sensible de chlorure.

Le chlorate pur, à l'état de fusion, détone bien plus facilement, et parfois de lui-même, si l'échauffement est trop brusque: cette détonation a occasionné plus d'un accident dans les laboratoires.

11. Je citerai encore le celluloïde (variété de coton azotique mêlé avec diverses matières). A la température ordinaire, c'est une substance assez stable: cependant j'ai observé que ce corps détone, lorsqu'il a été amené à la température de son ramollissement, et soumis, dans cet état, au choc du marteau sur l'enclume.

En général, les composés et les mélanges explosifs deviennent de plus en plus sensibles aux chocs, à mesure qu'ils approchent de la température de leur décomposition commençante (voir p. 72). Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur les faits relatifs aux corps solides.

12. J'ai fait encore deux expériences qu'il peut être utile de signaler, malgré leur caractère négatif. L'une d'elles a consisté à faire éclater le fulminate au sein d'une atmosphère de chlore gazeux. Dans l'hypothèse de la nature composée du chlore, envisagé comme un radical endothermique, contenant de l'oxygène, on aurait pu observer les produits de la décomposition provoquée par l'explosion du fulminate. Mais les résultats ont été négatifs, comme on devait s'y attendre d'ailleurs, d'après les idées reçues. A peine introduit dans l'atmosphère de chlore, le fulminate a détoné de lui-même; mais le chlore n'a pas été détruit.

Ce gaz ayant été absorbé ultérieurement, en l'agitant avec du mercure, il est resté de l'oxyde de carbone et l'azote, dans les rapports de volumes gazeux qui répondent au fulminate; c'est-à-dire sans excès d'acide carbonique, ou de quelque autre produit, formé aux dépens du chlore.

13. J'ai également tenté de détruire le glucose, en partant de ce

point de vue que les fermentations sont des opérations exothermiques (1). J'ai fait détoner une forte capsule de fulminate (contenant 1^{re},5 de cet agent) au sein d'une cartouche métallique, entièrement remplie avec une solution aqueuse de glucose au $\frac{1}{3}$. Mais le résultat a été négatif.

14. En résumé, l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, c'est-à-dire les gaz formés avec absorption de chaleur, mais qui ne détonent pas par simple échauffement, peuvent être amenés à faire explosion sous l'influence d'un choc subit et très violent, tel que celui qui résulte de l'éclatement du fulminate de mercure. Ce choc ne porte à la vérité que sur une certaine couche de molécules gazeuses, auxquelles il communique une force vive énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire perd la stabilité relative, qu'il devait à une structure spéciale; ses liaisons intérieures étant rompues, il s'écroule, et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute celle qui répond à la chaleur de décomposition du gaz. De là un nouveau choc, produit sur la couche voisine, qui en provoque de même la décomposition; les actions se coordonnent, se reproduisent et se propagent de proche en proche, avec des caractères pareils et dans un intervalle de temps extrêmement court, à la façon de l'onde explosive, jusqu'à la destruction totale du système.

Ce sont là des phénomènes qui mettent en évidence les relations thermodynamiques directes existant entre les actions chimiques et les actions mécaniques.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 55.

CHAPITRE VI.

EXPLOSIONS PAR INFLUENCE.

§ 1. — Observations expérimentales.

1. Jusqu'ici nous avons envisagé le développement des réactions explosives soit au point de vue de leur durée dans un système homogène, dont toutes les parties sont maintenues à une température identique, soit au point de vue de leur propagation dans un système également homogène, auquel la mise de feu est appliquée directement au moyen d'un corps en ignition ou d'un choc violent. Mais l'étude des substances détonantes a révélé l'existence d'un autre mode de propagation des réactions au sein d'un milieu explosif, cette propagation ayant lieu à distance et par l'intermédiaire de l'air ou de corps solides qui ne participent pas par eux-mêmes au changement chimique.

Nous voulons parler des explosions dites par influence, déjà soupçonnées autrefois d'après certains faits connus, relativement à l'explosion simultanée de plusieurs bâtiments, séparés par de grands intervalles, dans les catastrophes des poudrières.

L'attention a été plus spécialement appelée sur cet ordre de phénomènes par l'étude de la nitroglycérine et de la poudre-coton.

2. Citons d'abord des faits caractéristiques.

Une cartouche de dynamite, provoquée à détoner au moyen d'une amorce de fulminate, fait détoner les cartouches voisines, non seulement au contact et par choc direct, mais même à distance. On peut faire détoner ainsi un nombre indéfini de cartouches, disposées suivant une ligne droite ou suivant une courbe régulière.

Les distances auxquelles l'explosion se propage sont relativement considérables. Ainsi, par exemple, les cartouches étant contenues dans des enveloppes métalliques rigides et posées sur un

sol résistant, la détonation produite par 100^{gr} de dynamite de Vonges (75 pour 100 de nitroglycérine; 25 pour 100 de randanite, c'est-à-dire de silice très divisée) se communique à 0^m,3 de distance, d'après les expériences du capitaine Coville. D étant la distance en mètres et C le poids de la charge en kilogrammes, les expériences de cet officier ont donné $D = 3,0C$.

Les cartouches étant appuyées sur un rail, il a trouvé $D = 7,0C$.

Sur un terrain ameubli ou détrempe, les distances sont au contraire moindres.

La cartouche étant suspendue en l'air, il n'y a pas eu détonation par influence; peut-être parce que la cartouche, n'étant pas fixée, peut reculer librement, ce qui diminue la violence du choc.

Cependant il existe des expériences qui montrent que l'air suffit pour transmettre la détonation par influence, quoique plus difficilement, et en opérant sur des masses plus fortes.

Avec une dynamite moins riche en nitroglycérine (55 nitroglycérine + 45 pour 100 de cendres argileuses de boghead) contenue dans des cartouches analogues et posées à terre, les expériences du capitaine Pamard ont donné des distances plus faibles

$$D = 0,90 C.$$

Si l'on emploie des enveloppes métalliques moins résistantes, la distance à laquelle se propage l'explosion est également diminuée.

La dynamite simplement répandue sur le sol cesse même de propager l'explosion.

Les expériences faites en Autriche ont donné des résultats analogues. Elles ont montré que l'explosion se communique, soit à l'air libre, avec des intervalles de 0^m,04; soit à travers des planchettes de sapin épaisses de 0^m,018. Dans un tube de plomb d'un diamètre égal à 0^m,15 et de 1^m de longueur, une cartouche placée à une extrémité a fait détoner une cartouche placée à l'autre bout.

La transmission de l'explosion se fait mieux encore dans des tubes de fer forgé.

Les assemblages diminuent l'aptitude à la transmission.

3. L'explosion ainsi propagée peut aller en s'affaiblissant, d'une cartouche à l'autre, et même changer de caractère. Ainsi, d'après les expériences du capitaine Müntz à Versailles (1872), une première charge de dynamite, détonant directement, avait creusé dans le sol un entonnoir de 0^m,30 de rayon; la deuxième charge, détonant par influence, a creusé seulement un entonnoir de 0^m,22; l'effet de

la détonation avait donc été réduite. Cette réduction doit se produire surtout vers la limite des distances auxquelles l'influence cesse.

De même, on a pris quatre écrans de fer-blanc, espacés de $0^m,040$, et l'on a adossé à chacun d'eux un petit cylindre de coton-poudre, le tout fixé sur une planchette. A $0^m,015$ en avant du premier écran, on a fait détoner un cylindre analogue. Tous les cylindres ont détoné; mais on a observé une diminution progressive dans les affouillements produits sur la planchette disposée au-dessous de chaque cylindre.

D'après ces faits, la propagation par influence dépend à la fois de la pression acquise par les gaz et de la nature du support.

Il n'est pas même nécessaire que celui-ci soit rigide.

On a vérifié que ces effets ne sont pas dus, en général, à de simples projections des fragments de l'enveloppe ou des matières voisines, quoique de telles projections y jouent souvent un rôle. A cet égard, le caractère véritable des effets produits résulte surtout des expériences faites sous l'eau.

4. En effet, en opérant au sein de l'eau, sous une profondeur de $1^m,30$, une charge de dynamite de 5^k entraîne l'explosion d'une charge de 4^k , située à 3^m de distance.

L'eau transmet donc le choc explosif, du moins jusqu'à une certaine distance, à la façon d'un corps solide. Cette transmission est si violente, que les poissons sont tués au sein des étangs, dans une sphère d'un certain rayon, par l'explosion d'une cartouche de dynamite : procédé qui est parfois employé pour pêcher une pièce d'eau, mais qui offre l'inconvénient de la dépeupler.

5. Des expériences analogues ont été faites par M. Abel avec la poudre-coton comprimée. D'après ses observations, l'explosion d'un premier bloc détermine celle d'une série de blocs semblables. Cette propagation a été également étudiée sous l'eau, l'explosion d'une torpille chargée de fulmi-coton faisant détoner les torpilles voisines placées dans un certain rayon d'activité.

Les pressions subites transmises par l'eau ont même été mesurées, à l'aide de *crusher* de plomb, à des distances diverses, telles que $2^m,50$; $3^m,50$; $4^m,50$; $5^m,50$. Elles vont en décroissant, comme on devait s'y attendre. En outre, l'expérience prouve que la position relative de la charge et du *crusher* est indifférente; ce qui est conforme au principe d'égalité de transmission en tous sens des pressions hydrauliques.

6. Au même ordre d'explosions par influence on rapporte les explosions de matières fulminantes, se propageant subitement à un grand nombre d'amorces. Nous avons cité plus haut (p. 82) l'explosion de la rue Béranger. Les expériences faites à cette occasion par M. Sarrau ont montré que les amorces, du genre de celles qui ont provoqué cette catastrophe, peuvent brûler successivement, par simple inflammation, dans un incendie, sans donner lieu à une explosion générale; tandis que l'explosion de quelques-unes de ces mêmes amorces, renfermant chacune 0^m, 010 de matière explosive, si elle est provoquée par une pression brusque, détermine, par influence, l'explosion des paquets voisins, même non contigus et situés à 0^m, 15 de distance. Une explosion générale se produira donc aisément par influence, dans ces conditions.

§ 2. — Théorie fondée sur l'existence de l'onde explosive.

1. Il résulte de ces faits, et spécialement des expériences faites sous l'eau, que les explosions par influence ne sont pas dues à une inflammation proprement dite, mais à la transmission d'un choc, résultant des pressions énormes et subites produites par la nitroglycérine ou la poudre-coton, choc dont la force vive se transforme en chaleur au sein de la matière explosive (*voir* p. 70 et 90).

Développons cette explication.

2. Dans une réaction extrêmement rapide, les pressions peuvent approcher de la limite qui répondrait à la matière détonant dans son propre volume; et la commotion due au développement subit de pressions presque théoriques peut se propager, soit par l'intermédiaire du sol et des supports, soit à travers l'air lui-même, projeté en masse, comme l'ont montré les explosions de certaines poudrières, celles des dépôts de poudre-coton, et même quelques-unes des expériences faites sur la dynamite et la poudre-coton comprimée. L'intensité du choc, propagé soit par une colonne d'air, soit par une masse liquide ou solide, varie avec la nature du corps explosif et son mode d'inflammation; il est d'autant plus violent que la durée de la réaction chimique est plus courte et qu'elle développe plus de gaz, c'est-à-dire une pression initiale plus forte, et plus de chaleur, c'est-à-dire de travail, pour le même poids de matière explosive (*voir* p. 75 et 76).

3. Cette transmission du choc se fait mieux par les solides que par les liquides, mieux par les liquides que par les gaz : par les gaz,

elle a lieu d'autant mieux qu'ils sont plus comprimés. A travers les solides, elle se propage d'autant mieux que ceux-ci sont plus durs, le fer la transmettant mieux que la terre, et la terre dure mieux que le sol ameubli.

Tout assemblage doit l'affaiblir, spécialement s'il y a interposition d'une substance moins dure. C'est ainsi que l'emploi comme réceptif d'un tube formé avec une plume d'oie arrête l'effet du fulminate de mercure ; tandis qu'un tube ou une capsule de cuivre rouge transmet cet effet avec toute son intensité.

Les explosions par influence se propagent d'autant mieux dans une série de cartouches, que l'enveloppe de la première cartouche détonante est plus résistante : ce qui permet aux gaz d'atteindre une pression plus forte, avant que l'enveloppe soit déchirée (p. 75).

L'existence d'un espace vide, c'est-à-dire rempli d'air, entre le fulminate et la dynamite diminue au contraire la violence du choc transmis et, par conséquent, celle de l'explosion. En général, les effets des poudres Brisantes sont amoindris lorsqu'il n'y a pas contact.

4. Pour concevoir complètement la transmission par les supports des pressions subites qui donnent lieu au choc, il est utile de se rappeler ce principe général, en vertu duquel, dans une masse homogène, les pressions se transmettent également en tous sens et sont les mêmes sur un petit élément de surface, quelle qu'en soit la direction. Les détonations produites sous l'eau avec la poudre-coton montrent, comme on l'a dit plus haut, que ce principe est également applicable aux pressions subites qui produisent les phénomènes explosifs. Mais il cesse d'être vrai lorsqu'on passe d'un milieu à un autre.

5. Si la matière chimiquement inactive qui transmet le mouvement explosif est fixée dans une situation déterminée, à la surface du sol, ou bien à la surface du rail sur lequel la première cartouche a été posée, ou bien encore maintenue par la pression d'une masse d'eau profonde, au sein de laquelle on produit la première détonation, la propagation du mouvement dans cette matière ne saurait guère avoir lieu que sous la forme d'une onde d'ordre purement physique, onde dont le caractère est essentiellement différent de la première onde qui a présidé à l'explosion, celle-ci étant d'ordre chimique et physique à la fois, et développée dans le corps explosif lui-même. Tandis que la première onde, d'ordre chimique, se propage avec une intensité constante, la deuxième onde, d'ordre physique, transmet l'ébranlement, à partir

du contre explosif, et tout autour de lui, avec une intensité qui décroît en raison inverse du carré de la distance. Au voisinage même du centre, les déplacements des molécules peuvent rompre la cohésion de la masse et la disperser ou la broyer, en agrandissant la chambre d'explosion, si l'on opère dans une cavité. Mais à une distance fort courte et dont la grandeur dépend de l'élasticité du milieu ambiant, ces mouvements, confus à l'origine, se régularisent pour donner naissance à l'onde proprement dite, caractérisée par des compressions et des déformations subites de la matière. L'amplitude de ces oscillations ondulatoires dépend de la grandeur de l'impulsion initiale. Elles cheminent avec une vitesse extrême, tout en diminuant sans cesse d'intensité, et elles conservent leur régularité jusqu'aux points où le milieu est interrompu. Là, ces compressions et déformations subites changent de nature et se transforment en un mouvement d'impulsion; c'est-à-dire qu'elles reproduisent le choc. Si elles agissent alors sur une nouvelle cartouche, elles peuvent en déterminer l'explosion. Ce choc sera d'ailleurs atténué avec la distance, en raison du décroissement que celle-ci apporte dans l'intensité. Par suite, les caractères de l'explosion pourront être modifiés. Les effets diminueront ainsi jusqu'à une certaine distance de l'origine, distance au delà de laquelle l'explosion cessera de se produire.

Lorsque l'explosion a eu lieu sur une seconde cartouche, la même série d'effets se reproduit de la deuxième à la troisième cartouche; mais ils dépendent du caractère de l'explosion de la deuxième cartouche. Et ainsi de suite.

6. Telle est la théorie qui me paraît rendre compte des explosions par influence et des phénomènes qui les accompagnent. Elle repose, je le répète, sur la production de deux ordres d'ondes : les unes, qui sont les ondes explosives proprement dites, développées au sein de la matière qui détone et consistant en une transformation incessamment reproduite des actions chimiques en actions calorifiques et mécaniques, lesquelles transmettent le choc aux supports et aux corps contigus; les autres, purement physiques et mécaniques, et qui transmettent également les pressions subites tout autour du centre d'ébranlement, aux corps voisins et, par un cas singulier, à une nouvelle masse de matière explosive.

L'onde explosive, une fois produite, se propage sans affaiblissement, parce que les réactions chimiques qui la développent en ré-

gènèrent à mesure la force vive sur tout le trajet; tandis que l'onde mécanique perd continuellement de son intensité, à mesure que sa force vive, déterminée par la seule impulsion originelle, se répartit dans une masse de matière plus considérable.

7. Une théorie différente de celle-là avait été proposée d'abord par M. Abel : c'est la théorie des *vibrations synchrones*, dont il convient de parler maintenant. D'après le savant anglais, la cause déterminante de la détonation d'un corps explosif réside dans le synchronisme entre les vibrations produites par le corps qui provoque la détonation et celles que produirait en détonant le premier corps : précisément comme une corde de violon résonne à distance à l'unisson avec une autre corde mise en vibration. M. Abel a cité à l'appui les faits suivants. D'abord les détonateurs semblent spéciaux pour chaque matière explosive. Par exemple, l'iodure d'azote, si impressionnable au choc et à la friction, ne paraît pas pouvoir faire détoner le coton-poudre comprimé. Le chlorure d'azote, si facilement explosif, ne produit la détonation que si on l'emploie sous un poids décuple de celui du fulminate. De même la nitroglycérine ne produit pas la détonation du coton-poudre en feuilles, sur lesquelles on pose l'enveloppe qui la contient. On a pu faire détoner ainsi jusqu'à 23^{gr},3 de nitroglycérine sans succès. Au contraire, l'influence inverse est constatée : 7^{gr},75 de coton-poudre comprimé ayant fait détoner, à 6^m,02 de distance, la nitroglycérine renfermée dans une enveloppe de tôle mince. Une amorce formée avec un mélange de cyanoferrure de potassium et de chlorate de potasse ne fait pas non plus détoner le coton-poudre (d'après M. Brown). Enfin l'amorce constituée par un mélange de fulminate de mercure et de chlorate de potasse doit être prise sous un poids bien plus considérable que si elle était formée par du fulminate pur, d'après Trauzl. Cependant la chaleur dégagée sous l'unité de poids est supérieure d'un cinquième avec le premier mélange.

8. MM. Champion et Pellet ont apporté à l'appui de cette ingénieuse hypothèse les expériences suivantes ; ils ont fixé sur les cordes d'une contrebasse des parcelles d'iodure d'azote, substance qui détone par le moindre frottement. Ils ont alors fait vibrer les cordes d'un instrument pareil, situé à distance; la détonation s'est produite, mais seulement pour des sons supérieurs à une note déterminée, qui répondait à 60 vibrations par seconde. Ils ont encore pris deux miroirs paraboliques conjugués, placés à 2^m,5 de

distance, et ils ont placé sur la ligne des foyers, en divers points, quelques gouttes de nitroglycérine ou d'iodure d'azote; puis ils ont fait détoner à l'un des foyers une forte goutte de nitroglycérine; ils ont observé que les matières explosives placées au foyer conjugué détonent à l'unisson, à l'exclusion de matières pareilles placées en d'autres points. Une couche de noir de fumée, placée à la surface des miroirs, était destinée à empêcher la réflexion et la concentration des rayons calorifiques.

9. Cependant aucune de ces expériences n'est concluante, et plusieurs semblent même formellement contraires à la théorie des vibrations synchrones. Observons d'abord que la spécialité d'une certaine note musicale, capable de déterminer chaque genre d'explosion, n'a jamais été établie; c'est seulement au-dessous d'une certaine note que les effets cessent de se produire, tandis qu'ils ont lieu, de préférence et quel que soit le corps explosif, pour les notes les plus aiguës. En outre, ces effets cessent de se produire à des distances incomparablement moindres que la résonance des cordes à l'unisson : ce qui prouve que les détonations sont fonctions de l'intensité de l'action mécanique, plutôt que du caractère même de la vibration déterminante. La détonation cesse également de se produire, lorsque le poids du détonateur est trop faible, et, par conséquent, la force vive du choc atténuée. Cependant la note vibratoire spécifique qui déterminerait les explosions devrait toujours demeurer la même. Par exemple, les cartouches de dynamite à 75 pour 100 cessent de détoner lorsque la capsule renferme un poids de fulminate inférieur à 0^{gr}, 2; la détonation n'étant assurée, dans tous les cas, que par le poids réglementaire de 1^{gr}. Ceci confirme l'existence d'une relation directe entre le caractère de la détonation et l'intensité du choc produit par un seul et même détonateur.

S'il était vrai que le coton-poudre fasse détoner la nitroglycérine, en raison du synchronisme de la vibration communiquée, on ne comprendrait pas pourquoi l'action réciproque n'a pas lieu; tandis que l'absence de réciprocité s'explique aisément par la différence de structure des deux substances, laquelle joue un rôle capital dans la transformation de la force vive en travail (p. 72).

10. Cette même diversité de structure et les modifications qu'elle apporte à la transmission des phénomènes du choc et à la transformation de l'énergie mécanique en énergie calorifique peuvent être invoquées pour rendre compte des faits observés par M. Abel.

La différence entre l'énergie du fulminate pur et celle du fulminate mélangé de chlorate de potasse n'est pas moins facile à expliquer; le choc produit par le premier corps étant plus brusque, en raison de l'absence de toute dissociation du produit, lequel n'est autre que l'oxyde de carbone; cette absence doit être opposée à la dissociation de l'acide carbonique formé dans le deuxième cas. Peut-être aussi la formation du chlorure de potassium, disséminé dans les gaz produits avec le concours du chlorate de potasse, atténue-t-elle le choc, à la façon de la silice dans la dynamite.

11. Tous les effets observés avec l'iodure d'azote s'expliquent par la vibration des supports et par les effets de frottement qui en résultent, cette substance étant éminemment sensible à la friction.

12. L'expérience des miroirs conjugués s'explique non moins régulièrement par la concentration au foyer des mouvements de l'air et, par conséquent, des effets mécaniques qui en résultent.

13. M. Lambert a constaté d'ailleurs, dans des expériences faites au nom de la Commission des substances explosives, que, l'explosion des cartouches de dynamite étant produite dans des tuyaux de fonte d'un grand diamètre, il ne paraissait y avoir aucune différence, au point de vue des détonations provoquées par influence, entre les ventres et les nœuds vibratoires, caractéristiques du tuyau.

14. Désirant éclairer tout à fait la question, en la dégagant de l'influence des supports et de la diversité de cohésion et de structure physique des matières explosives solides, j'ai entrepris des expériences spéciales sur la stabilité chimique de la matière en vibration sonore. En voici le résumé.

§ 3. — Stabilité chimique de la matière en vibration sonore.

1. Une multitude de transformations chimiques sont attribuées aujourd'hui à l'énergie de la matière éthérée, animée de ces mouvements vibratoires et autres, qui produisent les phénomènes calorifiques, lumineux, électriques. Cette énergie, communiquée à la matière pondérable, y provoque des décompositions et des combinaisons. En est-il de même des vibrations ordinaires de la

matière pondérable? je veux parler des vibrations sonores, qui se transmettent en vertu des lois de l'Acoustique. La question est fort intéressante et touche spécialement l'étude des matières explosives.

D'ingénieuses expériences, rapportées plus haut, ont été publiées à cet égard par MM. Noble et Abel, ainsi que par MM. Champion et Pellet, et beaucoup de savants admettent que les corps explosifs peuvent détoner sous l'influence de certaines notes musicales, qui les feraient vibrer à l'unisson. Quelque séduisante que soit cette théorie, les résultats obtenus jusqu'ici ne l'établissent cependant pas sans contestation. Les explosions par influence de la dynamite et du coton-poudre s'expliquent plus simplement, ainsi qu'il vient d'être dit, par l'effet direct du choc propagé par les gaz à de courtes distances, au delà desquelles elles ne se propagent point. Quant à l'iodure d'azote, sujet des principales observations relatives aux explosions par résonance, c'est une poudre tellement sensible au frottement, qu'il est permis de se demander si sa détonation n'a pas lieu par les chocs et frictions des supports, siège véritable de la résonance à l'unisson.

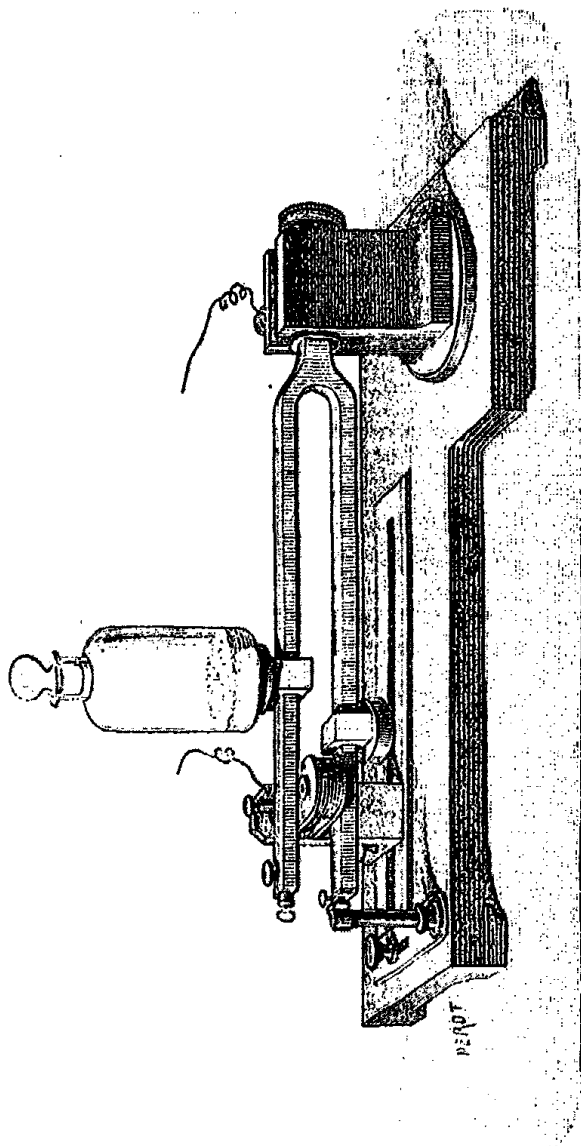
2. Il m'a paru utile d'exécuter de nouvelles études, faites sur des gaz et sur des liquides, substances plus convenables qu'une poudre pour la propagation d'un mouvement vibratoire proprement dit. J'ai choisi, d'ailleurs, des substances décomposables avec dégagement de chaleur, afin de réduire le rôle du mouvement vibratoire à provoquer la réaction, sans l'obliger à en effectuer le travail total en vertu de son énergie propre. Enfin j'ai opéré sur des corps instables, et même à l'état d'une décomposition continue, qu'il s'agissait seulement d'accélérer : ce sont là, je crois, les conditions les plus favorables. Toute la question était de faire résonner la substance en transformation chimique. J'y suis parvenu par deux procédés qui répondent à des vibrations de rapidité fort inégales, savoir :

1^o Au moyen d'un gros diapason horizontal, mù par un interrupteur électrique et dont une des branches était chargée avec un flacon de 250^{cc} renfermant le gaz ou le liquide, l'autre branche avec une masse équivalente. La vibration effective du flacon a été vérifiée, ainsi que celle du liquide, manifestée d'ailleurs par les apparences optiques ordinaires. Ce procédé a fourni 100 vibrations simples par seconde environ (*fig. 7*).

2^o Au moyen d'un gros tube de verre horizontal, scellé aux deux bouts, jaugeant près de 400^{cc}, long de 60^{cm} et large de 3^{cm}, enfin mis

en vibration longitudinale par la friction d'une roue horizontale pourvue d'un feutre mouillé. Cet appareil très simple, que M. Kœnig

Fig. 7.

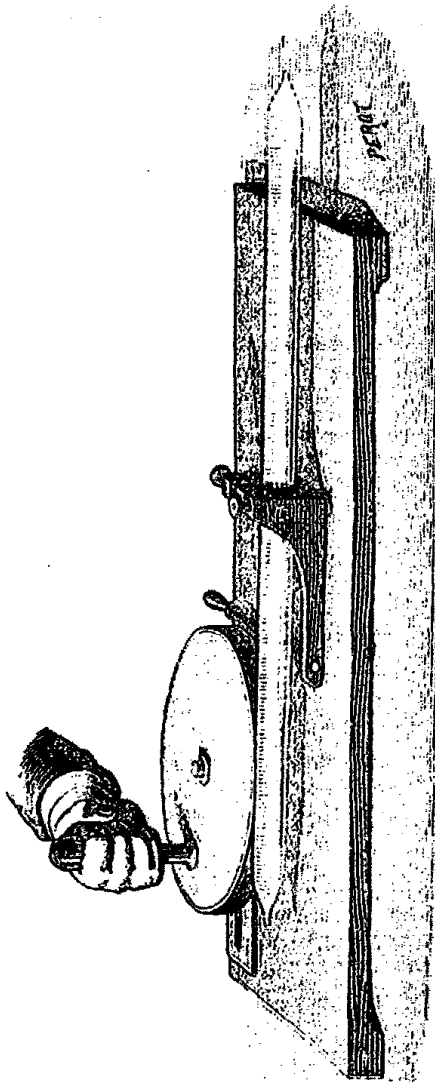


Diapason faisant vibrer un liquide.

a eu l'obligeance de disposer, exécutait, dans mes essais sur l'ozone, 7200 vibrations simples par seconde, d'après les comparaisons faites par ce savant constructeur (*fig. 8*).

L'acuité de cette note est presque intolérable.
Voici les résultats observés sur l'ozone, l'hydrogène arsénié,

Fig. 8



Tube vibrant renfermant un gaz ou un liquide.

l'acide sulfurique en présence de l'éthylène, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique.

3. *Ozone*. — L'oxygène employé renfermait des proportions

d'ozone telles que 58^{m^{gr}} par litre : richesse facile à assurer avec mes appareils. Avec le diapason (100 vibrations), l'état vibratoire ayant été maintenu pendant une heure et demie, le titre du gaz en ozone est demeuré constant, tant avec l'ozone sec qu'avec l'ozone mis en présence de 10^{cc} d'eau. Celle-ci n'a ni abaissé le titre de l'ozone, ni fourni de l'eau oxygénée (¹).

Avec le tube et la roue (7200 vibrations), l'état vibratoire étant maintenu pendant une demi-heure, le titre du gaz sec n'a pas varié. Pour préciser, je dirai que, l'absorption de l'ozone étant effectuée après coup par de l'acide arsénieux titré, la diminution du titre de ce dernier a été trouvée équivalente à 171^{dir} de permanganate; tandis que cette diminution était précisément de 171, sur un volume égal du même gaz, analysé avant l'expérience.

Or l'ozone est un gaz transformable en oxygène ordinaire avec dégagement de chaleur (— 14800^{cal} pour Oz = 2^{gr}); et il s'est transformé spontanément, d'une manière lente et continue, de façon à passer de 53^{m^{gr}} à 29^{m^{gr}} en vingt-quatre heures, lorsqu'on l'a abandonné à lui-même dans les conditions ci-dessus. Cependant on voit que sa transformation n'a pas été accélérée par un mouvement qui le faisait vibrer 7200 fois par seconde, pendant une demi-heure. Sa décomposition spontanée ne saurait donc être attribuée à ces vibrations sonores, qui traversent incessamment tous les corps de la nature.

Une telle absence de réaction n'est pas explicable d'ailleurs par une influence inverse; car un tube semblable et rempli d'oxygène pur n'a pas modifié d'une seule division le titre de la solution arsénieuse, après avoir vibré de la même manière et pendant le même temps.

4. *Hydrogène arsénié.*—Un mouvement vibratoire analogue, communiqué à un tube rempli de ce gaz, puis scellé, ne l'a pas altéré. Cependant, dans l'espace de vingt-quatre heures, le tube a commencé à se recouvrir d'un enduit d'arsenic métallique; comme le fait d'ailleurs un tube rempli du même gaz et qui n'a subi aucune vibration. Ce gaz se réduit en ses éléments en dégageant + 36700^{cal} d'après M. Ogier; ce qui en explique l'instabilité : on voit qu'elle n'est pas accrue par les vibrations sonores.

(¹) Dans ces essais, il convient de se mettre en garde contre l'alcalinité du verre, qui détruirait rapidement l'ozone. On est surtout exposé à cet accident avec le verre pulvérisé.

5. *Éthylène et acide sulfurique.* — J'ai cherché à accélérer par le mouvement vibratoire la combinaison lente de ces deux corps, si facile à réaliser sous l'influence d'une agitation continue et avec le concours des chocs produits par une masse de mercure. Elle est d'ailleurs exothermique.

Un flacon de 240^{cc} renfermant l'éthylène pur, ainsi que 5^{cc} à 6^{cc} d'acide sulfurique et du mercure, a été mis en vibration au moyen d'un diapason (100 vibrations par seconde) : l'acide vibrait et se pulvérisait à la surface. Cependant, au bout d'une demi-heure, l'absorption du gaz était faible et à peu près la même que dans un flacon pareil, demeuré immobile dans une pièce éloignée.

6. *Eau oxygénée.* — 10^{cc} d'une solution renfermant 9^{mg},3 d'oxygène actif, placés dans un flacon de 250^{cc}, n'ont pas changé de titre, par l'effet du mouvement du diapason (100 vibrations par seconde) soutenu pendant une demi-heure. Cependant le liquide vibrait réellement et il perdait en ce moment 0^{mg},9 d'oxygène par vingt-quatre heures. 10^{cc} d'une solution renfermant 6^{mg},3 d'oxygène actif, mis en vibration (7200 vibrations) dans un tube de 4^{cc} plein d'air, pendant une demi-heure, ont fourni ensuite 6^{mg},25.

7. *Acide persulfurique.* — Mêmes résultats. Avec le diapason (100 vibrations), titre initial 13^{mg}; titre final 12^{mg},6. Avec le tube (7200 vibrations), titre initial 3^{mg},0; titre final 2^{mg},8. L'écart semble surpasser ici un peu la vitesse de décomposition spontanée, vitesse plus grande d'ailleurs qu'avec l'eau oxygénée; mais il ne sort guère des limites d'erreur.

Les résultats observés sur ces liquides méritent d'autant plus l'attention qu'on aurait pu, *a priori*, assimiler de tels systèmes à des liquides retenant de l'oxygène à l'état de dissolution sursaturée, dissolution que l'agitation et surtout le mouvement vibratoire ramènent à son état normal. En fait, les liqueurs précédentes contiennent bien quelque dose d'oxygène sous cet état, comme il est facile de s'en assurer; mais cette portion d'oxygène n'agit ni sur le permanganate ni sur l'iode de potassium employés dans les dosages, et elle doit être envisagée à part. En effet, elle n'intervient ici dans aucun équilibre de dissociation, capable d'être influencé par la séparation de l'oxygène et de l'eau oxygénée. Il en serait sans doute autrement dans un système à l'état de dissociation, et dont l'équilibre serait maintenu par la présence d'un gaz actuellement dissous; mais alors il ne s'agirait plus d'une influence directe du mouvement vibratoire sur la transformation chimique.

Les expériences faites sur les gaz, tels que l'ozone et l'hydrogène arsénié, ne sont pas sujettes à cette complication; elles tendent à écarter l'hypothèse d'une influence directe des vibrations sonores; même très rapides, des particules gazeuses sur leur transformation chimique.

8. On a dit quelquefois que, parmi les chocs incessants et réciproques des particules gazeuses, en mouvement dans une enceinte, il en est un certain nombre qui sont susceptibles de porter à des températures très élevées les particules qui les éprouvent. S'il en était réellement ainsi, un mélange d'oxygène et d'hydrogène, éléments combinables vers 500° , devrait se transformer peu à peu en eau; le gaz ammoniac, décomposable vers 800° , devrait se changer lentement en azote et hydrogène, etc. Je n'ai rien observé de semblable sur ces systèmes gazeux, conservés pendant dix années. Si cet effet n'a pas lieu, c'est probablement parce que la perte de force vive de chaque particule gazeuse, envisagée individuellement, et même sa force vive totale demeurent comprises entre certaines limites.

9. En résumé, la matière est stable sous l'influence des vibrations sonores; tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations éthérées. Cette diversité dans le mode d'action des deux classes de vibrations n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère à quel point les vibrations sonores les plus aiguës sont incomparablement plus lentes que les vibrations lumineuses ou calorifiques.

10. Cependant il ne paraît pas douteux que la propagation des explosions par influence ne se fasse en vertu d'un mouvement ondulatoire : mouvement complexe, d'ordre chimique et physique, au sein de la substance explosive qui se transforme; tandis qu'il est purement physique, au sein des matières intermédiaires qui ne changent pas de nature. Ce qui distingue encore ce genre de mouvement des vibrations sonores proprement dites, c'est son extrême intensité, c'est-à-dire la grandeur de la force vive qu'il transmet. C'est ainsi, je le répète, que l'onde explosive se propage dans la matière qui détone, non par suite d'un choc unique dont la force vive s'affaiblirait au fur et à mesure de la propagation, mais par suite d'une série de chocs semblables, incessamment reproduits, et qui régénèrent à mesure la force vive sur le trajet de l'onde. Au contraire, la propagation par l'air ou par les supports se fait uniquement en vertu de la force vive du dernier choc communiqué

par la matière explosive, force vive qui n'est plus régénérée et s'affaiblit rapidement avec la distance.

La matière explosive ne détone pas, parce qu'elle transmet le mouvement, mais au contraire parce qu'elle l'arrête et qu'elle en transforme sur place l'énergie mécanique en une énergie calorifique, capable d'élever subitement la température de la matière jusqu'au degré qui en provoque la décomposition.

CHAPITRE VII.

L'ONDE EXPLOSIVE.

§ 1. — Caractères généraux de l'onde explosive (*).

1. L'étude des divers modes de décomposition des matières explosives et spécialement celle de la détonation comparée à la combustion, et celle des explosions par influence, nous a conduit à admettre l'existence d'un mouvement ondulatoire particulier et caractéristique des phénomènes explosifs : c'est l'onde explosive. Nous allons la définir d'une façon plus précise et plus complète, en montrant comment elle se propage dans les systèmes gazeux. En effet, la suite des expériences que j'ai entreprises, avec la collaboration de M. Vieille, nous a conduits à examiner la vitesse de propagation de l'explosion dans les gaz, substances dont la constitution physique donne à ces recherches une portée théorique et un intérêt tout particuliers. Nous avons entrepris cette étude, en variant les conditions du phénomène, la pression des gaz, leur nature et leur proportion relative, la forme, les dimensions et la nature des vases qui les renferment.

Nos recherches confirment l'existence d'un nouveau genre de mouvement ondulatoire, d'ordre mixte, c'est-à-dire produit en vertu d'une certaine concordance des impulsions physiques et des impulsions chimiques, au sein d'une matière qui se transforme. Ce qui caractérise cet ordre de phénomènes, c'est donc, je le répète, la production d'une onde explosive; c'est-à-dire d'une certaine surface régulière, où se développe la transformation, et qui réalise un même état de combinaison, de température, de pression, etc. Cette

(*) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 31; t. XCIV, p. 101, 119, 822; t. XCV, p. 151 et 197.

surface, une fois produite, se propage ensuite de couche en couche, dans la masse tout entière, par suite de la transmission des chocs successifs des molécules gazeuses, amenées à un état vibratoire plus intense en raison de la chaleur dégagée dans leur combinaison, et transformées sur place, ou, plus exactement, avec un faible déplacement relatif. Des phénomènes analogues peuvent se développer dans les solides et dans les liquides explosifs.

De tels effets sont comparables à ceux d'une onde sonore, mais avec cette différence capitale que l'onde sonore est transmise de proche en proche, avec une force vive peu considérable, un excès de pression très petit et une vitesse déterminée par la seule constitution physique du milieu vibrant, vitesse qui est la même pour toute espèce de vibrations. Au contraire, c'est le changement de constitution chimique qui se propage dans l'onde explosive et qui communique au système en mouvement une force vive énorme et un excès de pression considérable. Aussi la vitesse de l'onde explosive est-elle tout à fait différente de celles des ondes sonores transmises dans le même milieu. Nous avons observé, par exemple, avec le mélange oxyhydrique une vitesse de 2841^m ; tandis que celle de l'onde sonore est seulement de 314^m (à 0°). Avec le mélange oxycarbonique, la vitesse de l'onde explosive s'élève à 1089^m ; au lieu de 328^m , vitesse de l'onde sonore dans ce mélange même; ou bien encore 264^m , vitesse de l'onde explosive dans l'acide carbonique résultant de la transformation du système.

Observons d'ailleurs que le phénomène explosif ne se reproduit pas périodiquement; il donne lieu à une onde unique et caractéristique; tandis que le phénomène sonore est engendré par une succession périodique d'ondes, pareilles les unes aux autres.

2. Précisons les caractères de cette onde nouvelle :

1^o Son premier caractère, c'est de se propager uniformément: ce que montrent les expériences faites avec les mélanges oxyhydriques, les mélanges oxycarboniques et les mélanges oxycyaniques; expériences exécutées successivement dans des tubes de plomb, de caoutchouc et de verre, sous des longueurs qui ont varié de 40^m à 30^m et à 20^m .

Il est certain qu'au voisinage des extrémités des tubes il se produit des perturbations. Cependant elles ne s'étendent pas bien loin, dans les conditions où nous opérons: en effet, les expériences faites avec les tubes soit fermés, soit ouverts d'un seul côté, soit ouverts aux deux bouts, ont donné la même vitesse;

celle-ci est demeurée encore la même pour une longueur donnée, l'interrupteur étant placé tantôt dans la région centrale, tantôt à l'une des extrémités.

2° La vitesse de l'onde explosive dépend essentiellement de la nature du mélange explosif, et non de la matière du tube qui le contient (plomb, caoutchouc).

3° L'influence du diamètre du tube sur la vitesse de l'onde n'est pas sensible, lorsqu'on passe d'un diamètre de 5^{mm} à un diamètre triple, soit 15^{mm}. Cependant elle est manifeste dans un tube capillaire : mais la diminution, même dans ce cas extrême (2390^m au lieu de 2840^m), n'est pas excessive. En un mot, la vitesse devient de moins en moins dépendante du diamètre, à mesure que l'accroissement de celui-ci laisse plus de liberté aux mouvements propres des particules gazeuses et diminue le frottement contre les parois.

Ces conclusions sont conformes à celles de M. Regnault sur la vitesse de l'onde sonore dans les tubes (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 456).

4° La vitesse de l'onde explosive est indépendante de la pression : celle-ci ayant varié, dans nos expériences, entre des limites comprises entre 1 et 3; toujours au voisinage de la pression atmosphérique.

C'est là une propriété fondamentale; car elle établit que la vitesse de propagation de l'onde explosive est régie par les mêmes lois générales que la vitesse du son.

5° La relation théorique qui existe entre la vitesse de l'onde explosive et la nature chimique du gaz qui la transmet est plus difficile à établir; cette vitesse dépendant des températures, et celles-ci n'étant pas les mêmes dans la combustion de deux systèmes différents.

En effet, l'inégalité des températures résulte de la grandeur inégale des quantités de chaleur, par exemple 68200^{cal} pour $\text{C}^2\text{O}^2 + \text{O}^2$; 59000^{cal} pour $\text{H}^2 + \text{O}^2$, en supposant l'eau gazeuse; elle résulte aussi, pour une même quantité de chaleur, de l'inégalité des chaleurs spécifiques. Le calcul de ces températures demeure douteux, à cause de la dissociation et des incertitudes qui règnent sur la valeur des chaleurs spécifiques aux hautes températures.

Cependant on peut concevoir la relation théorique qui régle la vitesse de l'onde explosive, si l'on remarque que l'énergie totale du gaz, au moment de l'explosion, dépend de sa température initiale

et de la chaleur dégagée pendant la combinaison même : ces deux données déterminent la température absolue du système, laquelle est proportionnelle à la force vive ($\frac{1}{2}mv^2$) de translation des molécules gazeuses.

En d'autres termes, l'excès de force vive communiquée aux molécules par l'acte de la combinaison chimique n'est autre chose que la chaleur même dégagée dans la réaction ; la pression exercée par les molécules sur les parois des vases en est la traduction immédiate, d'après les théories présentes.

Nous arrivons donc à un point où ces deux ordres de notions, notions mécaniques et notions thermiques, tendent à se confondre.

Précisons cette traduction : la vitesse de translation des molécules au moment de la combinaison est proportionnelle, d'après la relation des forces vives, à la racine carrée du rapport entre la température absolue, T , et la densité du gaz rapportée à l'air ; soit, d'après M. Clausius,

$$v = 29^m,354 \sqrt{\frac{T}{\rho}}$$

En réalité, la notion physique de la température T n'entre pas dans cette évaluation de la vitesse, et le calcul exprime uniquement ceci : que la force vive de translation des molécules du système gazeux, produit par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive de translation du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro.

Cette formule a été vérifiée par nous, au moins d'une manière approchée, pour une vingtaine de mélanges gazeux, de compositions fort diverses (voir *plus loin*).

3. Ainsi, il semble que, dans l'acte de l'explosion, un certain nombre de molécules gazeuses, parmi celles qui forment la tranche enflammée tout d'abord, soient lancées en avant, avec toute la vitesse correspondant à la température maximum développée par la combinaison chimique : leur choc détermine la propagation de celle-ci dans la tranche voisine, et le mouvement se reproduit de tranche en tranche, avec une vitesse, sinon identique, du moins comparable à celle des molécules elles-mêmes.

La transmission de la force vive, dans ces conditions d'action extrêmement rapide, s'opère peut-être plus aisément entre molé-

cules gazeuses de même nature, en vertu d'une sorte d'unisson, qui coordonne des mouvements similaires, qu'entre les molécules du gaz et la paroi environnante.

Les choses se passent autrement, comme nous le dirons, dans les cas où le système en ignition a le temps de perdre une partie de sa chaleur, communiquée à des gaz étrangers ou à des corps voisins, non susceptibles d'éprouver la même transformation chimique.

§ 2. — Dispositions expérimentales.

1. Le procédé expérimental que nous avons suivi dans cette étude est très simple. Il consiste :

1^o A remplir avec un mélange tonnant, sous une pression donnée, un tube d'une grande longueur (soit 40^m environ, *fig. 9* et *fig. 10*);

2^o A déterminer l'inflammation à l'une des extrémités, à l'aide d'une étincelle électrique (*fig. 11*);

3^o A faire interrompre, au moyen de la flamme même, deux courants électriques, placés en des points du trajet dont l'intervalle est exactement défini par celui de deux colliers à gorge, qui assemblent les portions consécutives du tube (*fig. 13* et *14*).

Les courants sont transmis par des bandes d'étain très étroites (*fig. 12*) collées sur papier et serrées par les colliers à gorge entre deux rondelles de cuir isolantes, percées elles-mêmes dans leur portion centrale, de façon à établir la pleine continuité du canal. Les bandes sont disposées normalement à la direction de la flamme.

Un grain (0^{sr}.010 environ) de fulminate de mercure, qui détone au contact de la flamme, détruit la bande et interrompt le courant.

Le picrate de potasse a été aussi employé pour produire le même effet.

On enflamme le mélange gazeux à l'aide d'une étincelle électrique, soit à l'origine, soit en un point déterminé du tube.

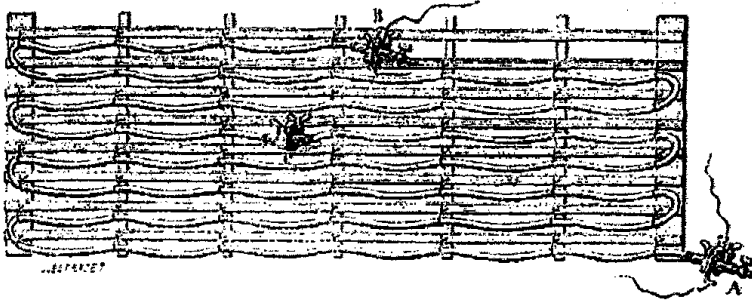
2. Donnons le détail de ces dispositions.

Le tube a été disposé tantôt sur une seule ligne droite, horizontalement, tantôt sur une suite d'alignements parallèles, conformément à la *fig. 9*.

Le tube est représenté fixé sur un cadre de bois vertical. Il est pourvu de deux robinets terminaux A et B, et d'un interrupteur intermédiaire C.

La *fig. 10* représente l'un des robinets terminaux, sans autre disposition.

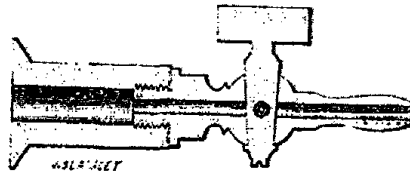
Fig. 9.



Tube avec ses interrupteurs.

La *fig. 11* représente un robinet, avec une pièce latérale renfer-

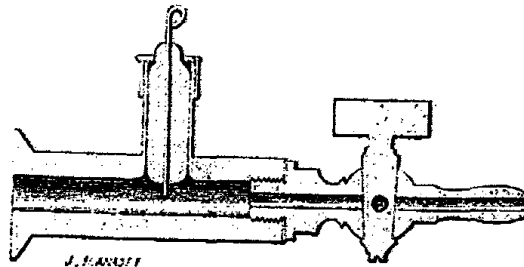
Fig. 10.



Robinet terminal.

mant un fil métallique isolé. On fait jaillir l'étincelle entre le fil et la paroi métallique de l'ajutage.

Fig. 11.



Robinet et appareil d'inflammation électrique.

La *fig. 12* représente la disposition de l'une des bandes destinées à être rompues par l'explosion :

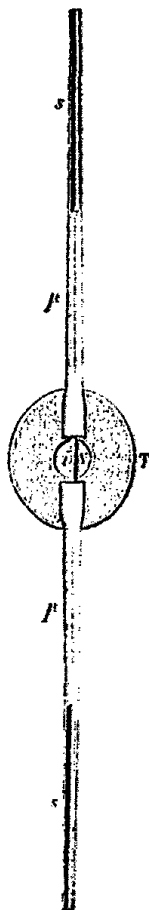
ss est la bande d'étain ;

pp la bande de papier sur laquelle l'étain est collé.

L'étain est à nu dans le canal V du tube T, dont on a représenté ici la section.

Le grain de fulminate est placé en *l*.

Fig. 12.



Bande d'étain.

La *fig. 13* représente la section du collier à gorge, suivant une direction normale à l'axe du tube.

Le collier est figuré en C, C, C, C. Il est formé de quatre pièces demi-circulaires, opposées deux à deux et dont deux seulement sont montrées ici; on les serre l'une contre l'autre et autour du tube T, à l'aide des écrous E, E.

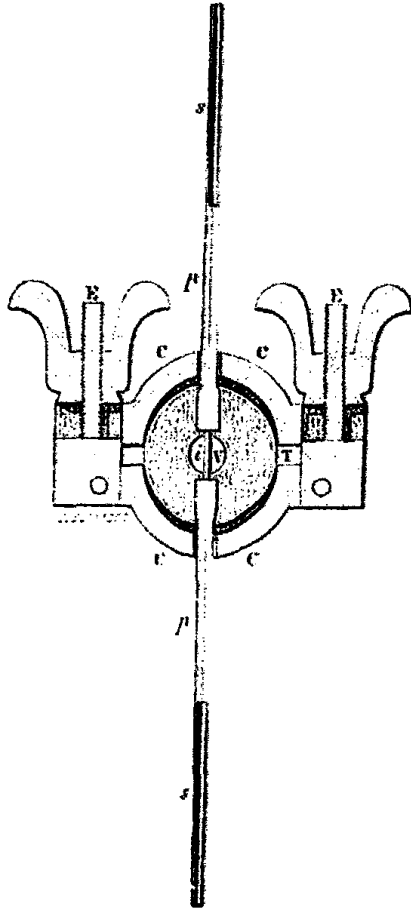
La *fig. 14* représente une section suivant l'axe du tube.

Le tube TTTT figuré ici n'est pas le tube de caoutchouc lui-même;

mais un tube de laiton de même section, sur lequel on ajuste le tube de caoutchouc, soit d'un seul côté, soit des deux côtés à la fois, conformément à la *fig. 9*. Cette disposition est nécessaire pour permettre de serrer le collier à gorge et de fixer les interrupteurs.

On aperçoit en C, C, C, C les quatre parties du collier à gorge,

Fig. 13.



Collier à gorge : section normale à l'axe du tube.

dont les écrous ont été supprimés pour ne pas compliquer la figure.

Le canal VV sert à la circulation du gaz.

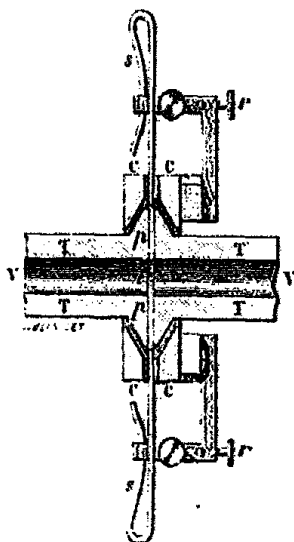
La bande d'étain *ss* est soutenue à l'aide de petits supports métalliques *r, r*, sur lesquels on fixe les fils qui amènent le courant électrique.

Entre les pièces du collier CC, se trouvent les deux rondelles

de cuir isolant, figurées seulement par leur section, mais dont la *fig. 12* donne la projection (sous la lettre T).

Le grain de fulminate est toujours en *i*.

Fig. 14.



Section suivant l'axe du tube.

2. La durée écoulée entre les deux interruptions a été appréciée au moyen du chronographe *Le Boulengé*, instrument employé aujourd'hui par la plupart des Commissions d'épreuve de l'Artillerie des divers États pour mesurer de très petits intervalles de temps : ce que cet instrument réalise avec une précision égale à $\frac{1}{20000}$ de seconde.

Le chronographe (*fig. 15 et 16*) se compose de deux organes fondamentaux :

1° Le *chronomètre T* (*fig. 15*), longue tige cylindrique suspendue verticalement, garnie de tubes enveloppes en zinc E, et maintenue par attraction magnétique à l'extrémité d'un électro-aimant M, par lequel passe le premier courant destiné à être rompu.

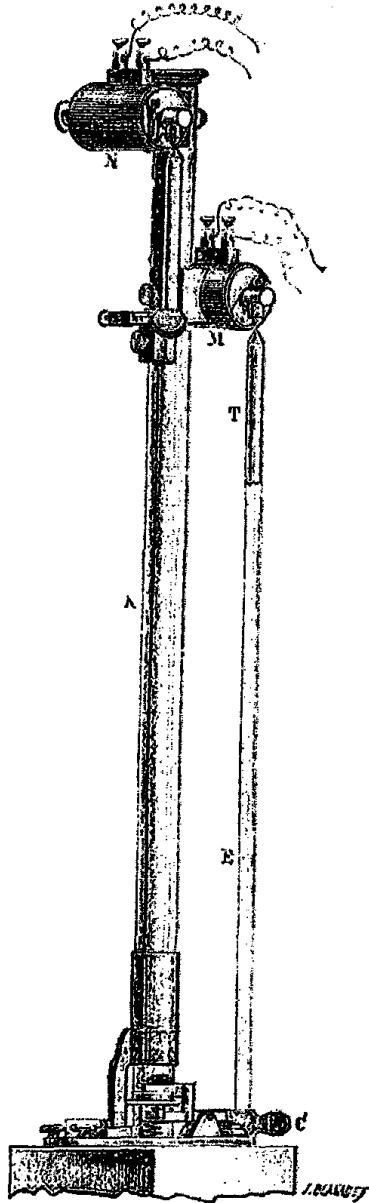
2° L'*enregistreur T* (*fig. 16*), cylindre pareil, maintenu par l'électro-aimant M par lequel passe le second courant, destiné aussi à être interrompu.

Une *détente C* est composée d'un couteau (molette circulaire d'acier fondu et trempé), monté sur un ressort, lequel peut être maintenu ou bandé par la griffe d'un levier.

Le circuit du chronomètre venant à être rompu, celui-ci se dé-

tache et tombe librement suivant la verticale; le deuxième circuit

Fig. 15.

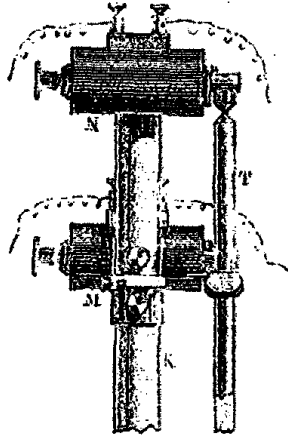


Chronographe: Le Boulengé: chronomètre.

étant ensuite rompu, l'enregistreur tombe à son tour, choque

l'extrémité libre du levier et déclanche la détente : le couteau se projette en avant, frappe le chronomètre en marche et imprime sur son enveloppe un trait, dont la position permet de calculer la vitesse du phénomène. On trouvera le détail du calcul et des correc-

Fig. 16.



Chronographe Le Boulengé : enregistreur.

tions dans le *Traité sur la poudre*, etc., traduit et augmenté par Desortiaux, p. 538 et p. 542; 1878 (chez Dunod).

Nous avons préféré cette méthode aux procédés d'enregistrement mécanique, que nous avons d'abord essayés; parce que ceux-ci sont sujets à des irrégularités, résultant de retards qui ont une grande importance dans des phénomènes aussi rapides.

L'emploi de tubes trop courts pour contenir les gaz a été évité, parce qu'il exagère les erreurs et expose à ces perturbations bien connues, qui se produisent au voisinage du point d'origine des ondes.

On reviendra sur ce point, qui est très intéressant; et l'on montrera en même temps que la variation de pression des gaz se propage précisément avec la même vitesse que l'inflammation des détonateurs.

§ 3. -- Conditions générales des expériences.

1. Nos expériences ont porté :
 - 1° Sur la disposition du tube;
 - 2° Sur sa matière;
 - 3° Sur son caractère ouvert ou fermé;

- 4° Sur sa longueur;
 5° Sur la pression initiale du mélange gazeux;
 6° Sur la composition de ce mélange, que nous avons fait varier, tantôt en y introduisant un gaz inerte, tantôt en modifiant la nature du gaz combustible.

2. *Disposition du tube.* — Nous avons opéré d'abord avec un tube de plomb, rectiligne et horizontal, long de 43^m,45 (1), d'un diamètre égal à 0^m,005.

On le remplit avec un mélange électrolytique d'hydrogène et d'oxygène, sous la pression atmosphérique. Après chaque expérience, on dessèche le tube, en y faisant circuler, pendant plusieurs heures, à l'aide d'une trompe, un courant d'air sec.

Le Tableau suivant indique toutes nos expériences, sans que nous ayons écarté les résultats extrêmes, comme on le fait quelquefois :

	Temps observé en secondes.	Vitesse par seconde.
1.....	0,014633	2901,0
2.....	0,014597	2908,1
3.....	0,013914	3050,9
4.....	0,015047	2821,2
5.....	0,015816	2675,5
6.....	0,014752	2877,6
7.....	0,014782	2874,8
8.....	0,015253	2783,1
Moyenne....	0,014860	2861,1

L'écart moyen d'une expérience s'élève à 79^m; l'écart maximum, à + 190^m et à - 186^m; ce qui répond à des intervalles de temps de $\pm 0^{\text{m}},00095$, soit près de $\frac{1}{1000}$ de seconde au maximum, l'erreur moyenne étant moitié plus petite. Avec le mélange oxyhydrique, la longueur moyenne mesurée sur la tige des chronographes est égale à 0^m,0448; chiffre qui donne une idée plus exacte du degré d'exactitude que comporte ce genre de mesures. Avec le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, cette longueur s'est élevée à 0^m,107.

L'erreur moyenne de nos essais est dix fois aussi considérable que celle que comporte le chronographe; elle résulte, non de l'instrument lui-même, mais des retards inégaux qui se produisent

(1) Toutes les longueurs sont comptées entre les deux interruptions.

dans le procédé d'interruption employé. On sait que de telles erreurs existent dans tous les procédés de ce genre, et que leur grandeur doit être évaluée chaque fois. Elle s'élevait ici à 2,8 centièmes de la quantité mesurée, en moyenne, et à 6,6 dans les cas extrêmes.

Quelques essais faits avec un tube vertical, de moindre longueur à la vérité, ont donné les mêmes vitesses qu'avec le tube horizontal.

La disposition rectiligne du tube, tel qu'il a été employé d'abord, exigeait des espaces libres trop étendus, lesquels ne pouvaient être obtenus qu'en plein air et dans des conditions difficiles à maintenir et à varier pendant des expériences prolongées; c'est pourquoi nous avons cru pouvoir disposer le tube dans le laboratoire même, sur une suite d'alignements parallèles et horizontaux, séparés par des coudes à rayon de courbure notable; le tout était fixé sur un cadre vertical (*voir* la *fig.* 9, p. 138). Dans cette opération, le tube s'allongea de 0^m, 70 et passa à 43^m, 135.

On a répété la détonation dans ces nouvelles conditions: ce qui a fourni, pour la vitesse par seconde,

2860^m, 4, 2712^m, 9, 2791^m, 5; en moyenne: 2788^m, 3.

Ce chiffre est un peu plus faible que le précédent, mais sans sortir des limites d'erreur moyenne.

Nous admettrons donc que la vitesse est la même dans le tube recourbé que dans le tube rectiligne, et nous adopterons la moyenne générale: 2841^m.

3. *Matière du tube.* — La grandeur inattendue de cette vitesse, intermédiaire entre la vitesse du son dans le mélange gazeux tonnant et dans le métal qui constituait le tube, laissait quelque doute dans notre esprit. Était-ce réellement la vitesse de propagation de la détonation que nous mesurions? ou bien le métal ne propagait-il pas quelque mouvement vibratoire particulier, issu de l'explosion même produite à son origine? Qu'une telle propagation pût faire détoner le fulminate, c'est ce qui semble difficile à admettre, en raison de la faiblesse du mouvement ainsi transmis, et plus encore à cause de l'interposition des rondelles de cuir, T, entre le métal et les bandelettes d'étain (*fig.* 12). On peut invoquer aussi l'absence de détonation de certains grains de fulminate légèrement huilés par accident, circonstance qui en ralentissait l'échauffement, sans en modifier d'ailleurs autrement la faculté explosive. Ajoutons encore que, lorsque la flamme s'éteint en route, comme nous l'avons

observé avec le tube de verre capillaire, l'enregistreur le plus éloigné demeure intact.

Cependant nous n'avons eu pleine sécurité que lorsque nous avons réussi à reproduire nos expériences et à obtenir les mêmes vitesses dans un tube de caoutchouc, matière que l'on ne saurait soupçonner de propager le mouvement vibratoire à la façon des métaux. Ce qui a permis d'opérer ainsi, c'est ce fait que la combustion intérieure du mélange gazeux est si rapide qu'elle n'altère pas la matière du tube.

Ce tube de caoutchouc avait une longueur de $40^m,109$, un diamètre intérieur de $0,005$, une épaisseur de plusieurs millimètres, et telle qu'il pût supporter soit le vide, soit une pression intérieure de plusieurs atmosphères, sans déformation sensible. Il a été disposé sur le cadre décrit plus haut, en alignements parallèles (*fig. 9*).

Voici nos résultats :

	Vitesse par seconde.
	2685^m
	2911
	2994
	2672
	2788
Moyenne	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/> 2810

Cette moyenne concorde avec le chiffre 2841 , obtenu avec le tube de plomb, dans les limites d'erreur.

La propagation du phénomène explosif est donc indépendante de la matière du tube, pourvu que le diamètre intérieur demeure identique.

Voici maintenant des expériences faites avec un système de tubes de verre, long en tout de $43^m,34$, mais dont le diamètre intérieur moyen était de $0^m,0015$ seulement. C'étaient des tubes capillaires, longs chacun de 2^m et assemblés au contact, à l'aide de tubes de caoutchouc, le tout disposé sur le même cadre figuré page 138. Les coudes étaient faits avec le même tube en verre.

Nous avons trouvé :

Vitesse par seconde	2403^m et 2279
Moyenne	2341^m

Ce chiffre est un peu plus petit que le précédent; sans doute à

cause de la différence du diamètre; la propagation de l'explosion étant gênée dans un tube capillaire, comme il arrive également pour la propagation du son.

Les expériences faites dans le verre permettent de voir la propagation de la flamme. En opérant dans l'obscurité, on aperçoit toute la longueur du tube s'illuminer au même moment, sans que l'œil puisse percevoir la progression de la flamme.

Il arrive parfois que la flamme refuse de se propager jusqu'au bout; probablement par suite de l'échauffement insuffisant des tranches placées en avant du mélange en ignition. Un des essais a donné lieu à cet égard à des observations caractéristiques. La flamme s'étant arrêtée en route, sans cependant s'éteindre, la vapeur d'eau, condensée en arrière, a produit un appel rétrograde du gaz, et l'on a vu très nettement un retour de la flamme vers son point de départ, retour qui a duré un intervalle de temps très appréciable, une seconde peut-être pour un intervalle de 2^m. Ceci montre bien la différence entre la combustion progressive du mélange gazeux et sa détonation proprement dite.

4. *Diamètre des tubes.* — Pour examiner d'une manière plus approfondie l'influence du diamètre des tubes, nous avons cru nécessaire de faire de nouvelles mesures avec un tube de plomb, d'un diamètre intérieur égal à 15^{mm}, c'est-à-dire triple du précédent, et long de 30^m, 430. Trois expériences ont donné :

2754^m; 2975^m; 3019; en moyenne, 2916^m.

Les expériences faites avec un tube de plomb d'un diamètre égal à 5^{mm} ayant donné 2841^m, on voit que la vitesse est sensiblement indépendante du diamètre des tubes, à partir de 5^{mm}.

Je rappellerai que dans un tube de verre capillaire (diamètre, 1^{mm}, 5), la vitesse a été trouvée égale à 2341^m, c'est-à-dire un peu plus faible.

5. *Fermeture du tube.* — On peut se demander si la vitesse de propagation de la détonation est la même dans un tube ouvert et dans un tube fermé. Ce dernier seul réalise les conditions rigoureuses d'une combustion à volume constant. C'est pourquoi nous avons opéré aussi (toujours avec le tube de caoutchouc), tantôt en laissant ouvert l'orifice le plus éloigné du point d'inflammation, tantôt l'orifice voisin, tantôt les deux à la fois.

Voici trois expériences de ce genre :

	Vitesse par seconde.
L'orifice le plus éloigné étant seul ouvert.	2675 ^m
L'orifice le plus voisin étant seul ouvert...	3052
Les deux orifices ouverts.....	2766
Moyenne.....	2821

La moyenne avec le même tube *complètement fermé* était 2810. Ainsi les vitesses ont été trouvées sensiblement les mêmes dans les quatre cas.

On voit par là que la propagation de la détonation est si rapide, que pendant sa durée les gaz ne sont pas projetés et n'ont pas le temps de s'écouler au dehors d'une manière appréciable, au moins dans des tubes étroits : ce qui s'explique, la détonation marchant plus vite que le son ne le fait dans les mêmes gaz, pris à la température ordinaire. La condensation de la vapeur d'eau, qui se fait en arrière de la flamme, joue également un rôle peu important, parce qu'elle n'a pas le temps de s'effectuer d'une façon appréciable.

6. *Influence des détonateurs.* — Les détonateurs minuscules, employés pour interrompre les courants électriques des enregistreurs, concourent-ils à régler la propagation de l'inflammation ? Pour lever ce doute, il a suffi de mesurer, non plus le temps écoulé entre la destruction de deux interrupteurs à fulminate, situés aux extrémités opposées du tube, mais le temps écoulé entre la rupture du courant inducteur de la bobine, qui produit l'étincelle à l'origine, et l'inflammation de l'interrupteur à fulminate, placé à l'extrémité du tube la plus éloignée.

Les temps ainsi observés, pour une longueur de 40^m,054, ont été

0^s,012556; 0^s,012288; 0^s,012904; en moyenne, 0^s,012583.

Mais ces temps sont entachés des erreurs provenant des retards d'enregistrement, retards inégaux en principe, puisqu'il s'agit de deux signaux d'espèce différente. Nous avons mesuré la différence de ces deux retards, en mesurant le temps écoulé entre le signal de l'étincelle et le signal d'un interrupteur voisin de 0^m,05. Ce temps est négatif, c'est-à-dire que le retard du signal de l'étincelle est

plus grand que celui du signal de l'interrupteur. Trois expériences ont donné :

0^s,001559; 0^s,001968; 0^s,002129; en moyenne, 0,001885.

Cette correction, ajoutée aux expériences précédentes, donne 0^s,014468 : ce qui fait une vitesse de 2770^m par seconde. L'expérience faite avec deux interrupteurs similaires avait donné 2810^m : résultat dont la concordance prouve que la vitesse observée est indépendante des détonateurs.

Cette démonstration résulte d'une façon plus nette encore d'expériences citées plus loin (p. 161), et dans lesquelles nous avons enregistré la propagation même des pressions, en déterminant l'inflammation initiale à l'aide d'une étincelle électrique. La propagation des pressions se fait en effet, à partir de quelques centimètres de l'origine, avec une vitesse de 2700^m environ, valeur concordante avec les précédentes.

7. *Longueur du tube.* — Il s'agit maintenant de savoir si la propagation de l'explosion se fait d'une manière uniforme dans les tubes. C'est en effet ce que vérifient sensiblement les expériences suivantes.

On a trouvé avec le tube de caoutchouc de 0^m,005 de diamètre :

Mélange (H + O).

Distance des interrupteurs.	Vitesse.	
40 ^m , 109.....	2810 ^m	
29,982 (1).....	} 2692 } } 2716 }	moyenne, 2704.

Mélange (CO + O).

Distance des interrupteurs.	Vitesse.			Moyenne.
	~~~~~			
40,059.....	1096 ^m	1068 ^m	1104	1089 ^m
29,982 (1).....	1140	1121	»	1130
20,092 (2).....	1187	1183	»	1185

(1) Un bout de tube long de 13^m, rempli de même mélange, était ajusté à la suite, c'est-à-dire que l'interrupteur était placé sur le trajet de la flamme et non à l'extrémité.

(2) L'interrupteur était placé au milieu de la longueur, sur le trajet de la flamme.

On a trouvé encore avec le tube de verre de 1^{mm}, 5 de diamètre :

*Mélange (H + O).*

Distance des interrupteurs.	Vitesse.
33,340.....	2341 ^m
20,944 (1).....	2433

D'après toutes ces mesures, les écarts entre les vitesses mesurées avec des longueurs inégales ne surpassent pas les limites d'erreur.

8. *Pression.* — Nous avons fait varier la pression, dans le rapport de 1 à 3 à peu près. On a opéré avec le tube de caoutchouc (long de 40^m, 054) et trois mélanges gazeux différents.

*Mélange (H + O).*

Pression (exprimée par la hauteur d'une colonne de mercure.)	Vitesse.
0,560.....	2763 ^m
0,760.....	2800
1,260.....	2776
1,580.....	2744

*Mélange (CO + O).*

Pression.	Vitesse.
0,570.....	1120 ^m
0,760.....	1089
0,834.....	1072
1,560.....	1140 et 1124
Moyenne.....	1132

*Mélange de cyanogène et d'oxygène (C² Az² + O²).*

Pression.	Vitesse.
0,388.....	2171,4 ^m
0,758.....	{ 2224,7 } 2195,3 ^m
0,878.....	
	2052,4

Mêmes conclusions.

(1) L'interrupteur était placé cette fois au bout du tube.



Ainsi, dans les limites de nos essais, la vitesse de propagation de la détonation, soit avec le mélange d'hydrogène et d'oxygène, soit avec le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, est sensiblement indépendante de la pression; de même que la vitesse du son et la vitesse de translation des molécules gazeuses, qui sont des phénomènes analogues.

#### § 4. — Vitesse spécifique de l'onde explosive.

1. Nous avons établi que l'onde explosive se propage uniformément et que sa vitesse est indépendante de la pression, ainsi que de la matière et du diamètre des tubes, au-dessus d'une certaine limite.

Cette vitesse constitue dès lors, pour chaque mélange inflammable, une véritable constante spécifique, dont la connaissance offre un grand intérêt, au point de vue de la théorie des mouvements des gaz, comme à celui des applications à l'emploi des matières explosives. C'est pourquoi il nous a paru utile d'en approfondir l'étude, en opérant sur un grand nombre de mélanges de composition fort diverse.

2. Chaque expérience a été répétée deux et trois fois; elle a été exécutée d'ordinaire dans le tube de caoutchouc, long de 40^m, d'un diamètre intérieur de 0^m,005 et d'une grande épaisseur, précédemment décrit (p. 146). Les résultats obtenus sont distribués dans cinq Tableaux, comprenant les cas les plus remarquables.

Dans ces Tableaux, la première colonne indique la composition du mélange initial;

La deuxième, la densité des produits de la combustion,  $\rho$ , rapportée à celle de l'air prise comme unité;

La troisième, le nombre,  $N$ , de volumes moléculaires des éléments (supposés gazeux) entrés en réaction, le volume étant

$$N[22^{\text{lit}}, 32 \times \frac{H}{760} \times (1 + \alpha t)];$$

la quatrième colonne donne la chaleur,  $Q$ , dégagée par la réaction, l'eau étant supposée gazeuse (1);

La cinquième, la racine carrée de cette quantité,  $\sqrt{Q}$ ;

La sixième contient les quotients  $\frac{Q}{N \times 6,8}$  (6,8 étant la constante

---

(1) Cette quantité a été mesurée au voisinage de zéro; mais elle serait à peine modifiée vers le zéro absolu, dans les cas examinés ici; surtout si la chaleur spécifique du composé était réputée la somme de celles de ses éléments.

des chaleurs spécifiques des éléments à pression constante) : c'est la température théorique,  $T$ , de la réaction;

La septième, les valeurs théoriques,  $0$ , de la vitesse moyenne de translation par seconde des molécules gazeuses constitutives des produits de la combustion, vitesse calculée pour la température  $T$  d'après la formule de Clausius (voir p. 136)

$$29,354 \sqrt{\frac{T}{?}}$$

C'est là une vitesse que nous nous proposons de comparer avec la vitesse expérimentale de l'onde explosive,  $U$ , laquelle est inscrite dans la huitième colonne.

3. La température  $T$  est ici calculée d'après les chaleurs spécifiques des éléments à pression constante. Les résultats ainsi obtenus s'accordent, en général, avec les observations (colonnes 7^e et 8^e); ils s'accordent, dis-je, beaucoup mieux que si l'on faisait le calcul d'après les chaleurs spécifiques à volume constant, qui sembleraient plus plausibles à première vue.

On peut se rendre compte de l'intervention des chaleurs spécifiques à pression constante, si l'on admet que la combustion, en se propageant de tranche en tranche, est précédée par la compression préalable de la tranche gazeuse qu'elle va transformer. La combustion a lieu dès lors sous pression constante, dans toute l'étendue du tube. On pourrait croire que la température  $T$  devrait être accrue de toute l'élévation de température produite par cette compression préalable. Mais, dans cette manière de voir, la combustion de chaque tranche produit, en même temps que de la chaleur, le travail nécessaire pour comprimer la tranche suivante; c'est-à-dire qu'elle perd de ce chef précisément autant de chaleur qu'elle en a gagné par sa propre compression. Tout se passe en définitive, au point de vue de l'élévation de température, comme si l'on avait opéré sous pression constante. La concordance des chiffres calculés et des nombres observés vient à l'appui de cette analyse des phénomènes (1).

(1) On suppose ici que la chaleur spécifique d'un gaz composé à pression constante est la somme de celle de ses éléments : ce qui n'est vrai, en principe, que pour la chaleur spécifique à volume constant; ou bien encore, dans le cas des gaz composés formés sans condensation, pour les deux chaleurs spécifiques. Mais l'erreur en moins qui en résulte, dans le cas de la chaleur spécifique à pression con-

En réalité, je le répète, la notion physique de la température  $T$  n'entre pas dans cette évaluation de vitesse, et le calcul exprime uniquement ceci : que la force vive de translation des molécules du système gazeux, produit par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive de translation du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro.

4. Présentons maintenant la série de nos Tableaux.

TABLEAU I. — Un seul gaz combustible associé à l'oxygène.

NATURE du mélange.	DENSITÉ des produits p.	NOMBRE de volumes molé- culaires des éléments N.	CHALEUR de com- bustion (eau gazeuse) Q.	$\sqrt{Q}$ .	$N \times 6,8 = T$ .	VITESSE théorique G.	VITESSE TROUVÉE par expérience U (par seconds).
Hydrogène $H^2 + O^2$ .	0,612	1,5	59000 ^{cal}	243	5780 ^o	2831 ^m	2810 (p. 146)
Oxyde de carbone $C^2O^2 + O^2$ .	1,529	1,5	68200	261	6700	1941	1089 (p. 149)
Acétylène $C^2H^2 + O^2$ , ou $(CH)^2 + O^2$ .	1,227	4,5	308100	555	10070	2660	2525 2110 } 2482,5
Éthylène $C^2H^4 + O^2$ , ou $(CH^2)^2 + O^2$ .	1,075	6,0	321400	567	7880	2517	2186,6 2232,4 } 2209,5
Méthyle $C^2H^4 + O^2$ , ou $(CH^2)^2 + O^2$ .	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2381,9 2345,4 } 2363
Formène $C^2H^2 + O^2$ , ou $(CH)^2 + O^2$ .	0,921	4,5	193500	440	6320	2427	2313,2 2260,0 } 2287
Cyanogène $C^2Az^2 + O^2$ , ou $(CAz)^2 + O^2$ .	1,343	4	262500	512	5650	2430	2195 (p. 150)

stante des gaz formés avec condensation, tend à être compensée par cette circonstance que la chaleur spécifique de ces gaz croît avec la température : c'est ce que vérifie en effet l'étude des chaleurs spécifiques de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, etc. (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 440). L'hypothèse faite peut donc être admise dans une première approximation.

D'après les nombres de ce Tableau, la vitesse théorique est très voisine de la vitesse trouvée pour l'hydrogène.

Pour les carbures d'hydrogène et pour le cyanogène, cette vitesse théorique est un peu trop forte, les écarts étant compris entre 5 et 12 centièmes; c'est-à-dire que la formule conserve une valeur approchée.

Pour l'oxyde de carbone, l'écart est bien plus grand et surpasse 50 centièmes, c'est-à-dire que la formule n'est pas applicable à ce gaz (*voir* p. 160).

On remarquera qu'elle demeure approchée, même pour les gaz formés avec absorption de chaleur et qui donnent lieu, dès lors, aux températures de combustion les plus élevées, tels que le cyanogène et l'acétylène.

Elle l'est aussi, pour des rapports de volumes très divers entre les gaz combustibles et l'oxygène, tels que 2 : 5, 6, 7, 8 dans la série des hydrocarbures; et 2 : 1 pour l'hydrogène.

Enfin elle l'est encore, pour des rapports de condensation très inégaux dans la combinaison, tels qu'une condensation du tiers (hydrogène), du septième (acétylène); ou bien l'absence de toute condensation (éthylène, formène, cyanogène); ou même une dilatation (méthyle). Dans le calcul de ces volumes, on suppose l'eau gazeuse avec les hydrocarbures, condition qui n'intervient pas pour l'oxyde de carbone et pour le cyanogène.

Il paraît dès lors établi que la formule proposée représente approximativement la vitesse de l'onde explosive pour les gaz hydrocarbonés.

3. On peut étendre cette conclusion aux mélanges de ces gaz avec l'hydrogène et même avec l'oxyde de carbone, comme on va le montrer, l'hydrogène communiquant à ces derniers mélanges une loi de détonation analogue à la sienne.

TABLEAU II. — Deux gaz combustibles associés à l'oxygène.

NATURE DU MÉLANGE.	p.	X.	Q.	$\sqrt{Q}$ .	$\frac{Q}{N \times 6,8} = T$	VITESSE théorique U.	VITESSE trouvée par expérience U.
Oxyde de carbone et hydrogène $C^2O^2 + H^2 + O^4$ .	1,075	3	137200 ^{cal}	37	6130 ^o	2236 ^m	2008 ^m
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{12}$	0,985	7,5	313500	560	6150	2341	$\left. \begin{matrix} 2096 \\ 2245 \end{matrix} \right\} 2170$
Éthylène et hydrogène $C^2H^4 + H^2 + O^{12}$ .	0,985	7,5	380500	617	7460	2551	$\left. \begin{matrix} 2411,5 \\ 2422 \end{matrix} \right\} 2417$
$C^2H^4 + 2H^2 + O^{16}$ .	0,974	9	539500	663	7180	2588	$\left. \begin{matrix} 2671 \\ 2487,5 \end{matrix} \right\} 2579$
Méthyle et hydrogène $C^2H^6 + H^2 + O^{16}$ .	0,974	9	485500	617	6850	2522	$\left. \begin{matrix} 2181 \\ 2327 \\ 2339 \end{matrix} \right\} 2250^{(*)}$

(*) Préparations différentes.

6. Faisons maintenant varier la nature du corps comburant, c'est-à-dire remplaçons l'oxygène par les oxydes de l'azote. Le protoxyde d'azote seul a fourni des résultats.

TABLEAU III. — Un gaz combustible associé à un gaz comburant composé.

NATURE DU MÉLANGE.	p.	X.	Q.	$\sqrt{Q}$ .	T.	U.	VITESSE TROUVÉE U.
1 ^o Protoxyde d'azote et hydrogène $Az^2O^2 + H^2$ .	0,796	2,5	79000 ^{cal}	281	4680 ^o	2250 ^m	$\left. \begin{matrix} 2251 \\ 2314 \end{matrix} \right\} 2281^m$
Oxyde de carbone $Az^2O^2 + C^2O^2$ .	1,250	2,5	88800	298	5220	1897	$\left. \begin{matrix} 1102,5 \\ 1110,6 \end{matrix} \right\} 1106,5$
Cyanogène $4Az^2O^2 + C^2Az^2$ .	1,131	8	345000	587	6340	2198	2037,5
2 ^o Bioxyde d'azote et cyanogène $4AzO^2 + C^2Az^2$ .	1,194	8	349000	591	8550	2485	La détonation ne se propage pas dans le tube.

Avec le protoxyde d'azote, la vitesse trouvée est voisine du chiffre théorique pour les mélanges renfermant de l'hydrogène ou du cyanogène. Pour l'oxyde de carbone, on retrouve la même anomalie qu'avec l'oxygène.

7. Un des cas les plus intéressants et les plus décisifs pour la théorie est celui des mélanges isomères, c'est-à-dire tels que la composition du système final soit la même. En effet, on élimine par là l'influence de la nature individuelle des gaz combustibles et même celle des gaz comburants.

TABLEAU IV. — Mélanges isomères.

NATURE du mélange.	p.	N.	Q.	$\sqrt{Q}$ .	$\frac{Q}{N \times 6,8} = T$	b.	VITESSE TROUVÉE U.
<b>1^{er} groupe. — Gaz combustibles hydrocarbonés et oxygène pur.</b>							
<b>1^{er} Formène et mélanges isomères.</b>							
$2(C^2H^2 + O^2)$ ...	0,924	9	387000 ^{cal}	622	6320 ^o	2427 ^m	2287 ^m
$C^2H^2 + H^2 + O^2$ ...	0,924	9	418300	647	6830	2522	2250
$C^2H^2 + 2H^2 + O^2$ ...	0,924	9	439400	663	7180	2588	2279
<b>2^e Méthyle et mélanges isomères.</b>							
$C^2H^2 + O^2$ .....	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2363
$C^2H^2 + H^2 + O^2$ ...	0,985	7,5	389400	617	7460	2551	2417
<b>2^e groupe. — Gaz carbonés, comparés aux mélanges oxycarbonés.</b>							
<b>3^e Éthylène et mélange isomère.</b>							
$C^2H^2 + O^2$ .....	1,075	6	321400	567	7880	2517	2219,5
$2(C^2O^2 + H^2 + O^2)$ .	1,075	6	354400	594	6230	2236	2098
<b>4^e Méthyle et mélange isomère.</b>							
$C^2H^2 + O^2$ .....	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2363
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^2$ .	0,985	7,5	313400	560	6150	2321	2170
<b>5^e Cyanogène mêlé d'azote et mélange isomère.</b>							
$C^2Az^2 + Az^2 + O^2$ ..	1,250	5	263500	512	7710	2334	$\sqrt{2116,0}$ / $\sqrt{2043,6}$
$2(C^2O^2 + Az^2 + O^2)$ .	1,250	5	136400	370	4010	1661	$\sqrt{1971,3}$ / $\sqrt{1000?}$ (*)
<b>3^e groupe. — Gaz comburants composés, comparés aux mélanges formés par l'oxygène pur.</b>							
<b>6^e Hydrogène.</b>							
$(H^2 + Az^2O^2)$ .....	0,796	2,5	79600	281	4680	2250	2284
$(H^2 + Az^2 + O^2)$ ...	0,796	2,5	59100	243	3470	1935	2121
<b>7^e Oxyde de carbone.</b>							
$(C^2O^2 + Az^2O^2)$ ....	1,250	2,5	88800	298	5220	1807	1106,5
$(C^2O^2 + Az^2 + O^2)$ .	1,250	2,5	68300	261	4010	1661	1000? (*)

(*) La détermination ne se propage pas d'ordinaire. Cependant nous avons retrouvé dans nos notes ce chiffre, sans autre détail.

Ces mélanges satisfont à la loi d'une manière approchée, sauf pour l'oxyde de carbone. Les mélanges isomères ont des vitesses généralement voisines. Ils permettent d'apprécier avec plus de précision l'influence de la chaleur dégagée  $Q$ , en faisant disparaître l'influence de la densité, celle de la chaleur spécifique des produits et même celle de la composition individuelle, qui sont les mêmes. Il suffit, dès lors, de diviser les vitesses trouvées par  $\sqrt{Q}$  pour établir la comparaison.

On obtient ainsi :

Premier système.....	3,68	3,48	3,69
Deuxième système.....	3,95	3,92	
Troisième système.....	3,91	3,98	
Quatrième système.....	3,93	3,88	
Cinquième système.....	3,99	3,70	
Sixième système.....	8,13	8,73	
Septième système.....	3,67	3,83	

On voit que la coïncidence est en général plus marquée encore; à l'exception du cinquième système, dans lequel on compare l'oxyde de carbone, qui ne satisfait pas à la relation générale, avec le cyanogène.

8. Examinons maintenant l'influence des gaz inertes, lesquels ne participent pas à la réaction chimique.



TABLEAU V. — Gaz combustibles, oxygène et gaz inertes.

NATURE DE MÉLANGE.	$\rho$ .	N.	O.	$\sqrt{O}$ .	T.	$\theta$ .	VITESSE TROUVÉE U.
<i>Hydrogène et azote.</i>							
$H^2 + O^2$ .....	0,622	1,5	59000	243	5780	2831	2810
$H^2 + Az^2 + O^2$ .....	0,796	2,5	59000	243	3470	1935	2121
0,30H + 0,70 Air.....	0,846	3,33	59000	243	2610	1820	1439
0,267H + 0,733 Air.....	0,868	3,8	59000	243	2287	1565	1201
0,233H + 0,768 Air.....	0,885	4,27	59000	243	2041	1409	1205
0,217H + 0,783 Air.....	0,895	4,56	59000	243	1905	1389	La détonation ne se propage pas.
<i>Oxyde de carbone et azote.</i>							
$C^2O^2 + O^2$ .....	1,539	1,5	68200	261	6700	1941	1089
$C^2O^2 + Az^2 + O^2$ .....	1,250	2,5	68200	261	4010	1661	1000? (douteux)
0,30CO + 0,70 Air.....	1,165	4,33	68200	261	2260	1236	La détonation ne se propage pas.
<i>Formène et azote.</i>							
$C^2H^4 + O^2$ .....	0,923	4,6	193500	440	6310	2427	2287
$C^2H^4 + 2Az^2 + O^2$ .....	0,949	6,5	193500	440	4378	2002	1858
$C^2H^4 + 4Az^2 + O^2$ .....	0,951	8,5	193500	440	3347	1744	1151
$C^2H^4 + 7,52Az^2 + O^2$ (Formène + Air).....	0,958	11	193500	440	2371	1450	La détonation ne se propage pas.
<i>Cyanogène et azote.</i>							
$C^2Az^2 + O^2$ .....	1,343	4	262500	512	9550	2490	2195
$C^2Az^2 + Az^2 + O^2$ .....	1,250	5	262500	512	7720	2334	2044
$C^2Az^2 + 2Az^2 + O^2$ .....	1,194	6	262500	512	6340	2152	1234,7 1172,7
$C^2Az^2 + 4Az^2 + O^2$ .....	1,127	8	262500	512	4825	1970	La détonation ne se propage pas.

(1) Nous n'avons pas réussi à propager la détonation dans les mélanges plus riches en azote. Le mélange  $C^2O^2 + Az^2 + O^2$  lui-même est douteux. Voir la Note du tableau IV.

Mêmes relations générales : sauf pour les mélanges qui touchent à la limite à laquelle la détonation cesse de se propager, tels que le mélange du cyanogène avec deux fois son volume d'azote, le mélange du formène avec quatre fois son volume d'azote, l'oxyde de carbone, etc. Avec l'hydrogène et un excès d'azote, il y a aussi un ralentissement très marqué.

9. En somme, la vitesse de translation des molécules gazeuses, conservant la totalité de la force vive qui répond à la chaleur dégagée par la réaction, peut être regardée comme une limite représentant la vitesse maximum de propagation de l'onde explosive.

Mais cette vitesse est diminuée par le contact des gaz et autres corps étrangers; elle l'est également lorsque la masse enflammée au début est trop petite et trop rapidement refroidie par rayonnement; elle l'est encore lorsque la vitesse élémentaire de la réaction chimique (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 14) est trop faible, comme il paraît arriver avec l'oxyde de carbone. Dans ces conditions, il y a ralentissement de l'onde, et celle-ci peut même cesser de se produire; la combustion se propageant alors de proche en proche suivant une loi beaucoup plus lente. Nous allons revenir sur ce point de vue.

§ 5. — Sur la période d'état variable qui précède le régime de détonation et sur les conditions d'établissement de l'onde explosive.

1. Nous nous proposons d'étudier maintenant les conditions d'établissement de l'onde explosive et la période d'état variable qui précède cet établissement, période analogue à celle qui précède l'établissement de l'onde sonore. Cette étude rend compte des nombres inégaux, et différant parfois dans le rapport de 1 à 2000, observés par les divers savants qui ont étudié la vitesse de propagation de l'inflammation.

2. Le procédé suivant nous a permis de mesurer avec précision la variation des vitesses pendant des temps très courts, tels que  $\frac{3}{10000}$  de seconde.

On enregistre sur un cylindre tournant (*fig. 17*) [ $15^m$  par seconde]:

1° L'étincelle qui détermine l'inflammation initiale à l'entrée du tube; la trace de cette étincelle est représentée en  $\epsilon$  sur la *fig. 18*;

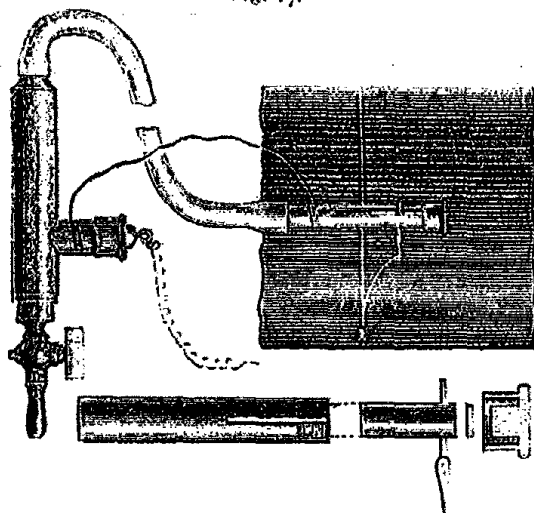
2° Le déplacement d'un piston très léger, placé à l'autre extrémité du tube, dans lequel il se meut librement. Ce piston est représenté dans la *fig. 17*, en projection sur le cylindre tournant. On en a figuré au-dessous les détails: c'est-à-dire le tube, le piston garni de sa plume, destinée à en tracer la marche sur le cylindre, enfin l'obturateur terminal du tube du piston.

On inscrit ainsi le temps écoulé entre les deux phénomènes et la loi complète du déplacement du piston (*fig. 18*).

On évite ainsi les retards qui peuvent résulter, soit de l'emploi d'un manomètre métallique, soit de la propagation des phénomènes jusqu'à une capacité auxiliaire. Les chiffres sont chacun la moyenne de deux à cinq expériences, faites sur le gaz tonnant (II + O), dans un tube de caoutchouc de  $5^m$  de diamètre.

Études d'abord les vitesses, puis les pressions correspondantes, enfin les limites de détonation.

Fig. 17.

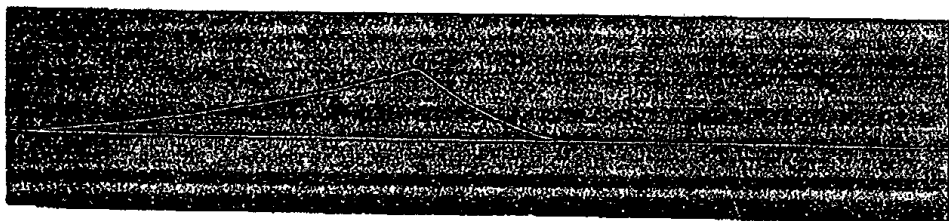


Enregistrement des vitesses variables.

3. Vitesses (par seconde) :

Distance du point d'inflammation au piston. ^m	Durées observées. ^s	Vitesses moyennes	
		depuis l'origine. ^m	dans chaque intervalle.
0,020 . . . . .	0,000275	72,72	72,7
0,050 . . . . .	0,000343	146,2	448,0
0,500 . . . . .	0,000541	924,4	2261
5,250 . . . . .	0,002108	2491,0	3031
20,190 . . . . .	0,007620	2649,0	2710
40,430 . . . . .	0,015100	2679,0	2706

Fig. 18.



Tracé des expériences relatives à l'état variable.

On voit par là que la vitesse croît rapidement depuis l'origine jus-

qu'au cinquième centimètre, à partir duquel les nombres obtenus peuvent être regardés comme à peu près constants, au moins dans la limite des erreurs d'expérience; lesquelles ont une valeur relative très notable au début, pour de si petits intervalles.

L'établissement d'un régime régulier ne se fait bien que si les étincelles qui enflamment le mélange sont assez puissantes. Avec des étincelles très faibles, la période d'état variable peut se prolonger beaucoup plus : sur un parcours de 10^m, nous avons ainsi obtenu des vitesses moyennes de 2126^m et même de 661^m.

Des phénomènes analogues s'observent avec les autres mélanges explosifs. Le gaz tonnant mêlé d'azote, par exemple : H + O + 2Az, a donné une vitesse de 41^m,9 par seconde, dans les deux premiers centimètres;

De 1068^m dans les 5^m,25 consécutifs,

Et de 1163^m dans les 10^m consécutifs.

L'influence de l'inflammation initiale est ici plus marquée encore, la vitesse étant tombée par accident à 445^m et 435^m, sans changement apparent dans la puissance de l'étincelle initiale : la nature de son produit indiquait d'ailleurs, dans ce cas, un mode de combustion différent.

Ces écarts ne s'observent pas, en général (1), avec le procédé d'enregistrement fondé sur l'emploi des interrupteurs à fulminate: ce qui tend à prouver que le fulminate, par les pressions subites qu'il développe, aide la colonne gazeuse à prendre de suite le régime de détonation; régime qu'elle atteint plus tard et moins régulièrement par l'inflammation ordinaire.

4. *Pressions.* — Elles se déduisent du tracé du piston.

Pour le gaz tonnant, H + O, le piston placé à 0^m,03 du point d'inflammation est chassé au départ par une pression de 500^{sr} à 600^{sr} par centimètre carré; mais cette pression s'abaisse très vite, jusqu'à devenir nulle et même négative (à cause de la condensation de la vapeur d'eau) au bout de  $\frac{1}{2000}$  de seconde.

A 0^m,50 de l'origine, on a trouvé une pression de 1^{kr},2.

A 5^m,250 du point d'inflammation, le premier déplacement du piston s'est fait sous une pression de 5^{kr} environ, par centimètre

---

(1) Notons cependant ici une expérience dans laquelle le mélange H + O + Az a donné, par exception, une vitesse de 1564^m,5, au lieu du chiffre normal 2121^m; probablement à cause de la faiblesse exceptionnelle de l'amorce.

carré; et cette pression, au bout de  $\frac{1}{1600}$  de seconde, était encore supérieure à 3^{es}.

Or, à ce moment, l'inflammation a progressé de 2^m,70 dans un tube semblable, d'après les vitesses signalées plus haut.

On voit donc que, dans cette région du tube, une colonne gazeuse considérable, formée de vapeur d'eau, subsiste à une pression élevée; tandis qu'à l'origine la pression produite dans une tranche, par la combustion du mélange, est presque instantanément annulée par la condensation des tranches antérieures.

L'accroissement de la pression répond d'ailleurs à l'accroissement de la vitesse: nous avons trouvé que la pression maxima développée par le mélange H + O, brûlant en vase clos, est voisine de 7^{es}; cas dans lequel l'influence du refroidissement par les parois est négligeable.

Dans les cas anormaux où la vitesse de propagation s'abaisse au-dessous de 2000^m, la pression tombe en même temps: ce qui montre bien la corrélation des deux ordres de phénomènes.

5. *Limites de détonation.* — Nous voulons parler des limites de composition, au-dessous desquelles l'onde explosive cesse de se propager. Ces limites sont fort différentes des limites de combustibilité et beaucoup plus élevées; elles varient suivant le mode d'inflammation et la nature de l'impulsion initiale. Dans les conditions générales de nos expériences, c'est-à-dire avec un long tube de caoutchouc, d'un diamètre égal à 0^m,05, l'inflammation initiale étant produite par de fortes étincelles et la vitesse de la propagation constatée à l'aide d'interrupteurs à fulminate de mercure, nous avons trouvé :

Hydrogène . . .	}	0,233H + 0,767 air . . .	Propagation de l'onde, vitesse de 1205 ^m .
		0,217H + 0,783 air . . .	Pas de propagation.
Oxyde de carbone. . .	}	C ² O ² + O ² . . . . .	Propagation de l'onde, vitesse de 1089 ^m .
		2C ² O ² + Az ² + O ² . . . .	Le premier interrupteur brûle seul; pas de propagation.
		2C ² O ² + Az ² + O ¹ . . . .	De même.
		C ² O ² + Az ² + O ² . . . .	Les essais ont été presque tous négatifs.
Formène . . . . .	}	C ² H ² + 4Az ² + O ² . . .	Propagation de l'onde, vitesse de 1151 ^m .
		C ² H ² + 7,5Az ² + O ² . . .	Pas de propagation.

Cyanogène...	}	$C^3 Az^2 + 2 Az^2 + O^8 \dots$	Propagation de l'onde, vitesse de 1203 ^m .
		$C^3 Az^2 + 4 Az^2 + O^8 \dots$	Pas de propagation.
Combustants autres que l'oxygène.	}	$C^3 Az^2 + 4 Az O^2 \dots \dots$	Pas de propagation.
		$C^3 Az^2 + 4 Az^2 O^2 \dots \dots$	Tantôt il a y propagat. (2035 ^m ), tantôt elle n'a pas lieu.

Ces limites seraient probablement reculées, si l'on opérait sous pression, ou si l'on provoquait la détonation à l'aide d'une forte dose de fulminate; de même que la limite de combustibilité change avec l'énergie de l'étincelle électrique (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 342, 347 et 73).

Il est possible qu'une circonstance analogue ait concouru à donner à certaines explosions de grisou une vitesse de propagation et une violence exceptionnelles.

Lorsque l'onde ne se propage pas, la combustion peut encore avoir lieu, comme le prouve la destruction du premier interrupteur; mais elle ne va pas jusqu'au bout du tube. Parfois même la flamme rétrograde avec le mélange oxyhydrique; phénomène qui se produit surtout dans des tubes très étroits. Ceci montre bien que la limite de détonation est distincte de la limite de combustion.

Ainsi, d'après les chiffres ci-dessus, la limite de détonation pour l'oxyde de carbone existerait au delà des mélanges renfermant moins de 40 centièmes et même moins de 60 centièmes d'oxyde de carbone; tandis que la limite de combustion ordinaire est située vers 20 centièmes.

La limite de détonation des mélanges oxyhydriques est située vers 22 centièmes d'hydrogène; tandis que la limite de combustion ordinaire pour les mélanges d'hydrogène et d'oxygène se produit vers 6 centièmes d'hydrogène.

Lorsqu'on approche de la limite de détonation, la vitesse de l'onde tombe notablement au-dessous de la vitesse théorique (*voir plus haut*).

Enfin les mélanges de cyanogène et de bioxyde d'azote, tels que  $C^3 Az^2 + 4 Az O^2$ , donnent lieu à des remarques intéressantes. Ce mélange, contenu dans un eudiomètre, détone violemment par une forte étincelle. Enflammé avec une allumette, il brûle progressivement. Au contraire, nous n'avons pas réussi à y propager dans nos tubes l'onde explosive. On retrouve ici cette même résistance à la combustion, caractéristique des mélanges formés par le bi-

oxyde d'azote (p. 102), résistance qui disparaît seulement pour les mélanges susceptibles de développer une température excessive.

En somme, et dans les conditions définies plus haut, nous n'avons réussi à observer aucune vitesse de propagation de l'onde inférieure à 1000^m par seconde.

De plus, la propagation de l'onde a cessé, toutes les fois que la température théorique, T, des mélanges formés par l'oxygène libre est tombée au-dessous de 2000° (hydrogène ou cyanogène associé à l'azote) ou de 1700° (oxyde de carbone ou formène associé à l'azote); chiffres qui répondent à une limite inférieure de la force vive des molécules.

Enfin la propagation de l'onde a cessé, toutes les fois que le volume des produits de la combustion s'est trouvé moindre que le quart (hydrogène et azote), ou même le tiers (formène ou cyanogène associé à l'azote) du volume total du mélange final.

6. D'après l'ensemble de ces observations, la propagation de l'onde explosive est un phénomène tout à fait distinct de la combustion ordinaire. Elle a lieu seulement lorsque la tranche enflammée exerce la pression la plus grande possible sur la tranche voisine; c'est-à-dire, lorsque les molécules gazeuses enflammées possèdent la vitesse et, par conséquent, la force vive de translation maximum: ce qui n'est autre chose que la traduction mécanique de ce fait qu'elles conservent la presque totalité de la chaleur développée par la réaction chimique. C'est ce que prouve la concordance approchée des calculs fondés sur l'évaluation théorique de la force vive de translation avec les nombres expérimentaux trouvés pour la vitesse de l'onde explosive. C'est ce que montre également l'accroissement corrélatif des pressions et des vitesses, au voisinage du point enflammé.

7. La première concordance montre, en outre, que la dissociation joue peu de rôle dans ces phénomènes: peut-être parce qu'elle est restreinte par la haute pression développée sur le trajet de l'onde et par sa courte durée. S'il en était autrement, la force vive et, par conséquent, la vitesse tomberaient bien au-dessous du chiffre calculé.

L'influence de la dissociation semble également écartée par ce fait d'observation que la vitesse de l'onde est indépendante de la pression initiale (à moins d'admettre que la dissociation est indépendante de la pression).

8. Observons enfin que c'est le mouvement ondulatoire qui se propage, et non la masse gazeuse qui se transporte avec de si grandes vitesses. En effet, la vitesse de l'onde est la même, comme nous l'avons établi, dans un tube ouvert aux deux bouts, fermé à un bout et ouvert à l'autre, ou même fermé aux deux bouts.

Ceci résulte encore des expériences sur le mélange oxyhydrique, dans lesquelles nous avons trouvé la même vitesse : soit pour la propagation de la flamme (attestée par la destruction des interrupteurs solides à fulminate); soit pour la propagation de la pression (d'après le piston). Les tracés montrent également que la pression atteint de suite son maximum, au contact de la tranche enflammée avec la tranche placée immédiatement devant elle.

9. Plusieurs conditions concourent à ces effets.

Il faut d'abord que la masse enflammée au début ne soit pas trop petite, afin que le rayonnement et la conductibilité n'enlèvent pas à cette masse dans un temps donné une dose de chaleur, c'est-à-dire de force vive, supérieure à celle qui est indispensable pour la propagation de l'onde. En effet, si le rayon de la sphère enflammée est égal à l'épaisseur de la couche rayonnante, la déperdition de la chaleur est proportionnellement plus grande que si la couche rayonnante occupe seulement une fraction du rayon.

Il y a plus : lorsque le nombre des molécules qui entourent le premier point enflammé est trop petit, elles peuvent ne pas contenir le comburant et le combustible dans le rapport exact qui répond à la composition moyenne du mélange : ce qui abaisse la température de cette région et, par suite, la force vive des molécules.

Une autre circonstance non moins capitale, c'est que la vitesse élémentaire des réactions chimiques, à la température de la combustion, soit assez grande pour que la chaleur dégagée dans un temps donné maintienne le système au degré convenable : condition d'autant plus importante que la vitesse élémentaire des réactions croît rapidement avec la température. On peut même concevoir que l'onde explosive se propage seulement si sa vitesse théorique (vitesse de translation des molécules) est inférieure ou tout au plus égale à la vitesse élémentaire de la réaction.

10. Ainsi il existe un état limite qui répond à la propagation de l'onde explosive : c'est le *régime de détonation*.

Mais il est facile de concevoir une limite toute différente, pour laquelle tende à se réduire à zéro l'excès de pression de la tranche



enflammée sur la tranche voisine, et par suite l'excès de la vitesse de translation des molécules, c'est-à-dire l'excès de leur force vive; ou, ce qui est la même chose, l'excès de la chaleur qu'elles renferment. Dans un tel système, la chaleur sera perdue presque en totalité par rayonnement, conductibilité, contact des corps environnants et des gaz inertes, etc.; à l'exception de la très petite quantité indispensable pour porter les parties voisines à la température de combustion : c'est là le *régime de combustion ordinaire*, régime auquel se rapportent les mesures de Bunsen, de M. Schläsing et de MM. Mallard et Le Châtelier.

On conçoit d'ailleurs l'existence des vitesses intermédiaires entre ces deux limites; mais elles ne constituent aucun régime régulier. En effet, le passage d'un régime à l'autre est accompagné, comme il arrive en général dans les transitions de cette espèce, par des mouvements violents, des déplacements de matière étendus et irréguliers, pendant lesquels la propagation de la combustion s'opère en vertu d'un mouvement vibratoire d'amplitude croissante et avec une vitesse de plus en plus considérable (*). C'est ainsi que le régime de combustion, développé dans des conditions de pression incessamment augmentée, finit par passer au régime de détonation.

Ces deux régimes, et les conditions générales qui définissent l'établissement de chacun d'eux et la transition de l'un à l'autre, ne s'appliquent pas seulement aux mélanges gazeux explosifs, mais aussi aux systèmes explosifs solides et liquides; attendu que ces derniers se transforment en tout ou en partie en gaz, au moment de la détonation.

---

(*) Voir MALLARD et LE CHÂTELIER. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 599 et 652.



## **LIVRE DEUXIÈME.**

**THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.**



---

# LIVRE DEUXIÈME.

## THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.

---

### CHAPITRE PREMIER.

#### DIVISION DU LIVRE.

---

L'énergie potentielle des matières explosives est mesurée par la chaleur dégagée dans leur transformation chimique : or cette quantité de chaleur peut être calculée *a priori*, toutes les fois que l'on connaît la composition des matières premières et celle des produits, ainsi que la chaleur de formation des divers corps composés, préexistants ou formés par la réaction.

Toute étude théorique des explosifs exige donc la connaissance générale des principes de la Thermochemie, celle de ses méthodes et de ses résultats; elle exige, en particulier, la connaissance de la chaleur de formation des composés chimiques les plus importants et surtout celle des composés qui entrent dans la constitution des matières explosives.

Les composés azotés de tout genre, les azotates et les dérivés azotiques sont surtout essentiels sous ce rapport. Aussi en ai-je fait, depuis 1870, une étude expérimentale non interrompue, qui m'a conduit à mesurer :

La chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote et de leurs sels;

La chaleur de formation de l'ammoniaque, de l'oxyammoniaque, de leurs sels et celle de quelques alcalis et amides organiques, leurs dérivés hydrogénés;

Puis la chaleur de formation du cyanogène et des composés cyaniques, dérivés carbonés de l'azote;

Celle du sulfure d'azote;

Celle des dérivés azotiques, appartenant : les uns à la classe des éthers azotiques proprement dits (éther azotique de l'alcool, nitroglycérine, nitromannite, amidon nitrique, poudre-coton);

Les autres à la classe des dérivés nitrés (benzines nitrées, acide nitrobenzoïque, phénols nitrés, c'est-à-dire acide picrique et picrates, etc.);

Enfin celle des dérivés azoïques, tels que le diazobenzol et le fulminate de mercure.

J'ai mesuré en outre la chaleur de formation des sels dérivés des oxacides du chlore (chlorates et perchlorates) et celle de divers composés explosifs dérivés des oxydes métalliques, tels que les oxalates de mercure et d'argent.

Tel est l'ensemble des résultats d'ordre thermochimique proprement dit, qui vont être exposés dans le Livre II.

Cet ensemble sera précédé de quelques notions théoriques : non qu'il entre dans le cadre du présent Ouvrage de présenter l'exposition complète de la Thermochimie, exposition que le lecteur trouvera, s'il le juge à propos, dans un Livre plus étendu que j'ai publié sous le titre d'*Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie* (¹). Mais j'ai cru utile, pour donner plus de clarté à l'Ouvrage actuel et pour en faire un tout autonome, de consacrer le Chapitre qui suit celui-ci à résumer les principes et les méthodes théoriques de la Thermochimie, et à présenter les Tableaux des chaleurs de formation des principales combinaisons chimiques.

J'y joindrai les chaleurs spécifiques et les volumes moléculaires des substances que l'on met en œuvre, ou que l'on produit dans les expériences sur les explosifs.

Dans le III^e Chapitre on donnera une description abrégée des instruments : spécialement du calorimètre et du détonateur calorimétrique, employés dans les expériences dont les résultats sont présentés dans les Chapitres suivants.

Le IV^e Chapitre renferme l'exposé de mes expériences calorimétriques sur les composés oxygénés de l'azote.

Le V^e Chapitre expose la chaleur de formation des azotates.

Le VI^e Chapitre traite de leur origine, problème d'une importance capitale dans l'étude de la poudre de guerre.

Le VII^e Chapitre est consacré à l'ammoniaque et aux autres dérivés hydrogénés de l'azote.

---

(¹) 2 vol. in-8° chez Dunod, 1879; avec supplément.

Le VIII^e Chapitre roule sur le sulfure d'azote.

Le IX^e Chapitre, sur les dérivés azotiques : éthers et corps nitrés.

Le X^e Chapitre, sur les dérivés diazoïques et l'azotate de diazobenzol.

Le XI^e Chapitre, sur le fulminate de mercure.

Le XII^e Chapitre, sur la série cyanique.

Le XIII^e Chapitre, sur les composés oxygénés du chlore et des éléments halogènes, ainsi que sur leurs sels.

Enfin le XIV^e Chapitre étudie quelques oxalates métalliques, susceptibles de donner lieu à des phénomènes explosifs par leur décomposition.

---

## CHAPITRE II.

### PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THERMOCHEMIE.

#### § 1. — Les trois principes fondamentaux.

La Thermochemie repose sur trois principes fondamentaux, dont la Mécanique chimique est l'application.

Ce sont :

Le principe des travaux moléculaires;

Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, autrement dit principe de l'état initial et de l'état final;

Le principe du travail maximum.

Donnons-en d'abord les énoncés, puis nous en préciserons brièvement la signification.

**I. PRINCIPE DES TRAVAUX MOLÉCULAIRES.** — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.*

Ce principe fournit la mesure de l'affinité chimique.

**II. PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE CALORIFIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES, autrement dit : PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL.**

— *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi la chaleur dégagée dans une transformation chimique définie demeure constante, de même que la somme des poids des éléments.



**III. PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.** — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

La prévision des phénomènes chimiques se trouve ramenée par ce principe à la notion purement physique et mécanique du travail maximum accompli par les actions moléculaires.

§ 2. — Premier principe ou principe des travaux moléculaires.

1. *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.*

En effet, la chaleur dégagée dans les actions chimiques peut être attribuée aux pertes de forces vives, aux transformations de mouvement, enfin aux changements relatifs, qui ont lieu au moment où les molécules hétérogènes se précipitent les unes sur les autres pour former des composés nouveaux.

Il résulte de ce principe que la chaleur dégagée dans une réaction est précisément égale à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir pour rétablir les corps dans leur état primitif.

Ces travaux sont à la fois chimiques (changements de composition) et physiques (changements d'état ou de condensation) : les premiers seuls peuvent servir de mesure aux affinités. On voit encore que la chaleur dégagée dans une même combinaison varie avec les changements d'état (états solide, liquide, gazeux ou dissous); avec la pression extérieure, avec la température, etc. De là la nécessité de définir toutes ces conditions, pour chacun des corps mis en expérience.

2. En général, la *chaleur de combinaison moléculaire*, laquelle exprime le travail réel des forces chimiques (affinités), doit être rapportée à la *réaction des gaz parfaits opérée à volume constant* : c'est-à-dire que les composants et les composés doivent être tous amenés à l'état de gaz parfaits et réagir dans un espace invariable.

Dans les cas où la réaction des gaz, avec formation de produits gazeux, donne lieu à un changement de volume sous pression constante, la chaleur dégagée varie nécessairement avec la température; mais la variation est assez faible pour être négligée, tant qu'on envisage des intervalles de température peu étendus et même s'élevant à 100° ou 200°.

Le Tableau I (p. 189) fournit les principales données connues à cet égard; il exprime la chaleur dégagée dans les réactions entre corps gazeux, sous pression constante, avec formation de produits gazeux.

3. A défaut de ces conditions, qu'il est rarement possible de réaliser, il est permis de rapporter les *réactions des corps à l'état solide*; comme on le fait déjà pour les chaleurs spécifiques, d'après la loi de Dulong. Dans cet état, l'influence de la pression extérieure et celle des changements de température sont devenues peu sensibles, et, par suite, tous les corps sont plus comparables que dans les autres états. Les quantités de chaleur dégagées ne varient guère, tant que l'intervalle des températures auxquelles on opère les réactions ne surpasse pas 100° à 200°.

4. Signalons encore les définitions suivantes : nous appellerons *réaction exothermique* toute réaction qui dégage de la chaleur, et *réaction endothermique* toute réaction qui en absorbe.

§ 3. — Deuxième principe ou principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques; autrement dit : principe de l'état initial et de l'état final.

*Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ce principe se démontre à l'aide du précédent, combiné avec le principe des forces vives.

Il en résulte diverses conséquences très importantes, telles que les suivantes, que l'on se bornera à énoncer, renvoyant pour les développements à mon *Essai de Mécanique chimique*.

#### 1^o THÉORÈMES GÉNÉRAUX SUR LES RÉACTIONS.

**THÉORÈME I.** — *La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est précisément égale à la chaleur lors de la formation du*

même composé, attendu que l'état initial et l'état final sont identiques :

Cette relation a été signalée par Laplace et Lavoisier, dès 1870. Elle permet de mesurer le travail chimique de l'électricité, de la lumière, de la chaleur, etc.

**THÉORÈME II.** — *La quantité de chaleur dégagée dans une série de transformations physiques et chimiques, accomplies successivement ou simultanément dans une même opération, est la somme de quantités de chaleur dégagées dans chaque transformation isolée (tous les corps étant ramenés à des états physiques absolument identiques).*

C'est ainsi que l'on calcule la chaleur dégagée par les réactions rapportées à l'état solide.

**THÉORÈME III.** — *Si l'on opère deux séries de transformations, en partant de deux états initiaux distincts, pour aboutir au même état final, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité dégagée ou absorbée lorsque l'on passe de l'un de ces états initiaux à l'autre.*

C'est ainsi que l'on calcule la chaleur dégagée par l'union de l'eau avec les acides, les bases, les sels anhydres, par la synthèse des alcools, etc.

On emploie ce même théorème pour calculer la chaleur dégagée par la transformation d'une matière explosive, toutes les fois que cette transformation ne donne pas lieu à une combustion totale, mais que les produits en sont définis par l'analyse. En effet, il suffit de connaître :

1° La chaleur produite par la combustion totale de cette matière, chaleur qui peut être mesurée expérimentalement, en faisant détoner la matière dans l'oxygène pur ;

2° La chaleur dégagée par la combustion totale des produits d'explosion, laquelle peut être calculée, lorsque ces produits sont connus et bien définis. La différence entre ces deux quantités représente la valeur cherchée.

**THÉORÈME IV.** — *On arrive à une conclusion analogue, lorsque les deux états initiaux sont identiques, les deux états finaux n'étant pas les mêmes.*

Cette relation sert de fondement à nombre de méthodes calo-

rimétriques introduites en Thermochemie pendant ces dernières années, parce qu'elle dispense de définir les états intermédiaires dans les réactions complexes.

Elle est spécialement applicable aux matières explosives, lorsque la combustion est incomplète et donne lieu à des produits imparfaitement comus. En effet, il suffit de faire détoner la matière :

D'abord dans l'oxygène pur : ce qui donne lieu à une combustion totale ;

Puis dans l'azote, ce qui fournit des produits incomplètement brûlés. On mesure la chaleur dégagée dans chacune des deux détonations. La différence des deux chiffres exprime la chaleur de combustion des produits de la deuxième explosion, c'est-à-dire l'énergie utilisable dans une combustion totale.

**THÉORÈME V : Des substitutions.** — *Si un corps se substitue à un autre dans une combinaison, la chaleur dégagée par la substitution est la différence entre la chaleur dégagée par la formation directe de la nouvelle combinaison et par celle de la combinaison primitive.*

Ce théorème s'applique aux déplacements réciproques entre les métaux, les métalloïdes, les bases, les acides, etc.

**THÉORÈME VI : Des réactions indirectes.** — *Si un composé cède l'un de ses éléments à un autre corps, la chaleur dégagée par cette réaction est la différence entre la chaleur dégagée par la formation du premier composé, au moyen de l'élément libre, et la chaleur dégagée par la formation du nouveau composé, au moyen du même élément libre.*

Ce théorème s'applique aux oxydations, hydrogénations, chlorurations indirectes, aux réactions métallurgiques, à l'étude des matières explosives, etc.

Dans la dernière étude, il fournit la différence entre la chaleur de combustion par l'oxygène libre et la chaleur de combustion par l'oxygène combiné.

Le comburant (azotate, chlorate, bichromate, oxyde métallique, etc.) n'est pas un simple magasin d'oxygène, comme on le disait autrefois; car généralement cet oxygène a perdu une portion de son énergie, équivalente à la chaleur de la première combinaison. Dans certains cas, au contraire, tels que ceux où l'on emploie le chlorate de potasse, l'oxygène combiné dégage plus de chaleur que ne le ferait l'oxygène libre.

**THÉOREME VII :** *Des actions lentes.* — La chaleur dégagée dans une réaction lente est la différence entre les quantités de chaleur dégagées lorsque l'on amène à un même état final, à l'aide d'un même réactif, le système des composants et celui des produits de la réaction lente.

Relation qui trouve une multitude d'applications en Chimie organique, dans l'étude des éthers, des amides, etc.

## 2^e THÉOREMES SUR LA FORMATION DES SELS.

**THÉOREME I.** — La chaleur de formation d'un sel solide s'obtient en ajoutant les chaleurs dégagées par les actions successives de l'acide sur l'eau ( $D_t$  à la température  $t$ ), de la base sur l'eau ( $D'_t$ ) et de l'acide dissous sur la base dissoute ( $Q_t$ ); puis on retranche de la somme la chaleur de dissolution du sel ( $\Delta_t$ ), le tout mesuré à une même température.

En général, en appelant  $S$  la chaleur dégagée dans la réaction d'un système de corps solides, transformés en un nouveau système de corps solides, par l'intermédiaire d'un dissolvant, on aura

$$S = \Sigma D_t + Q_t - \Sigma \Delta_t.$$

$D_t$ ,  $D'_t$ ,  $Q_t$ ,  $\Delta_t$ ,  $S_t$ , ... sont données par l'expérience. Ce sont des quantités telles que chacune d'elles varie notablement avec la température  $t$ ; tandis que la quantité  $S$  est à peu près indépendante de la température, du moins dans des limites fort étendues, ainsi qu'on le montrera tout à l'heure.

**THÉOREME II.** — La chaleur de formation des hydrates salins, des hydrates acides et des hydrates alcalins est la différence entre la chaleur de dissolution du corps anhydre et celle du corps hydraté, dans une même proportion d'eau et à la même température.

**THÉOREME III.** — La chaleur de formation d'un sel double cristallisé est égale à la différence entre la chaleur de dissolution du sel double et la somme des chaleurs de dissolution des sels composants, accrue de la chaleur dégagée par le mélange des dissolutions des sels séparés, le tout à une même température et en présence d'une même quantité d'eau.

**THÉOREME IV.** — La chaleur de formation des sels acides se calcule d'une manière analogue.

**THÉORÈME V :** *Changements d'état des précipités. — La différence entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pendant la redissolution d'un précipité, pris sous deux états différents, à une même température, et dans un même dissolvant, est égale à la chaleur mise en jeu lorsque le précipité passe d'un état à l'autre.*

**THÉORÈME VI :** *Influence de la dilution. — La chaleur de formation des sels dissous varie en général avec la dilution et la température. La variation de cette quantité de chaleur avec la dilution, à une température donnée, est exprimée par la formule*

$$M' - M = \Delta - (\delta + \delta'),$$

$M$  étant la chaleur dégagée par la réaction d'un acide et d'une base, pris dans un certain degré de concentration à cette température;  $M'$ , la chaleur dégagée par la même réaction, les deux corps étant pris dans une concentration différente;

$\Delta$  la chaleur dégagée (ou absorbée), lorsqu'on fait passer la solution du sel de la concentration qui répond à la première réaction à la concentration qui répond à la seconde;

$\delta$  et  $\delta'$  sont les valeurs analogues, qui répondent aux changements de concentration respectifs de l'acide et de la base, toujours à la température donnée.

A partir d'une dilution convenable, telle que 100H₂O pour 1^{er} d'un acide ou d'une base, la variation  $M' - M$  se réduit d'ordinaire à des quantités négligeables, c'est-à-dire de l'ordre d'erreur des expériences.

Mais il convient de remarquer que la variation  $M' - M$  cesse d'être négligeable, même dans ces limites, pour les sels formés par l'union des bases avec les alcools ou les *acides faibles*; ou bien par l'union d'un acide quelconque avec les *bases faibles*, telles que les oxydes métalliques. Pour de tels sels d'ailleurs, la variation  $M' - M$  tend à se réduire à  $\Delta$ , parce que  $\delta$  et  $\delta'$  deviennent insensibles. Ainsi :

**THÉORÈME VII.** — *Dans ces conditions, la chaleur de dilution du sel représente la variation de la chaleur de combinaison.*

Cette action de l'eau constitue une véritable caractéristique des acides faibles et des bases faibles.

Les théorèmes précédents ne s'appliquent pas seulement aux sels, mais à tout composé ou système de composés solides ou dissous.

**THÉORÈME VIII.** — *L'action réciproque des acides sur les sels qu'ils forment avec une même base, en présence de la même quantité d'eau, peut être exprimée, à une température donnée, par la relation*

$$K_1 - K = M - M_1,$$

$M, M_1$  étant les chaleurs dégagées par l'union séparée des deux acides avec la base;

$K, K_1$  les chaleurs dégagées par l'action de chacun des acides sur la solution du sel formé par l'autre acide.

**THÉORÈME IX.** — *De même, l'action réciproque des bases sur les sels qu'elles forment avec un même acide*

$$K'_1 - K' = M - M_1$$

**THÉORÈME X.** — *L'action réciproque des quatre sels, formés par deux acides et deux bases, s'exprime par la formule*

$$K_1 - K = (M - M') - (M_1 - M'_1),$$

$K$  étant la chaleur dégagée lorsqu'on mélange les solutions de deux sels à acide et base différents (sulfate de potasse et azotate de soude), et  $K_1$  la chaleur dégagée lorsqu'on mélange le couple réciproque (sulfate de soude et azotate de potasse).

Ce théorème permet de constater les *doubles décompositions salines* qui s'opèrent dans les dissolutions, toutes les fois que les deux sels d'un même acide ou d'une même base sont inégalement décomposés par la même quantité d'eau; ce qui arrive pour les acides faibles, les bases faibles et les oxydes métalliques.

### 3° THÉORÈMES SUR LA FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

La chaleur de formation des composés organiques, au moyen de leurs éléments, ne peut pas être mesurée directement; mais elle peut être calculée à l'aide de divers théorèmes, qui découlent du second principe.

**THÉORÈME I :** *Différence entre les chaleurs de formation depuis les éléments. — Soient deux systèmes de composés distincts, formés depuis leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote, ou depuis des combinaisons binaires très simples, telles que l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'ammoniaque: la différence entre la chaleur de formation du premier système et celle du*

second est égale à la chaleur dégagée lorsque l'un des systèmes se transforme dans l'autre.

C'est ainsi que la chaleur de formation des corps appartenant à la série du cyanogène a pu être mesurée.

**THÉORÈME II :** *Différence entre les chaleurs de combustion. — La chaleur de formation d'un composé organique par ses éléments est la différence entre la somme des chaleurs de combustion totale de ses éléments par l'oxygène libre et la chaleur de combustion du composé, avec formation de produits identiques.*

C'est en vertu de ce principe que la plupart des chaleurs dégagées par la formation des composés organiques et par leurs transformations réciproques ont été obtenues.

**THÉORÈME III. —** *Réciproquement on calcule la chaleur de combustion d'un corps formé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, au moyen de sa chaleur de formation. Il suffit de faire la somme des quantités de chaleur dégagées lorsque le carbone et l'hydrogène qui entrent dans la composition de ce corps, supposés libres, se changent en eau et en acide carbonique, puis de retrancher de cette somme la chaleur de formation.*

**THÉORÈME IV :** *Formation des alcools. — La chaleur dégagée lorsqu'un alcool est formé par l'union de l'eau et d'un carbure d'hydrogène est la différence entre les quantités de chaleur dégagées lorsque l'alcool et le carbure forment une même combinaison avec un acide, tel que l'acide sulfurique.*

La formation et la décomposition des corps conjugués (éthers, amides, etc.) donnent lieu à divers autres théorèmes, analogues à ceux relatifs aux sels, mais que nous supprimons pour ne pas trop étendre ce résumé.

#### 4° THÉORÈMES RELATIFS A LA VARIATION DE LA CHALEUR DE COMBINAISON AVEC LA TEMPÉRATURE.

En général, la quantité de chaleur dégagée dans une réaction chimique n'est pas une quantité constante; elle varie avec les changements d'état, comme nous l'avons dit plus haut; mais elle varie aussi avec la température, même lorsque les substances réagissantes conservent chacune le même état physique pendant l'intervalle envisagé.



Voici comment on calcule cette variation pour une réaction quelconque, d'après le second principe.

On peut déterminer la réaction à une température initiale  $t$ , et mesurer la chaleur dégagée  $Q_t$ .

On peut aussi porter les corps composants séparément, de la température  $t$  à la température  $T$ : ce qui absorbe une quantité de chaleur  $U$ , dépendant des changements d'état et des chaleurs spécifiques; puis on détermine la réaction: ce qui dégage  $Q_T$ ; enfin on ramène les produits, par un simple abaissement de température, de  $T$  à  $t$ : ce qui dégage une quantité de chaleur  $V$ , dépendant également des changements d'état et des chaleurs spécifiques. L'état initial et l'état final étant les mêmes dans les deux marches, les quantités de chaleur dégagées sont égales, c'est-à-dire :

**THEOREME I.** — *La différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même réaction, à deux températures distinctes, est égale à la différence entre les quantités de chaleur absorbées par les composants et par leurs produits, pendant l'intervalle des deux températures.*

$$Q_T = Q_t + U - V.$$

$U - V$  représente la variation de la chaleur de combinaison.

**THEOREME II.** — *Si, pendant l'intervalle  $T - t$ , aucun des corps primitifs ou finals n'éprouve de changement d'état, cette expression se réduit à la somme des chaleurs spécifiques moyennes des premiers corps pendant cet intervalle, diminuée de la somme des chaleurs spécifiques moyennes des seconds et multipliée par l'intervalle des températures :*

$$U - V = (\Sigma c - \Sigma c_1) (T - t).$$

La chaleur de combinaison ira en croissant ou en décroissant avec la température et pourra même changer de signe, suivant que la première somme l'emportera sur la seconde, ou inversement.

**THEOREME III.** — *Combinaisons gazeuses formées sans condensation.* Pour que la chaleur dégagée devienne indépendante de la température, il faut que les deux sommes ci-dessus soient égales. Or cette égalité existe en fait pour les gaz composés formés sans condensation. On admet qu'elle devrait exister en principe pour les gaz parfaits, si l'on opérât la combinaison à volume constant; de là notre définition (p. 175) de la chaleur moléculaire de combinaison.

**THEOREME IV.** — *Combinaisons rapportées à l'état solide.* — La

même égalité existe approximativement pour les corps solides : la chaleur spécifique de ces composés, rapportée à des poids équivalents, étant à peu près la somme de celles de leurs composants. Les chaleurs de combinaison peuvent donc être rapportées à l'état solide, au même titre que les chaleurs spécifiques atomiques le sont déjà dans la loi de Dulong; ce qui montre toute l'importance de l'expression  $S$ , donnée plus haut (p. 179).

L'état liquide ou dissous ne présente pas les mêmes avantages; par exemple, la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur la soude étendue, ces deux corps étant pris à un degré de concentration donnée, varie de  $+14^{\text{cal}},7$  à  $+10^{\text{cal}},4$ , entre 0 et  $100^{\circ}$ , c'est-à-dire de près de moitié de la dernière valeur.

**THÉORÈME V.** — *La chaleur dégagée ou absorbée par la dissolution d'un sel anhydre change continuellement de grandeur avec la température de la dissolution; attendu que la chaleur spécifique des dissolutions salines diffère, en général, de la somme des chaleurs spécifiques du sel et de l'eau pris séparément.*

Elle est plus petite avec la plupart des solutions étendues formées par les sels minéraux. Mais le contraire a lieu avec les solutions de divers sels organiques.

*La chaleur de dissolution des sels anhydres change même le plus souvent de signe, pour un intervalle de température qui ne surpasse pas  $100$  à  $200^{\circ}$ ; parfois ce changement de signe a lieu au voisinage de la température ambiante et peut être constaté par des expériences directes.*

Il en résulte que ceux des sels minéraux qui donnent lieu à du froid en se dissolvant dans l'eau, à la température ordinaire, produisent, au contraire, de la chaleur à une température plus haute; il en résulte aussi qu'il existe une température pour laquelle il ne se produit aucune variation thermique dans la dissolution.

Ces résultats, dont on trouvera le développement et la démonstration dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 123 et suiv., prouvent que c'est à tort que la dissolution a été jusqu'ici assimilée à la fusion.

### 5^o THÉORÈMES RELATIFS A LA VARIATION DE LA CHALEUR DE COMBINAISON AVEC LA PRESSION.

**THÉORÈME I.** — *Dans les combinaisons et réactions gazeuses, la chaleur dégagée est indépendante de la pression, lorsqu'on opère à volume constant.*

Cet énoncé n'est autre que la loi de Joule; il n'est vrai que pour des pressions peu considérables et si l'on admet qu'il n'y a pas de travail intérieur sensible dans les gaz : ce travail étant en effet négligeable pour les gaz éloignés du point de liquéfaction et pris sous une faible pression.

**THÉORÈME II.** — *Dans les combinaisons et réactions gazeuses effectuées sans condensation, la chaleur dégagée est la même, soit à volume constant, soit à pression constante.*

Tel est le cas de la combustion du cyanogène, soit par l'oxygène libre, soit par le bioxyde d'azote.

**THÉORÈME III.** — *Dans les réactions effectuées avec condensation, la chaleur dégagée à pression constante,  $p$ , sous la pression atmosphérique, par exemple, et à une température donnée,  $t$ , est liée avec la chaleur dégagée à volume constant,  $v$ , et à la même température, par la relation suivante :*

$$Q_v = Q_p + 0,542(N' - N) + 0,002t.$$

$N$  exprime ici le quotient par 22,32 du nombre de litres occupés par les gaz composants réduits à 0° et 0^m,760; et  $N'$  le même quotient pour les gaz résultants.

Ce théorème est d'une grande importance dans les mesures calorimétriques relatives aux matières explosives. Il permet de calculer la différence entre les deux quantités de chaleur à pression et à volume constant, pour toute réaction dont on connaît la formule (voir p. 32). Il s'applique non seulement aux réactions où tous les corps, composants et produits, sont gazeux, mais aussi à celles où quelques-uns seulement possèdent au début, ou prennent à la fin, l'état solide ou liquide.

#### § 4. — Troisième principe ou principe du travail maximum.

*Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

On peut concevoir la nécessité de ce principe, en observant que le système qui a dégagé le plus de chaleur possible ne possède plus en lui-même l'énergie nécessaire pour accomplir une nouvelle transformation. Tout changement nouveau exige un travail, qui ne peut être exécuté sans l'intervention d'une énergie étrangère.

Au contraire, un système susceptible de dégager encore de la chaleur par un nouveau changement possède l'énergie nécessaire pour accomplir ce changement, sans aucune intervention auxiliaire.

Les *énergies étrangères* dont il s'agit ici sont celles des agents physiques : lumière, électricité, chaleur; l'énergie de désagrégation développée par la dissolution; enfin l'énergie des réactions chimiques, simultanées à celle que l'on envisage. Or l'intervention des énergies électriques ou lumineuses dans un phénomène chimique est d'ordinaire manifeste; il en est de même de l'énergie chimique empruntée à une réaction simultanée. Les seuls cas qui donnent lieu à une discussion sont ceux dans lesquels interviennent l'énergie calorifique et l'énergie de désagrégation par dissolution. On les distingue à ce caractère général : que ces énergies s'exercent seulement pour régler *les conditions d'existence de chaque composé envisagé isolément*, sans intervenir autrement dans le jeu des actions chimiques réciproques.

Ainsi elles se manifestent dans les conditions où elles provoquent : soit le changement d'état physique (liquéfaction, vaporisation) de quelqu'un des corps en expérience, envisagé isolément; soit sa modification isomérique; soit sa décomposition, totale ou partielle.

Il est d'ailleurs évident qu'un composé ne saurait en général intervenir dans une réaction, que s'il existe à *l'état isolé* dans les conditions de l'expérience, et suivant la proportion où il peut exister. Cette remarque, bien comprise, suffit à la rigueur pour les applications; car il suffit d'envisager chacun des composants et chacun des produits dans un système et de connaître son état individuel de stabilité ou de dissociation, dans des conditions données, pour pouvoir appliquer le principe.

Il convient d'ailleurs de tenir compte dans les calculs et dans les raisonnements de tous les composés susceptibles d'exister dans les conditions de l'expérience, tels que sels doubles, sels acides, perchlorures, hydrates, etc., et composés secondaires de tout genre; composés que l'on néglige ordinairement dans l'interprétation générale des réactions, mais qui apportent chacun son concours et pour ainsi dire son poids dans la balance thermique des affinités.

Observons enfin que dans le calcul des quantités de chaleur dégagées par une transformation, *on doit envisager*, autant que possible, *les corps correspondants, dans le système initial et dans le système final*, en les prenant sous le même état physique. Cette manière de procéder (p. 175) offre l'avantage d'écartier, sans autre

discussion, tout un ordre d'énergies étrangères, telles que les énergies consommées dans les changements d'état physique.

On ne veut pas entrer ici dans de plus longs développements, il suffira de renvoyer le lecteur à la discussion détaillée, qui se trouve dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 421 à 471. On y verra comment le troisième principe se conclut de l'étude expérimentale des phénomènes de combinaison et de décomposition (p. 424 à 438).

Donnons encore les énoncés suivants, qui sont applicables à une multitude de phénomènes :

I. *Toute réaction endothermique est impossible, à moins qu'elle ne soit effectuée par le travail des énergies étrangères.*

II. *Un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable.*

III. *Tout équilibre chimique résulte de l'intervention de certains composés dissociés, c'est-à-dire à l'état de décomposition partielle et réversible, lesquels agissent à la fois par eux-mêmes, en tant que composés, et par leurs composants.*

Dans ces conditions, il intervient toujours, en opposition avec les énergies chimiques proprement dites, des énergies étrangères, électriques ou calorifiques, ces dernières spécialement (*Essai de Mécanique.*, chap. II, p. 439 et suiv.).

Les réactions exothermiques sont, comme il vient d'être dit, les seules qui puissent être effectuées sans le concours d'une énergie étrangère. Cependant elles exigent souvent, pour commencer, l'intervention d'un certain travail préliminaire, analogue à la mise de feu. Or :

IV. *Une réaction exothermique, qui ne s'effectue pas d'elle-même à une certaine température, pourra cependant presque toujours s'effectuer d'elle-même à une température plus haute, c'est-à-dire en vertu du travail de l'échauffement.*

V. *Elle pourra également s'effectuer dès la température ordinaire, par le concours d'un travail auxiliaire convenable et spécialement par le concours du travail chimique, dû à une réaction simultanée et corrélatrice.*

VI. *Dans les limites de température où les réactions exother-*

miques s'effectuent, elles ont lieu, en général, d'autant plus vite que la température est plus haute.

VII. *Les transformations successives ne peuvent, en dehors de l'intervention des énergies étrangères, s'accomplir directement que si chacune des transformations, envisagée séparément, aussi bien que leur somme définitive, est accompagnée par un dégagement de chaleur.*

En d'autres termes, l'énergie propre d'un système peut se dépenser soit d'un seul coup, soit peu à peu, et cela suivant plusieurs cycles distincts; mais il ne saurait y avoir un gain d'énergie, dû aux seules actions internes, dans aucun des changements intermédiaires.

Signalons enfin un théorème capital dans l'étude des réactions salines et dans beaucoup d'autres.

VIII. *Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère à celle des corps présents dans le système se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.*

C'est, en vertu du III^e principe, que la prévision des phénomènes chimiques se trouve ramenée à la notion purement physique et mécanique du travail maximum accompli par les actions moléculaires.

### § 5. — Tableaux numériques.

Voici maintenant les Tableaux des principales données numériques, relatives aux quantités de chaleur dégagées par la formation des composés utilisés ou utilisables dans l'emploi des matières explosives.

Dans ces Tableaux, on a désigné le nom des auteurs des expériences par leurs initiales, savoir :

Al = Alluard; An = André; A = Andrews; B = Berthelot; Cal = Calderon; Ch = Chroustchoff; Ds = Desains; Dv = Deville; Dt = Ditte; D = Dulong; F = Favre; Gh = Graham; G = Grassi; Ha = Hammerl; H = Hautefeuille; Hs = Hess; Jo = Joannis; L = Louguinine; M = Mitscherlich; Og = Ogier; P = Person; Pett = Petterson; Pf = Pfaundler; Rech = Rechenberg; R = Regnault; Sab = Sabatier; Sa = Sarrau; S = Silbermann; T = Thomsen; Tr = Troost; Vie = Vieille; Vi = Violle; W = Woods.

L'auteur préféré est encadré : F et S [T].

La calorie adoptée comme unité est la quantité de chaleur capable de porter de 0° à 1° un kilogramme d'eau; c'est la *grande Calorie*, opposée à la *petite calorie* qui est mille fois aussi petite (voir p. 32).

Les poids équivalents employés dans ces Tableaux représentent des grammes.

TABLEAU I. -- Formation des gaz par l'union des éléments gazeux, les composés étant rapportés à un même volume, 22^{lit} (t + zt), sous la pression normale.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	EQUIVAL. composé STOÏC.	CHALEUR.	AUTRES.
Acide chlorhydrique..	H - Cl	36,5	23,9	T. B.
Acide bromhydrique..	H - Br	81	13,5	T. (B).
Acide iodhydrique....	H - I	128	0,8	T. B.
Eau.....	2(H - O)	9 × 2	30,5 × 2	(1).
Acide sulfhydrique...	2(H - S)	17 × 2	3,6 × 2	T. H.
Ammoniaque.....	H ³ - Az	17	13,2	B. T.
{ Protoxyde d'azote..	2(Az - O)	32 × 2	10,3 × 2	F et S (B).
{ Bioxyde d'azote....	Az - O ²	50	21,6	(B) T.
{ Acide azoteux.....	2(Az - O ¹ )	38 × 2	11,1 × 2	B.
{ Acide hypozotique..	Az - O ¹	46	2,6	B.
{ Acide azotique.....	2(Az - O ² )	54 × 2	0,6 × 2	B.
Ac. azotique hydraté..	Az - O ² - H	61	34,4	B.
Acide hypochloreux...	2(Cl - O)	33,5 × 2	7,6 × 2	T. (B).
Chlorure de soufre...	2(S ² - Cl)	67,5 × 2	8,1 × 2	Og.
{ Acide sulfureux....	2(S - O ² )	32 × 2	35,8 × 2	B., F et S.
{ Acide sulfurique...	2(S - O ³ )	40 × 2	18,3 × 2	B.
{ Acide sulfurique...	2(SO ² - O)	80	12,4 × 2	B.
{ Oxychlor. de soufre.	2(SO ² - Cl)	135	6,6 × 2	Og.
Ozone.....	3(O - O ² )	24 × 3	17,8 × 3	B.
{ Acide carbonique...	2(CO - O)	22 × 2	34,1 × 2	(1).
{ Oxychl. carbonique..	2(CO - Cl)	69,5 × 2	9,4 × 2	B.
{ Oxy sulf. carbonique..	2(CO - S)	30 × 2	1,8 × 2	B.
Acide cyanhydrique..	C ² Az - H	27	7,8	B.
Chlorure de cyanog.	C ² Az - Cl	61,5	1,6	B.
Hydruie d'éthylène..	C ² H ⁴ - H ²	30	21,1	B.
Hyd. de propylène..	C ³ H ⁶ - H ²	44	22,8	B.
Bromure d'éthylène..	C ² H ⁴ - Br ²	188	29,1	B.
{ Éther glycolique...	C ² H ⁴ - O ²	44	33,0	B.
{ Aldéhyde.....	C ² H ² - O ²	44	63,9	B.
{ Acide acétique.....	C ² H ⁴ - O ²	60	13,3	B.
Alcool.....	C ² H ⁶ - H ² O ²	46	16,9	B.
Acide formique.....	C ² O ² - H ² O ²	46	3,1	B.
{ Éther chlorhydrique	C ² H ⁴ - HCl	61,5	31,9	B.
{ Éther bromhydrique	C ² H ⁴ - HBr	109	32,9	B.
{ Éther iodhydrique..	C ² H ⁴ - HI	156	39,0	B.
{ Éther acétique.....	C ² H ⁴ - C ² H ⁴ O ²	88	13,2	B.
Chlorure d'éthylidène..	C ² H ² - 2HCl	97	29,0 × 2	B. et Og.
{ Chlorh. d'amylène..	C ² H ² - HCl	106,5	16,9	B.
{ Bromh. d'amylène..	C ² H ² - HBr	151	13,2	B.
{ Iodh. d'amylène....	C ² H ² - HI	198	10,6	B.
{ Acide azotique.....	AzO ² - H ² O	63	5,3	B.
{ Acide acétique.....	C ² H ² O ² - H ² O	60	10,0	B.
{ Hydrate de chloral..	C ² HClO ² - H ² O ²	"	2,0	B.
{ Alcoolate de chloral..	C ² HClO ² - C ² H ² O ²	"	1,6	B.
Diamylène.....	2C ² H ²	110	15,4	B.
Benzine.....	3C ² H ²	78	17,1	B.
Benzine par le dipros- pargyle.....	C ² H ²	78	79,5	B.
Aldéhyde par l'éther glycolique.....	C ² H ² O ²	44	32,9	B.

(1) D. H. F. et S. G. A. T. B. — (2) D. F. et S. G. A. B. T.



TABLEAU II. — Formation des sels solides, depuis l'acide et la base anhydres, tous deux solides.

AZOTATES.		SULFATES.		AUTRES SELS	
Az O ³ + HO (solide) . . .	+ 1,1	SO ³ + HO (solide) . . .	+ 9,9	(Phosphates).	
Az O ³ + KO	+ 61,2	SO ³ + KO	+ 71,3	$\frac{1}{2}$ PO ⁵ + HO (solide) . . .	+ 4,9
Az O ³ + NaO	+ 54,4	SO ³ + NaO	+ 61,7	Id. + NaO	+ 39,8
Az O ³ + BaO	+ 40,7	SO ³ + BaO	+ 51,0	Id. + CaO	+ 26,7
Az O ³ + SrO	+ 38,1	SO ³ + SrO	+ 47,8	(Succinates).	
Az O ³ + CaO	+ 29,6	SO ³ + CaO	+ 42,0	$\frac{1}{2}$ C ² H ³ O ² + HO (solide) . . .	+ 4,1
Az O ³ + PbO	+ 21,4	SO ³ + PbO	+ 30,4	Id. + NaO	+ 38,1
Az O ³ + AgO	+ 19,2	SO ³ + ZnO	+ 19,7	(Carbonates).	
(Acétates).		SO ³ + CuO	+ 19,5	CO ² (solide) + KO . . .	+ 50,3
IO ³ + KO	+ 51,6	SO ³ + AgO	+ 28,0	Id. + NaO . . .	+ 34,9
IO ³ + BaO	+ 31,9			Id. + BaO . . .	+ 25,0
				Id. + CaO . . .	+ 18,7

TABLEAU III. — Formation des sels solides, depuis l'acide anhydre gazeux et la base solide.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	CHALEUR dégagée.
Azotates . . . . .	Az O ³ + KO	+ 70,7
	Az O ³ + NaO	+ 60,9
	Az O ³ + BaO	+ 47,8
Azotites . . . . .	Az O ² + BaO	+ 33,8
	SO ³ + KO	+ 75,6
	2 SO ³ + KO	+ 93,7
Sulfates . . . . .	SO ³ + NaO	+ 67,2
	SO ³ + BaO	+ 56,9
	SO ³ + KO	+ 53,1
Sulfites . . . . .	2 SO ² + KO	+ 66,8
	C ² HPO ³ + KO	+ 55,1
Acétates . . . . .	C ² HPO ³ + NaO	+ 47,0
	C ² HPO ³ + BaO	+ 35,5
	CO ² + KO	+ 3,3
Carbonates . . . . .	CO ² + NaO	+ 37,9
	CO ² + BaO	+ 28,0
	CO ² + SrO	+ 26,7
	CO ² + CaO	+ 21,7
	CO ² + PbO	+ 10,8
	CO ² + AgO	+ 9,8

**TABLEAU IV. — Formation des sels solides, depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides.**

Acide + base = sel + eau solide.

La chaleur dégagée, S, offre cette propriété de ne pas varier sensiblement avec la température, contrairement à ce qui arrive pour les réactions opérées sur les corps dissous (p. 179).  
(*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 74.)

SYMBÔLE des métaux.	AZOTATES AzO ⁵ M.	FORMIATES C ² H ³ MO ⁴ .	ACÉTATES C ² H ³ MO ⁴ .	BENZUATES C ⁷ H ⁵ MO ⁴ .	PICRATES C ¹² H ¹² (AZO ⁵ ) ² MO ⁴ .	SULFATES SO ⁴ M.	OXALATES $\frac{1}{2}$ (C ² M ² O ⁴ ).	TARTRATES $\frac{1}{2}$ (C ⁴ H ⁴ NP ² O ¹² ).
K....	+ 32,6	+ 25,5	+ 21,9	+ 22,5	+ 30,5	+ 40,7	+ 39,4	+ 27,1
Na....	+ 36,1	+ 23,3	+ 18,3	+ 17,4	+ 24,3	+ 34,7	+ 26,5	+ 22,9
Ba....	+ 31,7	+ 18,5	+ 15,2	"	"	+ 33,0	+ 20,8 (1)	"
Sr....	+ 29,2	+ 16,7	+ 14,7	"	"	+ 29,5	+ 21,3 (1)	"
Ca....	"	+ 13,5	+ 10,6	+ 8,2	"	+ 24,7	+ 18,9 (1)	+ 16,7 (1)
Mn....	"	+ 7,6	+ 4,5	"	"	+ 15,6	+ 13,2 (1)	"
Zn....	"	+ 6,2	+ 3,3			+ 11,9	+ 11,5 (1)	
Cu....	"	+ 5,4	+ 4,3	PHÉNATE. K + 17,7	SUCCINATES. $\frac{1}{2}$ K ² + 23,2	+ 10,5	"	IODATES. K + 31,5
Pb....	+ 19,7	+ 9,1	+ 5,1	"	$\frac{1}{2}$ Na ² + 20,0	+ 19,9	+ 13,1	Ba + 25,6
Ag....	+ 18,0	"	+ 7,6	"	"	+ 17,9	+ 12,5	"

(1) Ce nombre se rapporte au sel précipité, qui renferme de l'eau combinée.

TABLEAU V. — Formation des sels ammoniacaux solides.

NOMS.	COMPOSANTS.	CHALEUR dégagée.
<i>1° Depuis l'acide hydraté solide et la base gazeuse.</i>		
Azotate.....	$AzO^H + AzH^3$	34,0
Formiate.....	$C^2H^3O^1 + AzH^3$	21,0
Acétate.....	$C^4H^5O^1 + AzH^3$	18,5
Benzoate.....	$C^7H^7O^1 + AzH^3$	17,0
Pierate.....	$C^2H^3(AzO^1)^2O^2 + AzH^3$	22,9
Sulfate.....	$SO^2H + AzH^3$	33,8
Oxalate.....	$\frac{1}{2}(C^2H^3O^4) + AzH^3$	24,4
Succinate.....	$\frac{1}{2}(C^4H^5O^4) + AzH^3$	19,7
<i>2° Acide et base gazeux.</i>		
Chlorhydrate.....	$HCl + AzH^3$	42,3
Bromhydrate.....	$HBr + AzH^3$	45,6
Iodhydrate.....	$HI + AzH^3$	44,3
Cyanhydrate.....	$HCy + AzH^3$	20,5
Sulphydrate.....	$H^2S^2 + AzH^3$	23,0
Acétate.....	$C^4H^5O^1 + AzH^3$	26,0
Formiate.....	$C^2H^3O^1 + AzH^3$	29,0
Azotate.....	$AzO^H + AzH^3$	41,9
Chlorh. de triméthylamine..	$HCl + C^6H^9Az$	39,8
<i>3° Depuis l'oxacide anhydre, l'eau et la base, tous trois gazeux.</i>		
Azotate.....	$AzO^2 + HO + AzH^3$	47,1
Azotite.....	$AzO^1 + HO + AzH^3$	33,7
Acétate.....	$C^4H^5O^2 + HO + AzH^3$	41,5
Sulfate.....	$SO^2 + HO + AzH^3$	45,1
Bicarbonate.....	$C^2O^1 + H^2O^2 + AzH^3$	30,4
Formiate.....	$C^2O^1 + H^2O^2 + AzH^3$	31,6
<i>4° Depuis leurs éléments gazeux.</i>		
Chlorhydrate.....	$Cl + H^1 + Az$	76,7
Bromhydrate.....	$Br(\text{gaz}) + H^1 + Az$	71,2
Iodhydrate.....	$I(\text{gaz}) + H^1 + Az$	56,0
Sulphydrate.....	$S^2(\text{gaz}) + H^2 + Az$	42,4
Azotite.....	$O^1 + H^1 + Az^2$	64,8
Azotate.....	$O^2 + H^1 + Az^2$	87,9
Perchlorate.....	$Cl + O^4 + H^1 + Az$	79,7
Sulfate.....	$S + O^2 + H^1 + Az$	135,0
Chlorh. d'oxyammoniacue...	$Cl + H^1 + Az + O^2$	70,8

TABLEAU VI. — Formation des principales combinaisons chimiques, les composants

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.
		<i>Composés</i>
Acide chlorhydrique.....	$H + Cl$	$HCl$
Percloreure d'hydrogène.....	$HCl\ conc. + Cl^2$	$HCl^3$
Acide bromhydrique.....	$H + Br$	$HBr$
Acide iodhydrique.....	$H + I$	$HI$
Eau.....	$H + O$	$HO$
Bioxyde d'hydrogène.....	$H + O^2$	$HO^2$
	$HO + O$	$HO^2$
Acide sulfhydrique.....	$H + S$	$HS$
Persulfure d'hydrogène.....	$HS + S^2$	$HS^{2+}$
Ac. sélénydrique (Se métall.).....	$H + Se$	$HSe$
Ammoniaque.....	$H^2 + Az$	$AzH^3$
Oxyammoniaque.....	$Az + H^3 + O^2$	$AzH^3O^2$
Hydrogène phosphoré gazeux.....	$H^2 + P$	$PH^2$
Id. solide.....	$H + P^2$	$P^2H$
Id. arsénié gazeux.....	$H^2 + As$	$AsH^2$
Bromhydrate d'hydrogène phosphoré.....	$PH^2 + HBr$	$PH^2Br$
Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.....	$PH^2 + HI$	$PH^2I$
Protohydure de carbone ou.....	$C^2 + H$	$C^2H$
Acétylène (C diamant).....	$C^2 + H^2$	$C^2H^2$
Bihydure (éthylène) (C diamant).....	$C^2 + H^2$	$C^2H^2$
Trihydure (méthyle) id.....	$C^2 + H^3$	$C^2H^3$
Quadrihydure (formène) id.....	$C^2 + H^4$	$C^2H^4$
Hydrogène silicé (Si amorphe).....	$Si + H^4$	$SiH^4$
		<i>Composés oxy-</i>
Protoxyde d'azote.....	$Az + O$	$AzO$
Acide hypoazoteux.....	$Az^2 + O^3$	$Az^2O^3$
Bioxyde d'azote.....	$Az + O^2$	$AzO^2$
Acide azoteux.....	$Az + O^3$	$AzO^3$
Acide hypoazotique.....	$Az + O^1$	$AzO^1$
Acide azotique anhydre.....	$Az + O^3$	$AzO^3$
Acide azotique hydraté.....	$Az + O^3 + HO$	$AzO^3, HO$
	$Az + O^6 + H$	$AzO^6H$
Acide azotique : 2 ^e hydrate.....	$AzO^6H + 2HO^2$	$AzO^6H, 2HO^2$
Sulfure d'azote.....	$Az + S^2$	$AzS^2$
Acide hyposulfureux.....	$S^2 + O^3 + HO$	$S^2O^3, HO$
Acide hydrosulfureux.....	$S^2 + O^3 + HO$	$S^2O^3, HO$
Acide hyposulfurique.....	$S^2 + O^3 + HO$	$S^2O^3, HO$
Acide tétrathionique.....	$S^4 + O^3 + HO$	$S^4O^3, HO$

et les composés étant pris, dans leur état actuel, à - 15 degrés. — Métalloïdes.

EQUIVAL. du composé.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ				AUTEURS.
	gazeux.	liquide.	solide.	dissous.	
<i>hydrogénés.</i>					
36,5	22,0	"	"	39,9	T. B.
107,5	"	"	"	9,4	B.
81	9,5	"	"	29,5	T. [B.]
128	6,4	"	"	13,2	T. B.
9	29,1	31,5	31,2	"	D. Hs. F. et S. G. A. T. B.
17	"	"	"	25,7	F. et S. T. [B.]
17	"	"	"	10,8	Id.
17	2,3	"	"	1,6	H. T.
"	"	2,6	"	"	Sub.
10,5	2,7	"	"	"	B.
17	12,2	"	"	21,0	[B.] T.
33	"	"	"	10,0	B.
31	11,6	"	"	"	Og.
63	"	"	17,7	"	Og.
115	36,7	"	"	"	Og.
162	"	"	23,0	"	Og.
78	"	"	21,0	"	Og.
13	30,5	"	"	"	[B.] T.
11	7,7	"	"	"	D. F. et S. A. T. [B.]
15	2,85	"	"	"	B.
16	18,5	"	"	"	D. F. et S. A. [B.] T.
32	32,9	"	"	"	Og.
<i>génés et sulfurés.</i>					
22	10,3	8,1	"	"	F. et S. T. [B.]
52	"	"	"	38,6	B. et Og.
30	31,6	"	"	"	B. T.
38	11,1	"	"	1,2	B.
46	2,6	1,7	"	"	B.
51	0,6	1,8	5,9	11,3	B.
63	0,1	7,1	7,7	11,3	B.
63	31,1	11,6	12,2	48,8	B.
99	"	5,0	"	"	B.
46	"	"	32,3	12,9	B. et Vie.
65	"	"	"	33,6	T.
65	"	"	"	12,9	B.
81	"	"	"	103,3	T.
113	"	"	"	101,3	T.

TABLEAU VI. (Suite.) — Formation des principales combinaisons chimiques, les compo-

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.
Acide sulfureux.....	$S + O^2$	$SO^2$
Acide sulfurique anhydre.....	$S + O^3$ $SO^2 + O + HO$	$SO^3$ $SO^2, HO$
Acide sulfurique monohydraté.....	$S + O^3 + H$	$SO^2, HO$ $SO^2 H$
Acide sulfurique bihydraté.....	$SO^2 H + HO$	$SO^2 H, HO$
Acide persulfurique.....	$S^2 + O^2$	$S^2 O^2$
Acide hypophosphoreux.....	$S^2 O^3 \text{ diss.} + O$	$S^2 O^2$
Acide phosphoreux.....	$P + O + 3HO$	$PO, 3HO$
Acide phosphorique anhydre.....	$P + O^2 + 3HO$	$PO^2, 3HO$
Acide phosphorique hydraté.....	$P + O^3$	$PO^3$
Acide arsénieux.....	$P + O^3 + 3HO$	$PO^3, 3HO$
Acide arsénique.....	$As + O^3$	$AsO^3$
Acide borique (B amorphe).....	$As + O^3$	$AsO^3$
Acide hypochloreux.....	$B + O^3$	$BO^3$
Acide chlorique hydraté.....	$Cl + O$	$ClO$
Acide perchlorique hydraté.....	$Cl + O^2 + HO$	$ClO^2, HO$
Id. 2 ^e hydraté.....	$Cl + O^2 + HO$	$ClO^2, HO$
Id. 3 ^e hydraté.....	$ClO^2 H + H^2 O^2$	$ClO^2 H, H^2 O^2$
Acide hypobromeux.....	$ClO^2 H + 2 H^2 O^2$	$ClO^2 H, 2 H^2 O^2$
Acide bromique.....	$Br + O$	$BrO$
Acide hypo-iodeux.....	$Br + O^3 + HO$	$BrO^3, HO$
Acide iodique anhydre.....	$I + O$	$IO$
Acide iodique hydraté.....	$I + O^3$	$IO^3$
Acide periodique.....	$I + O^3 + HO$	$IO^3, HO$
Acide carbonique. { C diamant.....	$I + O^2 + HO$	$IO^3, HO$
Oxyde de carbone. { C amorphe.....	$C + O^2$	$CO^2$
Oxychlorure carbonique. { C diamant.....	$C + O$	$CO$
Id.....	$C + O + Cl$	$CO Cl$
Oxysulfure de carbone. { C diamant.....	$CO + Cl$	$CO Cl$
Id.....	$C + O + S$	$COS$
Sulfure de carbone. { C amorphe.....	$CO + S$	$COS$
Acide silicique. { Si amorphe.....	$C + S^2$	$CS^2$
{ Si cristallisé.....	$Si + O^4$	$SiO^4$

sants et les composés étant pris, dans leur état actuel, à + 15 degrés. — Métalloïdes.

ÉQUIVAL. du composé.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ				AUTEURS.
	gazeux.	liquide.	solide.	dissous.	
32	+ 34,6	"	"	+ 38,8	F. et S. T. [B.]
40	+ 45,9	"	+ 51,8	+ 70,5	D. Hs F. et S. A. T. [B.]
49	"	+ 27,2	"	+ 36,0	Id.
49	"	+ 62,0	+ 63,4	+ 70,5	Id.
49	"	+ 96,5	+ 96,9	+ 105,0	Id.
58	"	+ 3,1	+ 1,5 ⁽¹⁾	"	B.
88	"	"	"	+ 126,6	B.
88	"	"	"	- 13,8	B.
66	"	+ 35,0	+ 37,4	+ 37,2	T.
82	"	+ 122,1	+ 125,1	+ 125,0	T.
71	"	"	+ 181,9	+ 202,7	T.
98	"	+ 197,5	+ 200,0	+ 202,7	T.
99	"	"	+ 77,3	+ 73,5	T.
115	"	"	+ 109,7	+ 112,7	T.
35	"	"	+ 156,3	+ 159,9	B. Tr. et H.
43,5	- 7,6	"	"	- 2,9	B. T.
84,5	"	"	"	- 12,0	[B.] T.
100,5	"	- 15,1	"	+ 4,9	B.
118,5	"	+ 12,6	+ 8,6*	"	B.
136,5	"	"	+ 15,0	"	B.
88	"	"	"	- 6,2	B.
129	"	"	"	- 24,8	T. B.
135	"	"	"	- 5,2	B.
167	"	"	+ 22,8	+ 21,9	T. B.
176	"	"	+ 24,3	+ 21,9	T. B.
192	"	"	"	+ 13,5	T.
22	+ 47	"	+ 50,0	- 49,8	F. et S.
	+ 48,5	"	+ 51,5	+ 51,3	
41	+ 12,9	"	"	"	F. et S. G. A. T. [B.]
	+ 14,4	"	"	"	
49,5	+ 23,3	"	"	"	B.
	+ 23,8	"	"	"	
49,5	+ 9,4	"	"	2	B.
30	+ 9,8	"	"	"	B.
	+ 11,3	"	"	"	
30	- 3,1	"	"	"	B.
38	- 10,55	- 7,2	"	"	F. et S. [B.]
	- 9,05	- 5,7	"	"	
60	"	"	+ 219,2	+ 207,4	T. et H. B.
	"	"	- 212,1	+ 199,3	

TABLEAU VII. — Formation des oxydes métalliques, d'après M. Thomsen (*).

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Potasse.....	K — O (Beketoff)	57,1	+ 78,6	+ 82,3
	K + O — HO	56,1	69,8	+ 82,3
	K — H — O ²		107,3	+ 116,8
Sonde.....	Na — O (Beketoff)	31	+ 50,1	+ 77,6
	Na — O — HO		67,8	+ 77,6
	Na — H — O ²	30	107,3	+ 112,1
Ammoniaque (B.).....	Az — H ³ — 2HO	35	"	+ 21,6
	Az — H ³ + O ²		"	+ 90,0
Chaux.....	Ca — O	28	+ 66,0	+ 73,05
	Ca — O — HO	27	+ 73,5	+ 75,05
	Ca — H + O ²	27	+ 108,0	+ 109,55
Strontiane.....	Sr — O	51,8	+ 65,7	+ 79,1
	Sr — O + HO	60,8	+ 74,3	+ 79,1
	Sr — H — O ²	60,8	+ 108,8	+ 113,6
Baryte.....	Ba — O	75,5	"	+ 14,0
Bioxyde de baryum (B.).....	BaO — O	84,5	+ 6,05	"
Magnésie.....	Mg — O + HO	30	+ 74,9	"
	Mg — H — O ²	30	+ 109,4	"
Alumine.....	Al ³ — O ³ — 3HO	78,4	+ 197,8 ou + 65,3 × 3	"
Protoxyde de magnèse (hydraté).....	Mn — O	35,5	+ 77,4	"
Bioxyde id. (hydraté).....	Mn — O ²	44,5	+ 58,1	"
Acide permanganique (dissous).....	Mn ² — O ² — HO	120	"	+ 89
Acide chromique.....	Cr ² O ³ hydraté + O ²	103	+ 12,1	+ 11,0 (†) ou + 3,2 × 3
Protoxyde de fer (hydraté).....	Fe — O	36,6	+ 34,5	"
Peroxyde de fer (hydraté).....	Fe ² — O ²	80	+ 93,6 ou + 31,9 × 3	"
Oxyde magnétique (B.).....	Fe ² — O ²	116	+ 114,5 ou + 33,6 × 3	"
	FeO — Fe ² O ³		4,5	"
Oxyde d'or (hydraté).....	Au ² — O ³	221	+ 5,6	"
Oxyde de zinc } anhydre.....	Zn — O	40,5	+ 53,2	"
	hydraté.....	39,5	+ 41,8	"
Oxyde de cadmium (hydraté).....	Cd — O	64	+ 33,2	"
Oxyde de plomb } anhydre.....	Pb — O	111,5	+ 25,5	"
	hydraté.....	120,5	+ 26,7	"
Protoxyde de plomb.....	Pb ² — O	71,4	+ 21,0	"
Bioxyde de cuivre } anhydre.....	Cu — O	30,7	+ 19,2	"
	hydraté.....	28,7	+ 19,0	"
Protoxyde d'étain (hydraté).....	Sn — O	67	+ 31,9	"
Bioxyde d'étain (hydraté).....	Sn — O ²	75	+ 67,9	"
Protoxyde de mercure.....	Hg ² — O	208	+ 21,1	"
Bioxyde de mercure (jaune).....	Hg + O	108	+ 15,5	"
Oxyde d'argent.....	Ag — O	116	+ 3,5 (†)	"
Sesquioxyde d'argent (B.).....	Ag ² — O ³	240	+ 10,5	"
Oxyde de bismuth (W.).....	Bi — O ²	234	+ 19,8	"
Oxyde antimonique (D.).....	Sb — O ³	174	+ 12,3	"

(*) Les chaleurs de dissolution des alcalis sont empruntées à M. Berthelot. Sans modifier les bases expérimentales de M. Thomsen, on a fait subir à ses calculs, dans les Tableaux X et XI, les petits changements nécessaires pour les mettre en harmonie avec les autres données des présents Tableaux, telles que la chaleur de formation de l'eau : + 31,5 au lieu de 31,7, et les chiffres du Tableau X.

(†) Rectifié d'après B.



TABLEAU VIII. — Sels halogènes.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUI-VALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.				AUTEURS.
			Sel solide.		Sel dissous.		
Chlorure de potassium...	K + Cl	-74,6	-105,0		-100,8		T.
Id. de sodium.....	Na + Cl	-58,5	-97,3		-95,2		T.
Id. d'ammonium...	Nz + H ⁺ + Cl	-53,5	-76,7		-72,7		B.
Id. de strontium...	Sr + Cl	-79,3	-92,3		-97,8		T.
Id. de baryum...	Ba + Cl	-104,0	x = 31,7		x = 32,7		B.
			Br		Br		
			gaz.	liquide.	gaz.	liquide.	
Bromure de potassium...	K + Br	-119,1	-100,4	-95,4	-95,0	-91,0	T.
			I		I		
			gaz.	solide.	gaz.	solide.	
Iodure de potassium.....	K + I	-166,1	-85,4	-80,0	-80,1	-74,7	T.

TABLEAU IX. — Formation des sulfures métalliques (*)

NOMS.	COMPOSANTS.	EQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE, le composé étant		ÉTATS.
			solide.	dissous.	
Sulfure de potassium..	K + S	55,1	— 51,1	— 56,2	T. Sub.
Polysulfure id.....	KS + S ²	103,1	— 6,2	— 2,6 ⁽¹⁾	Sub.
Sulfhydrate id.....	KS + HS gaz.	71,1	— 9,1	— 2,9 ⁽¹⁾	Sub.
Sulfure de sodium...	Na + S	39,0	+ 44,2	+ 51,6	T. Sub.
Polysulfure id.....	NaS + S ²	87	+ 5,1	+ 2,5 ⁽¹⁾	Sub.
Sulfhydrate de sodium..	NaS + HS gaz.	56	+ 9,3	+ 3,9 ⁽¹⁾	Sub.
Sulfure d'ammonium...	Az + IP + S	31	"	— 38,4	B.
Sulfhydrate id.....	Az + IP + HS	51	"	— 3,6 ⁽¹⁾	B.
Id. id.....	Az + IP + S ² solide.	51	— 39,8	— 36,6	B.
Sulfure de strontium..	Sr + S	59,8	— 47,6	— 53,0	Sub.
Id. de calcium....	Ca + S	36	— 46,6	— 49,0	Sub.
Id. de baryum....	Ba + S	84,5	— 15,6	"	Sub.
Id. de fer.....	Fe + S	44	— 11,9	"	B.
Id. de zinc.....	Zn + S	48,5	— 21,5	"	B.
Id. de plomb....	Pb + S	119,5	— 8,9	"	B.
Id. de cuivre(proto.)..	Cu ¹ + S	79	— 10,1	"	T.
Id. de cuivre.....	Cu + S	47,5	— 5,1	"	T.
Id. de mercure....	Hg + S	116	— 9,9	"	B.
Id. d'argent.....	Ag + S	124	— 1,5	"	B.

(*) Ces nombres se rapportent au soufre solide; pour passer au soufre gazeux vers 116°, il suffirait d'y ajouter + 1,3. Vers 1000° la correction serait beaucoup plus forte (p. 58); mais elle n'est pas connue avec certitude. Les sulfures solides métalliques, à partir du manganèse, sont ici les sulfures précipités, aucune expérience n'ayant été faite sur les sulfures cristallisés.

(¹) Composants dissous.

On peut tirer des Tableaux précédents certaines relations générales, que la chaleur, dégagée dans la formation des combinaisons, présente avec leur stabilité et leurs réactions; avec les proportions multiples de leurs éléments; avec la fonction et la famille chimique de ces éléments; enfin avec leur masse elle-même, c'est-à-dire leur équivalent ou poids atomique.

Mais cette discussion ne saurait trouver place dans le cadre du présent Ouvrage; je me bornerai à renvoyer au Mémoire que j'ai publié sur cette question (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 387; 1880) et à mon *Essai de Méc. chimique*, t. I, p. 344, 353, 358, 363, 367, 369, 381, 383, 404, 540; et t. II, p. 18, 88, 424, 469, etc.

TABLEAU X. — Formation des composés cyaniques d'après B.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVALENT du composé.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE CORPUSC.		
				gazous.	liquide.	solide.
Cyanogène.....	C ² (diamant) + Az Cy + Az ²	C ² Az C ² Az ²	26 52	37,3 74,5	" "	33,9 67,7
Acide cyanhydrique.....	C ² (diamant) Az + H Cy gaz + H	C ² AzH CyH	27 27	29,3 7,8	23,8 13,5	23,4 13,1
Chlorure de cyanogène..	C ² (diamant) + Az + Cl Cy + Cl	C ² AzCl CyCl	61,5 61,5	55,7 13,6	27,2 9,9	" "
Cyanhydrate d'ammon....	C ² (diamant) + Az + H ⁺ Cy + Az + H ⁺	C ² AzH, AzH ⁺ CyAu	44 44	" "	" "	1,3 36,4
Cyanure de potassium...	C ² (diamant) + Az + K Cy + K	C ² AzK CyK	65,4 65,4	" "	" "	27,4 61,7
Cyanure de sodium.....	Cy + Na	CyNa	49	"	"	59,9
Cyanure de mercure.....	C ² (diamant) + Az + Hg Cy + Hg	C ² AzHg CyHg	126 126	" "	" "	26,9 10,4
Cyanate de potasse.....	C ² (diamant) + Az + K + O ² CyK + O ²	C ² AzK ² CyK ²	84,4 84,4	" "	" "	96,8 69,7
Acide sulfocyanique (Jo).	Cy + S ² + H	CyS ² H	59	"	"	19,9
Sulfocyanate K (Jo)....	Cy + S ² + K	CyS ² K	97,4	"	"	84,7
Sulfocyanate Na (Jo)....	Cy + S ² + Na	CyS ² Na	95	"	"	72,1
Sulfocyanate Am (Jo)....	Cy + S ² + Az + H ⁺	CyS ² Am	72	"	"	53,4
Id. Hg (Jo)....	Cy + S ² + Hg	CyS ² Hg	158	"	"	"
Acide ferrocyanhydrique.	3H Cy dissous + FeO pp Fe + H ⁺ + 3 Cy	Cy ³ FeH	168	"	"	33,6
Ferrocyanure de potassium	3H Cy diss. + 3K O diss. + FeO pp Fe + K ⁺ + Cy ³	Cy ³ FeK ³	184,2	"	"	39,3
						185,3 (KCy diss.)

TABLEAU XI. — Formation des principaux oxydes solides, depuis leurs éléments pris dans leur état actuel.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	ÉQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Azotates.....	$Az + O^2 \rightarrow K$	101,1	-- 118,7
	$Az + O^2 \rightarrow Na$	85	-- 110,6
	$Az^2 + O^2 \rightarrow H^2$	80	-- 87,9
	$Az + O^2 \rightarrow Sr$	103,8	-- 109,8
	$Az + O^2 \rightarrow Ca$	89	-- 101,2
	$Az + O^2 \rightarrow Pb$	165,5	-- 53,8
	$Az + O^2 \rightarrow Ag$	170	-- 28,7
	$S + O^2 \rightarrow K$	87,1	-- 171,1
Sulfates.....	$S + O^2 \rightarrow Na$	71	-- 163,2
	$S + O^2 \rightarrow H^2 \rightarrow Az$	66	-- 142,9
	$S + O^2 \rightarrow Sr$	91,8	-- 161,7
	$S + O^2 \rightarrow Ca$	68	-- 160,0
	$S + O^2 \rightarrow Mg$	60	-- 150,6
	$S + O^2 \rightarrow Mn$	71,5	-- 123,8
	$S + O^2 \rightarrow Pb$	151,5	-- 107,0
	$S + O^2 \rightarrow Zn$	89,5	-- 114,4
Bisulfate.....	$S + O^2 \rightarrow Ca$	79,7	-- 90,2
	$S + O^2 \rightarrow Ag$	156	-- 82,9
Hyposulfate.....	$S^2 + O^2 \rightarrow K$	127,1	-- 236,0
Sulfite.....	$S + O^2 \rightarrow K$	119,1	-- 205,7
Bisulfite.....	$S + O^2 \rightarrow K$	79,1	-- 136,3
Hyposulfite.....	$S^2 + O^2 \rightarrow K$	111,1	-- 184,6
Chlorates.....	$Cl + O^2 \rightarrow K$	122,0	-- 94,6
	$KCl + O^2$	"	-- 11,0
	$Cl + O^2 \rightarrow Na$	106,5	-- 85,1
	$NaCl + O^2$	"	-- 12,3
Bromate.....	$BaCl + O^2$	152,1	-- 12,6
	$Brogaz + O^2 \rightarrow K$	167,1	-- 87,6
Iodate.....	$KBr + O^2$	"	-- 11,1
	$Igaz + O^2 \rightarrow K$	211,1	-- 128,1
Perchlorates.....	$KI + O^2$	"	-- 44,1
	$Cl + O^2 \rightarrow K$	138,6	-- 112,5
	$KCl + O^2$	"	-- 7,5
	$Cl + O^2 \rightarrow Na$	119,1	-- 110,2
	$NaCl + O^2$	"	-- 3,0
	$BaCl + O^2$	168,1	-- 1,1
Phosphates.....	$Cl + O^2 \rightarrow Az + H^2$	117,5	-- 79,7
	$P + O^2 \rightarrow Na^3$	161	-- 451,6
	$P + O^2 \rightarrow Ca^2$	155	-- 460,6
Carbonates..... (carbone diamant.)	$C + O^2 \rightarrow K$	69,1	-- 138,9
	$C + O^2 \rightarrow Na$	53	-- 135,1
	$C + O^2 \rightarrow Sr$	72,8	-- 139,1
	$C + O^2 \rightarrow Ca$	50	-- 134,7

TABLEAU XI (suite). — Formation des principaux oxydes solides, depuis leurs éléments pris dans leur état actuel.

NOMS.	ÉLÉMENTS.	EQUIVAL.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Carbonates..... (Carbone dissant.)	$C + O^2 = Mg$	12	-- 133,8
	$C + O^2 = Mn$	57,5	-- 104,0
	$C + O^2 = Pb$	133,5	-- 83,3
	$C + O^2 = Zn$	62,5	-- 97,1
	$C + O^2 = Ag$	178	-- 60,2
Bicarbonates.....	$C^2 + O^2 = K + H$	100,1	-- 232,8
	$C^2 + O^2 = Na + H$	84	-- 227,0
Formiates..... (même remarque.)	$C^2 + H = K + O^2$	79	-- 205,6
	$C^2 + H = Na + O^2$	84,1	-- 154,8
Acétates..... (même remarque.)	$C^2 + H = K + O^2$	68	-- 149,6
	$C^2 + H = Na + O^2$	98,1	-- 184,9
	$C^2 + H = Az + O^2$	82	-- 179,2
Oxalates..... (même remarque.)	$C^2 + H^2 = K + O^2$	77	-- 150,6
			323,6
	$C^2 = K^2 + O^2$	166,2	ou
			161,8 × 2
			-- 313,8
Oxalates..... (même remarque.)	$C^2 = Na^2 + O^2$	134	ou
			156,9 × 2
	$C^2 = H^2 = Az^2 + O^2$	154	-- 273,4
			ou
Chromates.....	$Cr^2 O^3 pp + O^2 = K^2$	174,2	-- 136,5
	$Cr^2 O^3 pp + O^2 = Na^2$	142	-- 158,5
Bichromates.....	$Cr^2 O^3 pp + O^2 = K$	177,1	ou
	$Cr^2 O^3 pp + O^2 = Az + H^2$	146	70,2 × 2
SELS ACIDES.			
Bisulfates.....	$SO^2 + SO^2 K = S^2 O^2 K$	137,1	-- 13,1
	$SO^2 H sol. + SO^2 K$	136,1	
	$= S^2 O^2 KH$	"	-- 7,5
Bichromate.....	$SO^2 H sol. + SO^2 Na$	120	
	$= S^2 O^2 Na H$	"	-- 8,1
	$CrO^2 + CrO^2 K$	177,1	-- 1,9
HYDRATES.			
Hydrates.....	$KO + HO$	47,1	-- 21,2
	$NaO + HO$	40	-- 17,8
	$BaO + HO$	85,6	-- 8,8
	$SrO + HO$	60,8	-- 8,6
	$CaO + HO$	37	-- 7,55

TABLEAU XII. — Chaleur dégagée par la combustion d'un corps quelconque, au moyen de divers agents oxydants.

NOM DE L'AGENT OXYDANT.	FORMULES.	ÉQUI-VALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.
Oxygène libre.....	O	8	A calories
Oxyde de cuivre.....	Cu O	39,7	A—19,3
Oxyde de plomb.....	Pb O	111,5	A—55,5
Protoxyde d'étain.....	Sn O	67	A—33,9
Bioxyde d'étain.....	$\frac{1}{2}$ Sn O ²	37,5	A—31,0
Oxyde d'antimoine.....	$\frac{1}{2}$ Sb O ³	38,1	A—31,1
Oxyde de mercure.....	Hg O	108	A—55,5
Oxyde de bismuth.....	$\frac{1}{2}$ Bi O ³	78	A—6,6
Oxyde d'argent.....	Ag O	116	A—3,5
Protoxyde d'azote.....	Az O	23	A+10,3
Bioxyde d'azote.....	$\frac{1}{2}$ Az O ²	15	A+10,8
Acide hypoazotique liquide.	$\frac{1}{2}$ Az O ²	11,5	A—0,4
Acide azotique liquide.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² H ⁽¹⁾	13,6	A—1,4
Azotate de potasse.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² K ⁽²⁾	20,2	A—5,4 ou bien A—2,5
Azotate de soude.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Na ⁽²⁾	17	A—4,4 ou bien A—2,3
Azotate de strontiane.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Sr ⁽²⁾	11,2	A—5,4
Azotate de baryte.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Ba ⁽²⁾	26,1	A—5,5
Azotate de plomb.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Pb ⁽²⁾	28,9	A—8,8
Azotate d'argent.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Ag ⁽²⁾	34	A—4,8
Azotate d'ammoniaque.....	$\frac{1}{2}$ Az O ² Az H ⁽¹⁾	40	A+25,0
Chlorate de potasse.....	$\frac{1}{2}$ Cl O ² K ⁽²⁾	30,4	A—1,8
Percchlorate de potasse.....	$\frac{1}{2}$ Cl O ³ K ⁽²⁾	17,3	A—0,9
Bioxyde de manganèse.....	Mn O ² ⁽¹¹⁾	33,5	A—10,7
Bichromate de potasse.....	$\frac{1}{2}$ Cr ² O ³ K ⁽¹²⁾	49,1	A—7,9

(1) On suppose que l'hydrogène se sépare à l'état d'eau liquide.

(2) A—5,4 répond à la formation du carbonate de potasse; A—1,6, à celle du bicarbonate. On suppose que le corps combustible, composé défini ou mélange, renferme assez de carbone pour transformer tout le potassium en carbonate. La quantité A répond à la combustion de cette même dose de carbone par l'oxygène libre, formant de l'acide carbonique.

(3) Mêmes hypothèses pour la soude.

(4) Mêmes hypothèses pour la strontiane.

(5) Mêmes hypothèses pour la baryte.

(6) On suppose le plomb réduit à l'état métallique.

(7) Même hypothèse pour l'argent.

(8) On suppose que l'hydrogène se sépare à l'état d'eau liquide.

(9) On suppose le potassium et le chlore unis sous forme de chlorure, dans le résidu.

(10) Même hypothèse.

(11) On suppose le manganèse changé en protoxyde.

(12) Mêmes hypothèses que pour l'azotate de potasse.

TABLEAU XIII. — Décompositions multiples d'un composé explosif, par M. Berthelot.

AzO ⁶ H, AzH ³ solide (*)		
	E.C.	
	Liquide.	gaz.
Az ² O ⁷ + 3H ² O ² .....	— 29,5	— 10,2
Az ² + O ² + 2H ² O ² .....	— 50,4	— 30,7
Az + AzO ² + 2H ² O ² .....	— 28,5	— 9,2
$\frac{2}{3}$ Az + $\frac{2}{3}$ AzO ² + 2H ² O ² .....	"	— 23,3
$\frac{1}{2}$ Az + $\frac{1}{2}$ AzO ² + 2H ² O ² .....	— 18,8	— 20,5
$\frac{1}{3}$ AzO ⁶ H + $\frac{8}{3}$ Az + $\frac{1}{3}$ H ₂ O.....	— 51,7	— 33,4
AzO ⁶ H + AzH ³ (tous gaz).....	"	— 41,3

(*) Si le sel était fondu, ces nombres devraient être accrus de + 4 environ.

TABLEAU XIV. — Formation des principaux sels, dans l'état dissous ou précipité, au moyen des acides dissous (1 équiv. dissous dans 2 litres ou 4 litres de liqueurs) vers 15 degrés, d'après MM. Berthelot et Thomson.

BASES.	CHLORURES HCl 1 eq. = 2 l.	AZOTATES AzO ³ H 1 eq. = 2 l.	ACETATES C ² H ³ O ² 1 eq. = 2 l.	FORMIATES C ² H ³ O ² 1 eq. = 2 l.	OXALATES C ² H ² O ⁴ 1 eq. = 2 l.	SULFATES SO ⁴ H ² 1 eq. = 2 l.	SULFURES HS 1 eq. = 8 l.	CYANURES CN ² H 1 eq. = 2 l.	CARBONATES C ³ H ³ 1 q. = 12 l.
NaO ⁽¹⁾	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	15,85	3,85	3,0	10,1
KO	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
AzHP	11,45	11,5	11,0	11,0	11,7	14,5	3,1	1,3	5,3
CaO ⁽²⁾	14,9	13,9	13,4	13,5	18,4	15,6	3,9	3,2	9,8
BaO ⁽³⁾	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7	18,4	"	3,2	11,1
SrO ⁽⁴⁾	14,9	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4	"	3,1	10,5
MgO ⁽⁵⁾	13,8 (6)	13,8	"	"	"	15,6	"	"	9,0
MnO ⁽⁷⁾	11,8	11,7	11,3	10,7	14,3	13,5	5,1	"	6,8
FeO	10,7	"	9,9	"	"	12,5	7,3	"	5,0
NiO	11,4	"	"	"	"	13,1	"	"	"
CoO	10,6	"	"	"	"	13,3	"	7,2	"
ClO	10,1	10,1	"	"	"	11,0	"	7,3	"
ZnO	9,8	9,8	8,9	9,1	13,5	11,7	9,6	"	5,5
PhO	7,7 (8)	7,7	6,5	6,6	12,8	10,7	13,3	"	6,7
	10,7 (9)	"	"	"	"	"	"	"	"
CuO	7,5	7,5	6,2	6,6	"	9,2	15,8	"	3,4
HgO	9,45 (10)	"	3,0	"	7,0	"	14,35	15,5	"
AgO	10,1 (11)	5,2	4,7	"	11,9	7,2	17,9	20,9	6,9
$\frac{1}{3}$ Al ³ O ³	9,3	"	"	"	"	10,5	"	"	"
$\frac{1}{3}$ Fe ² O ³	5,9	5,9	4,5	"	"	5,7	"	"	"
$\frac{1}{3}$ Cr ² O ³	6,9	"	"	"	"	8,1	"	"	"

(1) 1 équiv. = 2 litres. — (2) 1 équiv. = 2 litres. — (3) 1 équiv. = 6 litres. — (4) 1 équiv. = 10 litres. — (5) Précipité; observation qui s'applique aux oxalates et aux carbonates to roux et métalliques, ainsi qu'aux oxydes et sulfures métalliques. — (6) Cristallisé. — (7) 1 équiv. = 1 litre; ce qui s'applique à tous les sels formés par des oxydes insolubles. — (8) Très étendu. — (9) HgCl solide; + 11,0; HBr étendu; Hg ltr dis. ; + 17,7; solide + 15,1; Hl étendu, Hcl roux; + 21,2. — (10) HBr étendu + AgO; + 11,2 a + 21,7; Hl étendu + AgO; + 26,5 d'abord, puis + 12,1.

La chaleur dégagée dans la formation des sels métalliques varie notablement avec la concentration; il en est de même pour les sels ammoniacaux formés par les acides faibles et pour les alcoolates alcalins. La formation des bromures et iodures solubles dégage



en général la même quantité de chaleur que la formation des chlorures correspondants. Il en est de même des azotates, chlorates, bromates, hyposulfates solubles. La formation des sels solubles de lithine et d'oxyde de thallium dégage la même chaleur que celle des sels de soude correspondants.

En général, les sels solubles formés par l'union d'une même base avec les acides forts dégagent des quantités de chaleur très voisines les unes des autres, comme le montre le Tableau XIV. Il en résulte que l'on peut prévoir, dans une certaine mesure, la chaleur dégagée par l'union de cette base avec un acide dont on connaît à peu près la force relative.

De même les bases alcalines, alcalino-terreuses et jusqu'à la magnésie, en formant des sels solubles par leur union avec un même acide, dégagent des quantités de chaleur fort voisines les unes des autres, et il en est de même, si l'on compare entre eux les sels solubles des oxydes formés par les métaux proprement dits, facilement oxydables, tels que le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium.

TABLEAU XIV. — Chaleur dé gagnée dans la formation des composés organiques de pu

NOMS.	COMPOSANTS.	POIDS moléculaire.
<i>Carbures.</i>		
Carbone amorphe changé en diamant.....	$C^2$	12
Oxyde de carbone.....	$C^2 + O^2$	28
Acide carbonique.....	$C^2 + O^2$	44
Acétylène.....	$2(C^2 + H)$	26 ou $13 \times 2$
Éthylène.....	$2(C^2 + H^2)$	28 ou $14 \times 2$
Méthyle (hydure d'éthylène).....	$2(C^2 + H^2)$	30 ou $15 \times 2$
Formène.....	$C^2 + H^2$	16
Amylène.....	$C^{10} + H^{10}$	70 ou $14 \times 5$
Diamylène.....	$2(C^{10} + H^{10})$	140
Benzine.....	$C^{12} + H^6$	78
Dipropargyle.....	$2(C^6 + H^2)$	78
Naphtaline.....	$C^{20} + H^8$	128
Térébenthène liquide.....	$C^{14} + H^{10}$	136
Anthracène.....	$C^{28} + H^8$	178
<i>Alcools.</i>		
Alcool méthylique.....	$C^2 + H^2 + O^2$	32
Alcool ordinaire.....	$C^2 + H^6 + O^2$	46
Phénol.....	$C^6 + H^6 + O^2$	94
Glycol.....	$C^2 + H^6 + O^2$	62
Glycérine.....	$C^3 + H^8 + O^2$	92
Mannite et dulcité.....	$C^{12} + H^{12} + O^{12}$	182
Glucose et isomères.....	$C^{12} + H^{12} + O^{12}$	180
Éther ordinaire.....	$C^2 + H^6 + O^2$	74
Polyglucosides (saccharose, amidon, cellulose), etc.....	$n(C^6 + H^{12} + O^{12})$ $- mH^2O^2$	$180n$ $- 18m$
Aldéhyde.....	$C^2 + H^2 + O^2$	44
Acétone.....	$C^3 + H^6 + O^2$	58

¹⁾ Les chaleurs de combustion sont connues à 1 ou 2 centièmes près. Les chaleurs de formation, qui en sont absolu de la chaleur de combustion. On admet :  $C^2$  diamant +  $O^2 = C^2O^2 + 95,0$ .

leurs éléments : carbone diamant, hydrogène gazeux, oxygène gazeux, azote gazeux,

CHALEUR DÉGAGÉE le composé étant				AUTEURS.	CHALEUR de combustion (1) à pression constante (état actuel).
gazeux.	liquide	solide.	dissous.		
<i>Carbures.</i>					
"	"	+ 3,0	"	F. et S.	97
+ 25,8	"	"	"	B.	68,2
+ 91	"	+ 100,1	+ 99,6	F. et S.	"
- 61,1	"	"	"	[B.] T.	318,1
- 15,4	"	"	"	[B.] D. F. et S.	341,4
+ 5,7	"	"	"	A. T.	389,3
+ 18,5	"	"	"	[B.] T.	213,5
+ 5,4	+ 10,6	"	"	(B. D. F. et S.	804,4
+ 26,1	+ 33,0	"	"	A. T.	1597
- 19,0	- 5,0	- 2,7	"	F. et S.	776
- 82,8	"	"	"	[B.] T.	833,6 (gaz)
+ 8,6	+ 17	- 42,0	- 37,4	B. et Og.	1258
"	"	- 115	"	Rech.	1475
"	"	"	"	F. et S. D.	1776
"	"	"	"	Rech.	1776
<i>Alcools.</i>					
+ 53,6	+ 62	"	+ 64,0	F. et S.	179
+ 60,7	+ 70,5	"	+ 73,0	[B.] D. A. F. S.	324,5
"	+ 34	+ 36,3	+ 32,0	F. et S.	737
"	+ 114,7	"	+ 113,4	L.	283
"	+ 165,5	+ 169,4	+ 164	L.	393,5
"	"	+ 290	+ 285 (Mau.)	Rech.	753 à 760
"	"	+ 269	+ 167 (Gluc.)	Rech.	709 à 701
+ 65,3	+ 72	"	+ 78	[B.] D. F. et S.	649
"	"	+ 269 n	(Approximatif)	Rech.	n × (709 à 726)
+ 50,5	+ 56,5	"	+ 60,1	B. et Og.	269,5
+ 57,5	+ 65	"	+ 67,5	F. et S.	424

déduites, sont affectées d'une probabilité d'erreur égale à la valeur de cette approximation, rapportée au chiffre

TABLEAU XV. (Suite et fin.) -- Chaleur dégagée dans la formation des composés gazeux, oxygène gazeux,

NOMS.	COMPOSANTS.	POIDS moléculaires.
<i>Acides.</i>		
Acide formique.....	$C^1 + H^2 + O^1$	46
Id. acétique.....	$C^2 + H^3 + O^2$	60
Id. margarique.....	$C^{12} + H^{22} + O^4$	256
Id. stéarique.....	$C^{18} + H^{36} + O^4$	284
Id. benzoïque.....	$C^7 + H^6 + O^2$	122
Id. oxalique.....	$C^2 + H^2 + O^4$	90
Id. tartrique.....	$C^4 + H^6 + O^{12}$	150
<i>Ethers.</i>		
Éthers composés formés par les acides organiques.....	Acide + Alcool + eau	"
Trioléine.....	$C^{11} + H^{61} + O^{12}$	884
Éther azotique.....	$C^1 + H^3 + Az + O^6$	91
Nitroglycérine.....	$C^3 + H^5 + Az^2 + O^{16}$	227
Nitromannite.....	$C^{12} + H^8 + Az^6 + O^{30}$	439
<i>Composés</i>		
Oxamide solide.....	$C^1 + H^2 + Az^2 + O^1$	88
Fulminate de mercure.....	$C^1 + Az^2 + Hg^2 + O^1$	284
Poudre-coton.....	$C^6 + H^{12} + Az^{11} + O^{61}$	1143
Collodion.....	$C^{18} + H^{31} + Az^3 + O^{70}$	1053
Nitrobenzine.....	$C^7 + H^5 + Az + O^1$	123
Binotrobenzine.....	$C^{12} + H^5 + Az^2 + O^1$	168
Acide picrique.....	$C^{12} + H^3 + Az^3 + O^{15}$	239
Picrate de potasse.....	$C^{12} + H^3 + K + Az^3 + O^{15}$	267
Picrate d'ammoniaque.....	$C^{12} + H^3 + Az^3 + O^{15}$	246
Cyanogène.....	$2(C^2 + Az)$	$26 \times 2$ ou $52$
Acide cyanhydrique.....	$C^2 + Az + H$	27
Nitrate de diazobenzol.....	$C^7 + H^5 + Az^2 + O^6$	167

posés organiques depuis leurs éléments : carbone diamant, hydrogène gazeux, azote gazeux, etc.

CHALEUR DÉGAGÉE le composé étant				AUTEURS.	CHALEUR de combustion à pression constante (état actuel).
gazeux.	liquide.	solide.	dissous.		
<i>Acides.</i>					
- 88,2	+ 93,0	- 95,5	- 93,1	B.	70 (liq.)
- 121,5	- 126,6	129,1	127,0	B.	199,4 (liq.)
"	"	233	"	F. et S.	2385
"	"	126	"	Rech.	2808
"	"	- 5 $\frac{1}{2}$	- 67,5	Rech.	(2759 F. et S.)
"	"	197	- 194,7	B. Rech.	811
"	"	- 372	- 368,7	Rech.	60
"	"	"	"	Rech.	211
<i>Éthers.</i>					
"	Approxim. = chaleur dégagée dans la formation de l'acide + chaleur de formation de l'alcool - chaleur de formation de l'eau - 2,0 pour chaque équivalent d'alcool.	"	"	B.	Somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool + 2,0 ; approximativement.
"	+ 128	"	"	D.	8718
"	+ 19,3	"	- 50,3	B.	311
"	+ 98	"	"	B.	356,5
"	"	- 119	"	Sa. et Vic.	691
<i>azotés.</i>					
"	"	+ 140	"	B.	286
"	"	+ 62,9	"	B. et Vic.	250,9 (11 g litre)
"	"	- 62 $\frac{1}{2}$	"	Sa. et Vic.	633
"	"	- 696	"	B.	2629,5
"	+ 4,1	+ 6,9	"	B.	732
"	"	+ 12,7	"	B.	689
"	"	- 49,1	- 41,0	Sa. et Vic.	618,4
"	"	- 117,5	- 107,5	Sa. et Vic.	619,7 (bicarb. K)
"	"	- 80,1	+ 71,4	Sa. et Vic.	690,9
- 74,5	"	"	- 67,7	B.	262,5
- 79,5	- 23,8	"	- 23,4	B.	158 (Cy gaz)
"	"	- 47,4	"	B. et Vic.	782,9

TABLEAU XVI. — Formation des aldéhydes et des acides organiques par oxydation.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	CHALEUR désagée.	ÉTAT PHYSIQUE du composé.
<i>1° Avec les carbures d'hydrogène.</i>				
Aldéhyde éthylique....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O$	+ 65,9	gaz.
Aldéhyde orthopropy- lique.....	$C^3H^6 + O^2$	$C^3H^4O$	+ 71,9	liquide.
Aldéhyde isopropylique.	$C^3H^6 + O^2$	$C^3H^4O$	+ 87,3	liquide.
Acide acétique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2$	+ 83,3	liquide.
Acide propionique....	$C^3H^6 + O^2$	$C^3H^4O^2$	+ 133,2	gaz.
Acide oxalique.....	$C^2H^2 + O^2$	$C^2H^2O^4$	+ 138,3	liquide.
Acide acétique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2$	+ 133,9	solide.
Acide propionique....	$C^3H^6 + O^2$	$C^3H^4O^2$	+ 153,3	liquide.
Acide oxalique.....	$C^2H^2 + O^2$	$C^2H^2O^4$	+ 258	solide.
Acide acétique.....	$C^2H^4 + O^2 + H^2O^2$	$C^2H^2O^2$	+ 118,7	liquide.
Acide formique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 121,2	solide.
Acide formique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 128,9	gaz.
Acide formique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 143,5	liquide.
Acide formique.....	$C^2H^4 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 177,3	solide.
<i>2° Avec les aldéhydes.</i>				
Acide acétique.....	$C^2H^2O + O^2$	$C^2H^2O^2$	+ 67,3	Tous corps gazeux.
Acide propionique....	$C^3H^4O + O^2$	$C^3H^4O^2$	+ 66,4	État actuel.
Acide propionique....	$C^3H^4O + O^2$	$C^3H^4O^2$	+ 74,0	État actuel.
<i>3° Avec les alcools.</i>				
Acide formique liquide.	$C^2H^4O^2 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 100	État actuel.
Acide acétique liquide.	$C^2H^4O^2 + O^2$	$C^2H^2O^2 + H^2O^2$	+ 155,1	Id.
Acide valérienique liquide.	$C^5H^{12}O^2 + O^2$	$C^5H^{10}O^2 + H^2O^2$	+ 131	Id.
Acide margarique so- lide.....	$C^{22}H^{50}O^2 + O^2$	$C^{22}H^{48}O^2 + H^2O^2$	+ 180	Id.
Acide oxalique solide..	$C^2H^2O^2 + O^2$	$C^2H^2O^4 + 2H^2O^2$	+ 261	Id.
Acide oxalique solide..	$C^2H^2O^2 + O^2$	$C^2H^2O^4 + H^2O^2$	+ 139,4	Id.

TABLEAU XVII. — Divers composés organiques.

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUI-VALENTS.	CHALEUR dégagée.	
<i>Formation des amides par les sels ammoniacaux.</i>					
Amide formique.....	$C^2H^2O^4, AzH^3$ (diss.).	$C^2H^1AzO^2$ (dissous).	45	— 1,0	
Nitrite formique ou acidecyanhydrique	$C^2H^2O^4, AzH^3$ (diss.).	$C^2H^1Az$ (dissous)....	27	— 10,4	
Oxamide.....	$C^2H^2O^6, 2AzH^3$ (cris.).	$C^2H^1Az^2O^4$ (solide).	88	— 1,2×3	
<i>Formation des corps isomères et polymères.</i>					
Diamylène.....	$2C^{10}H^{10}$ {	$C^{10}H^{20}$ {	liquide....	149	— 11,8
			gazeux....	149	— 22,3
			gazeux....	149	— 15,4
Benzine.....	$3C^6H^6$ (action réelle)	$C^{12}H^{12}$ gaz.	78	— 171	
Dipropargyle.....	$3C^4H^2$ (act. théorique)	$C^{12}H^6$ gaz.	78	— 100,5	
	$C^{12}H^6$ (Benzine, idem)				

TABLEAU XVIII. — Formation des dérivés nitriques.

Composé organique +  $AzO^2H$  liquide = Dérivé nitrique +  $H^2O^2$  liquide.

NOMS.	COMPOSÉS.	ÉQUI-VALENTS.	CHALEUR dégagée.
Éther nitrique (B.).....	$C^2H^2(AzO^2H)$	91	— 6,2
Nitroglycérine (B.).....	$C^3H^7(AzO^2H)^3$	227	— 4,7×3
Nitromannite (B.).....	$C^{12}H^7(AzO^2H)^6$	453	— 3,9×6
Poudre-coton (B.).....	$C^{18}H^{10}O^{10}(AzO^2H)^{11}$	1143	— 11,4×11
Nitrobenzine (B.).....	$C^6H^5(AzO^2)$	123	— 36,6
Binitrobenzine (B.).....	$C^6H^4(AzO^2)^2$	168	— 36,2×2
Acide picrique (phénol trinitré) (Sa. et Vie.).....	$C^6H^3(AzO^2)^3O^2$	219	— 34,0×3
Benzine chloronitrée (B.)..	$C^6H^5Cl(AzO^2)$	157,5	— 36,4
Acide nitrobenzoïque (B.)..	$C^6H^4(AzO^2)O^2$	167	— 36,6
Naphtaline nitrée (Tr. et H.)..	$C^{10}H^7(AzO^2)$	174	— 36,5
Toluène nitré (Tr. et H.)...	$C^7H^7(AzO^2)$	137	— 38,0

TABLEAU XIX. — Chaleur de fusion des éléments et de quelques-uns de leurs composés.

NOMS.	FORMULES.	LOQIV.	TEMPÉRAT. de fusion.	CHALEUR de fusion.	AUTEUR.
Brome.....	Br	80	— 7,3	— 0,13	R.
Iode.....	I	127	— 113,6	— 1,49	R.
Soufre.....	S	16	— 113,6	— 0,15	P.
Phosphore.....	P	31	— 112,2	— 0,15	P.
Mercure.....	Hg	100	— 39,5	— 0,38	P.
Plomb.....	Pb	103	— 335	— 0,53	P.
Bismuth.....	Bi	210	— 265	— 0,6	P.
Étain.....	Su	59	— 335	— 0,84	P.
Gallium.....	Ga	35	— 30	— 0,66	B.
Cadmium.....	Cd	56	— 500.	— 0,65	P.
Argent.....	Ag	108	— 954	— 0,23	P.
Platine.....	Pt	98,6	— 1775	— 2,68	Vi.
Palladium.....	Pd	53	— 1500	— 1,9	Vi.
Eau.....	HO	9	0,0	— 0,715	Ds.
Chlorure d'iode.....	ICI	126,5	25	2,3	B.
Acide azotique anhydre.....	AzO ³	54	— 20,5	— 1,14	B.
Acide azotique monohydraté.....	AzO ³ , HO	63	17	0,6	B.
Acide sulfurique monohydraté.....	SO ³ , HO	49	8	— 0,43	B.
Id. bihydraté.....	SO ³ H, HO	58	8,8	— 1,84	B.
Naphtaline.....	C ¹⁰ H ⁸	128	79	— 1,6	Al.
Glycérine.....	C ³ H ⁸ O ³	92	17	— 3,9	B.
Acide formique.....	C ¹ H ² O ²	46	8,2	— 2,43	B.
Acide acétique.....	C ² H ⁴ O ²	60	17	— 2,5	B.
Benzine.....	C ⁶ H ⁶	78	— 1,5	— 2,27	Pett.
Benzine nitrée.....	C ⁶ H ⁵ AzO ²	123	— 3,0	— 2,74	Pett.
Phénol.....	C ⁶ H ⁵ O ²	94	— 42	— 2,34	Pett.
Azotate de soude.....	AzO ³ , NaO	85	— 333,5	5,5	P.
Azotate de potasse.....	AzO ³ , KO	101	— 306	— 1,9	P.



**TABEAU XX.** — Chaleur de volatilisation (chaleur latente) des éléments et de leurs principaux composés, rapportés à un même volume gazeux (22^{lit}, 32), sous la pression atmosphérique.

NOMS.	FORMULES.	POIDS molécul.	CHALEUR latente.	ACTEURS.
Brome (liquide).....	Br ²	160	7,2	R.
Iode (liquide).....	I ²	254	6,0	F.
Soufre (liquide).....	S ²	64	4,6	F.
Mercure (liquide).....	Hg ²	200	15,4	F.
Eau.....	H ² O ²	18	9,63	R.
Ammoniaque.....	Az H ³	17	4,4	R.
Protoxyde d'azote.....	2Az O	44	4,4	F.
Acide hypoazotique.....	Az O ²	46	4,3	B.
Acide azotique anhydre (liquide).....	2Az O ²	108	4,8	B.
Acide azotique hydraté.....	Az O ² H	63	7,23	B.
Acide sulfureux.....	2S O ²	64	6,2	F.
Acide sulfurique anhydre (solide).....	S ² O ⁶	80	11,8	B.
Acide carbonique (solide).....	2CO ²	44	6,1	F.
Sulfure de carbone.....	2CS ²	76	6,4	R.
Acide cyanhydrique.....	C ² Az H	27	5,7	B.
Chlorure de cyanogène.....	C ² Az Cl	91,5	8,3	B.
Amylène.....	C ⁶ H ⁶	70	5,25	B.
Diamylène.....	C ⁶ H ⁸	110	6,9	B.
Benzine.....	C ⁶ H ⁶	78	7,2	R.
Térébenthène.....	C ⁶ H ⁶	136	9,4	R.
Alcool méthylique.....	C ² H ⁶ (H ² O ² )	32	8,45	R.
Alcool ordinaire.....	C ² H ⁶ (H ² O ² )	46	9,8	R.
Aldéhyde.....	C ² H ² O ²	44	6,0	B.
Acétone.....	C ³ H ⁶ O ²	58	7,5	R.
Acide formique.....	C ¹ H ² O ²	46	4,8	B. et Og.
Acide acétique.....	C ² H ⁴ O ²	60	5,1	B. et Og.
Éther éthylicétique.....	C ⁴ H ⁸ (C ² H ⁴ O ² )	88	10,9	R.
Éther ordinaire.....	C ⁴ H ⁸ (C ² H ⁴ O ² )	74	6,7	R.

Le calcul des pressions exercées au moment de la décomposition des matières explosives exige, non seulement la connaissance de la chaleur dégagée par la transformation, mais aussi la connaissance de la chaleur spécifique des produits de l'explosion et celle de leur volume. Il est également nécessaire de savoir la chaleur spécifique des corps composants, afin de connaître les effets d'un certain échauffement sur ces corps. Enfin le volume qu'ils occupent sous un poids donné, lequel se déduit de leur densité, joue un rôle essentiel dans l'évaluation de la densité de changement et de la pression spécifique (p. 59). C'est ce qui m'a engagé à donner les Tableaux suivants.

TABLEAU XXI. — Chaleurs spécifiques des substances que l'on peut observer dans l'étude des matières explosives. — Gaz.

NOMS.	FORMULES.	POIDS moléculaire.	CHALEUR SPÉCIFIQUE à pression constante, rapportée	
			à 1 gramme.	au poids moléculaire sous le volume 22 ^l , 72 ^l .
Hydrogène.....	H ²	2	3,41	6,82 (1)
Oxygène.....	O ²	32	0,217	6,96
Azote.....	Az ²	28	0,244	6,82
Chlore.....	Cl ²	71	0,131 (0-200°)	8,58
Oxyde de carbone.....	C ² O ²	28	0,245	6,86
Bioxyde d'azote.....	Az ² O ²	30	0,232	6,96
Protoxyde d'azote.....	Az ² O ²	44	0,226 (0-200°)	9,94
Acide carbonique.....	C ² O ³	44	0,215 (0-200°)	9,50
Acide sulfureux.....	S ² O ³	64	0,154 (0-200°)	9,86
Vapeur d'eau.....	H ² O ²	18	0,48 (128°-220°)	8,64
Gaz chlorhydrique.....	HCl	36,5	0,185	6,75
Gaz sulfhydrique.....	H ² S ²	34	0,243	8,30
Gaz ammoniac.....	AzH ³	17	0,535 (0-200°)	9,11
Formène.....	C ² H ⁴	16	0,593 (0-200°)	9,5
Éthylène.....	C ² H ⁴	28	0,494 (0-200°)	11,3

(1) Ces nombres expriment de petites calories. On en déduit les chaleurs spécifiques à volume constant, en en retranchant la valeur constante 2,0.

TABLEAU XXII. — Chaleurs spécifiques des substances que l'on peut observer dans l'étude des matières explosives. — Solides et Liquides.

NOMS.	FORMULES.	EQUIV.	CHALEUR SPÉCIFIQUE rapportée	
			à 1 gramme.	au poids équivalent.
<i>Éléments.</i>				
Soufre.....	S	16	0,203 solide 0,231 liquide (120°-130°)	3,2 3,7
Phosphore.....	P	31	0,19 solide 0,20 liquide	5,9 6,3
Arsenic.....	As	75	0,081	6,1
Antimoine.....	Sb	122	0,051	6,2
Bismuth.....	Bi	210	0,031	6,5
Étain.....	Su	59	0,055	3,3
Carbone.....	C ²	12	0,202 graphite, coke 0,211 bois calciné	2,4 2,9
Fer.....	Fe	28	0,114	3,2
Zinc.....	Zn	32,5	0,096	3,1
Cuivre.....	Cu	31,5	0,093	3,0
Mercure.....	Hg	100	0,033	3,3
Plomb.....	Pb	103,5	0,0314	3,3
Argent.....	Ag	108	0,334	6,2
Platine.....	Pt	98,5	0,324	3,2
Or.....	Au	98,5	0,324	3,2
<i>Oxydes.</i>				
Magnésic.....	MgO	20	0,241	5,0
Oxyde de chrome.....	Cr ² O ³	66	0,19	11,5
Alumine.....	Al ² O ³	51	0,217	11,2
Oxyde de fer.....	Fe ² O ³	80	0,16	13,1
Oxyde de zinc.....	ZnO	40,5	0,13	5,4
Oxyde de cuivre.....	CuO	39,5	0,14	5,7
	Cu ² O	71	0,11	7,7
Oxyde de plomb.....	PbO	111,5	0,051	5,7
Silice.....	SiO ²	60	0,195	11,4
Bioxyde d'étain.....	SnO ²	75	0,093	11,0
<i>Chlorures et Sulfures.</i>				
Chlorhydrate d'ammon..	AzH ³ , HCl	53,5	0,373	20
Chlorure de potassium...	KCl	74,6	0,173	11,9
Id. sodium.....	NaCl	58,5	0,214	12,3
Id. baryum.....	BaCl	104	0,090	9,3
Id. calcium.....	CaCl	55,5	0,164	9,2
Id. d'argent.....	AgCl	143,5	0,091	13,1
Sulfure de potassium.....	KS	55,1	"	8,9 (1)
Id. de sodium.....	NaS	38	"	8,9 (1)
Id. de fer.....	FeS	44	0,136	6,0
Cyanoferrure de potassium sec.	C ² Az ² FeK ²	211	0,28	59

(1) Évaluation théorique.

TABLEAU XXII. (Suite.) — Chaleurs spécifiques des substances que l'on peut observer dans l'étude des matières explosives. — Solides et Liquides.

NOMS.	FORMULES.	ÉQUIV.	CHALEUR SPÉCIFIQUE rapportée	
			à 1 gramme.	au poids équivalent.
<i>Azotates.</i>				
Azotate de potasse.....	AzO ² K	101	0,239 solide	21,2
Id. soude.....	AzO ² Na	85	0,332 liquide	33,5
Id. baryte.....	AzO ² Ba	130,5	0,28	23,7
Id. strontiane.....	AzO ² Sr	105,8	0,18	19,0
Id. plomb.....	AzO ² Pb	165,5	0,11	18,2
Id. argent.....	AzO ² Ag	170	0,143	21,1
Id. ammoniacque.	AzO ² H. AzH ²	80	0,15	36,1
<i>Sulfates et Chromates.</i>				
Sulfate de potasse.....	SO ² K	87	0,190	16,6
Id. soude.....	SO ² Na	71	0,229	16,3
Id. chaux.....	SO ² Ca	68	0,18	13,7
Id. id. ....	SO ² Ba	116,6	0,11	12,6
Id. id. ....	SO ² Sr	91,8	0,11	13,1
Id. id. ....	SO ² Mg	60	0,22	13,5
Id. cuivre.....	SO ² Cu	80,5	0,131	11,1
Hyposulfite de potasse.....	S ² O ² K	91	0,10	18,7
Id. de soude.....	S ² O ² Na	79	0,221	17,5
Chromate de potasse.....	CrO ² K	97	0,19	21,0
Bichromate.....	Cr ² O ² K	117	0,187	18,2
Chromate de plomb.....	CrO ² Pb	161	0,09	14,5
<i>Carbonates.</i>				
Carbonate de potasse.....	CO ² K	69,1	0,21	15,0
Id. soude.....	CO ² Na	53	0,27	14,5
Id. chaux.....	CO ² Ca	50	0,209	10,5
Id. baryte.....	CO ² Ba	98,5	0,11	10,7
Id. plomb.....	CO ² Pb	151	0,115	10,7
<i>Chlorates.</i>				
Chlorate de potasse.....	ClO ² K	123,6	0,21	21,7
Perchlorate.....	ClO ² K	138,6	0,19	26,1
<i>Eau, Acides, Composés organiques.</i>				
Eau.....	HO	9	1 liquide	9
Acide azotique.....	AzO ² .HO	63	0,50 solide	1,5
Acide sulfurique.....	SO ² .HO	70	0,155 liquide	28
Benzine.....	C ² H ⁶	78	0,31 liquide	16,7
Alcool.....	C ² H ⁶ O ²	46	0,11 liquide	31,0
Glycérine.....	C ³ H ⁸ O ³	92	0,593 vers 20°	27,3
Mannite.....	C ² H ¹¹ O ¹²	182	0,591	51,4
Sucre de cannes.....	C ¹² H ²² O ¹¹	342	0,321	59,1
			0,301	103

Les chaleurs spécifiques des composés solides peuvent être calculées approximativement, d'après la somme de celles de leurs éléments; celles-ci étant prises, non avec les valeurs réelles qu'ils possèdent à l'état libre, mais avec les valeurs calculées par M. Kopp d'après la moyenne des valeurs observées pour leurs composés.

Il a obtenu ainsi les valeurs empiriques que voici, rapportées aux poids équivalents (p. 30) :

6,4 pour K, Li, Na, Rb, Tl, Ag, As, Bi, Sb, Br, I, Cl;

5,4 pour P;

5,0 pour F;

3,8 pour Si (28);

3,2 pour Al, Au, Ba, Sr, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ir, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, R, Sn, Ti, Mo, N, Zn, Se, Te, Az;

2,7 pour S (16); B (11);

2,3 pour H;

2,0 pour O (8);

1,8 pour C² (12).

TABLEAU XXIII. — Densités et volumes moléculaires de quelques corps.

NOMS.	SYMBOLES.	EQUIV.	DENSITÉ.	VOLUME moléculaire.
Soufre.....	S	16	2,04	cc 7,9
Carbone.....	C	6	3,5 diamant	1,7
			2,27 graphite	2,7
			1,57 carb.amorphe	3,8
Cuivre.....	Cu	31,6	8,94	3,5
Plomb.....	Pb	103,5	11,4	9,1
Argent.....	Ag	108	10,47	10,3
Fer.....	Fe	56	7,8	3,6
Étain.....	Su	59	7,3	8,1
Mercure.....	Hg	100	13,59	7,35
Zinc.....	Zn	32,5	6,9	4,7
Oxyde de plomb.....	PbO	111	9,36	11,9
Id. d'étain.....	SuO ²	75	6,71	11,2
Id. de chrome.....	Cr ² O ³	79	5,2	15
Alumine.....	Al ² O ³	51,5	3,5 à 4,1	15 à 12,5
Silice.....	SiO ²	60	2,65	23
Chlorure de potassium..	KCl	74,6	1,94	38
Id. de sodium.....	NaCl	58,5	2,15	27
Id. de baryum.....	BaCl	104,6	3,70	28
Id. de strontium.....	SrCl	79,3	2,80	28
Chlorhydrate d'ammon..	AzH ³ , HCl	53,5	1,53	35
Azotate de potasse.....	AzO ⁵ K	101,1	2,06	49
Id. de soude.....	AzO ⁵ Na	85	2,20	39
Id. de baryte.....	AzO ⁵ Ba	130,5	3,18	41
Id. de plomb.....	AzO ⁵ Pb	165,5	4,40	38
Id. d'argent.....	AzO ⁵ Ag	170	4,35	39
Id. d'ammoniaque...	AzO ⁵ H, AzH ³	80	1,71	41
Carbonate de potasse....	CO ³ K	69,1	2,26	31
Id. de soude.....	CO ³ Na	53	2,46	21,5
Id. de baryte.....	CO ³ Ba	98,5	4,30	23
Id. de strontiane.....	CO ³ Sr	73,8	3,62	20
Id. de chaux.....	CO ³ Ca	50	2,71	18
Sulfate de potasse.....	SO ⁴ K	87,1	2,66	33
Id. de soude.....	SO ⁴ Na	17	2,63	27
Id. de baryte.....	SO ⁴ Ba	116,5	4,45	26
Id. de strontiane.....	SO ⁴ Sr	91,8	3,59	26
Id. de chaux.....	SO ⁴ Ca	68	2,93	23
Chlorate de potasse....	ClO ³ K	122,6	2,33	52,6
Bichromate.....	Cr ² O ⁷ K	147	2,69	55
Sucre de canne.....	C ¹² H ²² O ¹¹	342	1,59	215

## CHAPITRE III.

### APPAREILS CALORIMÉTRIQUES.

#### § 1. — Généralités.

1. C'est avec le calorimètre à eau que j'ai effectué presque toutes les mesures des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans mes expériences. Il se prête fort bien aux déterminations qui concernent les matières explosives. Cet instrument, employé par Dulong et par Regnault, et que M. Thomsen met également en œuvre, me paraît celui qui offre les garanties de l'exaetitude la plus grande. En effet, les quantités que l'on y détermine se rapprochent d'aussi près que possible de la définition théorique de la calorie; tandis que le calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace, aussi bien que celui de M. Bunsen, et le calorimètre à mercure de Favre et Silbermann, déterminent des quantités différentes, telles que les poids de l'eau liquéfiée ou les dilatations de certains liquides. La relation de ces quantités avec la calorie doit être évaluée séparément, par un système d'expériences spéciales, et elle est exposée à varier incessamment, suivant les conditions du milieu ambiant. On rencontre donc dans l'emploi de ces instruments toutes les incertitudes des mesures indirectes.

2. Je vais décrire l'instrument dont je me sers : les conditions de son emploi sont d'une extrême simplicité et susceptibles d'être reproduites aisément par tous les chimistes et physiciens qui voudront exécuter des expériences semblables. Les mesures effectuées sont plus promptes d'ailleurs et le calcul en est plus aisé que dans aucune autre méthode.

Pour la discussion complète du procédé, la vérification des thermomètres, et les dispositions spéciales à certaines expériences, je renverrai à mon *Essai de Mécanique chimique*, où ces sujets sont traités plus complètement.

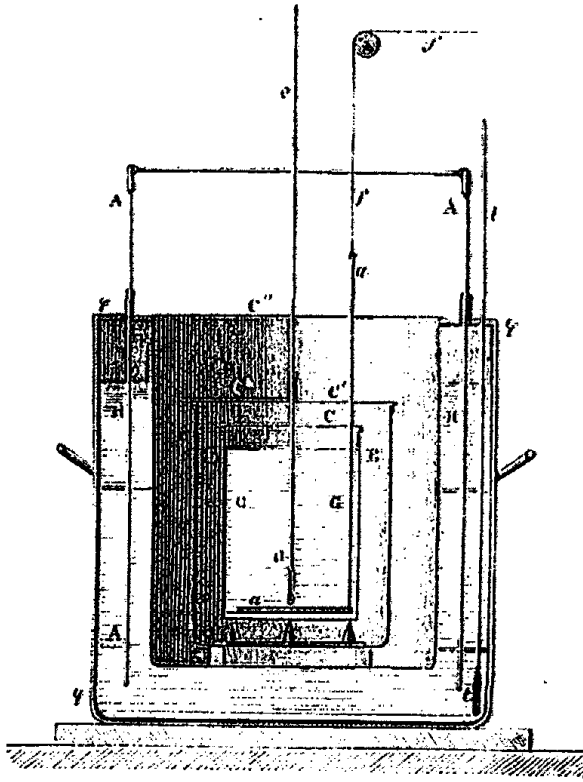
## § 2. — Description du calorimètre.

Mon appareil se compose de trois parties fondamentales, savoir :

- Un calorimètre ;
- Un thermomètre ;
- Une enceinte.

Le dessin ci-contre donnera une idée suffisante de l'appareil (réduction au cinquième).

Fig. 10.



Calorimètre de M. Berthelot avec ses enceintes.

CC, calorimètre de platine. — C, son couvercle. — Θ, thermomètre calorimétrique. — EE, enceinte argentée. — C', son couvercle. — III, double enceinte de fer-blanc, remplie d'eau. — C'', son couvercle. — AA, son agitateur. — II, son thermomètre. — ??, enveloppe de feutre épais appliquée sur l'enceinte de fer-blanc.

2. Le calorimètre proprement dit se compose d'un vase de platine, de laiton ou de verre, à parois très minces, en forme de gobelet,



pourvu de divers accessoires et posé sur trois pointes de liège. Décrivons-le avec détail.

Dans la plupart de mes expériences, j'ai employé un vase de platine cylindrique, capable de contenir 600^{cc} de liquide et même un peu plus. Il a 0^m,120 de hauteur sur 0^m,085 de diamètre et pèse 63^{gr},43.

Il est pourvu d'un *couvrele* de platine, agrafé à baïonnette sur les bords du vase cylindrique, et percé de divers trous pour le passage du thermomètre, de l'agitateur, de tubes adducteurs destinés aux gaz ou aux liquides, etc. Ce *couvrele* pèse 12^{gr},18.

Il ne sert que dans certaines expériences, le calorimètre étant le plus souvent découvert.

Dans les expériences où l'équilibre de température est presque instantané, on peut supprimer le *couvrele* et l'agitateur et employer le thermomètre lui-même pour agiter le liquide; ce qui simplifie les opérations.

Dans ces conditions, le calorimètre est très simple, comme on peut en juger. Réduit en eau, il vaut de 3^{gr} à 4^{gr}, suivant les pièces accessoires; c'est-à-dire que sa masse calorimétrique ne surpasse pas la deux-centième partie de la masse des liquides aqueux qu'il renferme : cette circonstance est très favorable à la précision des expériences.

3. J'ai encore mis en œuvre plusieurs autres calorimètres de platine : l'un jaugeant 1^{lit}, qui a servi pour la plupart des expériences de détonation faites sur les gaz; l'autre de 2^{lit}, 5.

Dans certaines expériences, où il était nécessaire d'éviter complètement le contact de l'air, j'ai employé comme calorimètres des fioles de verre, jaugeant 700^{cc} à 800^{cc}; toujours en les plaçant dans la même enceinte protectrice.

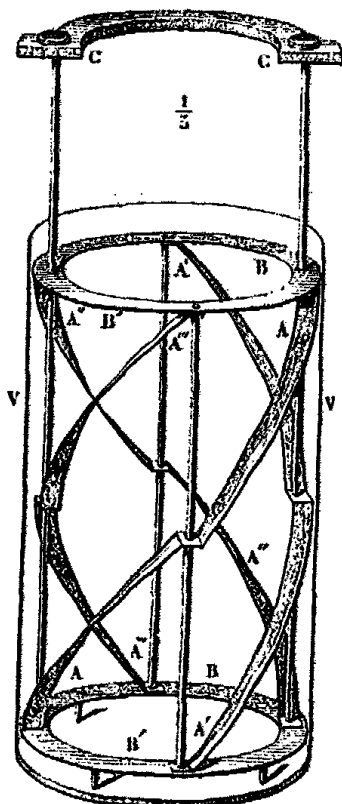
Ces instruments fournissent des mesures d'autant plus exactes qu'ils sont plus grands; mais à la condition de consommer des poids de matières de plus en plus considérables : ce qui limite l'emploi des grands instruments. Au contraire, les petits sont de plus en plus sujets aux corrections du refroidissement; lesquelles sont négligeables avec les calorimètres d'un demi-litre et au-dessus, pour la durée d'une expérience ordinaire (une à deux minutes), et toutes les fois que les excès de température demeurent inférieurs à 2°.

3. *Agitateur*. — Dans les expériences où l'agitation de l'eau du calorimètre, au moyen du thermomètre, était insuffisante, ou offrait quelque difficulté, j'ai employé un agitateur de forme spéciale,

agitateur supérieur à ceux usités jusqu'à présent, parce qu'il mêle plus complètement toutes les couches d'eau, avec une moindre dépense de forces.

Mon agitateur ( *fig. 20* ) se compose de quatre larges lames hélicoïdales A, A', A'', A''', très minces, inclinées à 45° environ sur la verticale et normales à la surface interne du cylindre employé

Fig. 20.



Agitateur hélicoïdal.

comme calorimètre. Elles sont assemblées sur un cadre, formé de deux anneaux horizontaux, B, B', qui terminent ce cadre à ses extrémités, et de quatre fortes tiges verticales; le tout en platine ou en laiton, suivant les besoins.

Les lames, larges de 0^m,010 environ, et les anneaux, de même diamètre, sont disposés de façon à former un ensemble concentrique à un vide cylindrique intérieur; ensemble enveloppé lui-même et

presque touché par le vase cylindrique VV, qui constitue mon calorimètre.

Deux des tiges verticales se prolongent de 0, 15 environ au-dessus du calorimètre, et sont réunies, à leur partie supérieure, par une demi-bague de bois, CC, d'une largeur et d'une épaisseur convenables. D'autre part, l'anneau inférieur est muni de quatre petits pieds ou prolongements, longs de quelques millimètres et disposés de façon à faire reposer l'agitateur sur leurs bouts arrondis, au fond du calorimètre.

Voici le tout, figuré au centre du calorimètre (*fig. 20*).

Dans le vide cylindrique, entouré par l'agitateur, on place le thermomètre et les appareils convenables.

Pour se servir de cet agitateur, on saisit à la main, ou avec un appareil mécanique (tourne-broche, moteur hydraulique, moteur électromagnétique, etc.), la demi-bague de bois; on soulève l'agitateur de quelques millimètres et on lui imprime un mouvement horizontal et rotatoire autour de son axe vertical: ce mouvement est alternatif et comprend un arc de 30° à 35°. Par suite, l'eau du calorimètre se trouve chassée vers le centre et à toutes les hauteurs à la fois, étant poussée brusquement par les lames hélicoïdales, qui frappent l'eau sous un angle de 45° avec la verticale.

Le degré de perfection que l'on réalise ainsi dans le mélange des couches, et la promptitude avec laquelle on atteint ce résultat, même avec un faible effort et un mouvement peu rapide, sont surprenants.

En outre, l'agitateur, ne sortant pas continuellement du liquide, comme il arrive pour les agitateurs mus de haut en bas, n'expose pas à l'évaporation, très sensible, que ceux-ci provoquent, ni aux causes d'erreur qui en résultent.

4. Le calorimètre qui vient d'être décrit peut être employé dans des conditions extrêmement variées et dont il serait trop long de reproduire ici le détail. On le trouvera dans mon *Essai de Mécanique chimique* et dans mes *Mémoires*. Quelques-uns des appareils spéciaux employés pour effectuer les réactions chimiques dans l'intérieur de ce calorimètre seront décrits d'ailleurs dans les Chapitres suivants, à l'occasion des expériences pour lesquelles ils ont été construits.

### § 3. — Détonateur ou bombe calorimétrique.

1. Cependant je donnerai ici les appareils que j'ai mis en œuvre pour mesurer par détonation, soit la chaleur de combustion des gaz hydrocarburés, soit en sens inverse la chaleur de formation.

des gaz comburants, tels que le protoxyde et le bioxyde d'azote; les appareils employés n'étant pas décrits dans l'Ouvrage précité.

2. La méthode consiste à mélanger, dans un vase convenable, le gaz ou la vapeur combustible avec la proportion d'oxygène strictement nécessaire pour le brûler exactement; ou même avec un léger excès d'oxygène, quand cet excès n'est pas nuisible; puis à déterminer l'explosion du mélange, en vase clos, et à volume constant. Le détonateur a été placé à l'avance dans un calorimètre, et l'on mesure la chaleur produite. En procédant ainsi, la combustion dure une fraction de seconde seulement; elle est toujours totale, du moins pour les gaz proprement dits; enfin la mesure calorimétrique s'effectue dans un temps aussi court que possible, c'est-à-dire dans les conditions de la plus grande exactitude.

3. On déduit de cette mesure, à l'aide du calcul, la chaleur dégagée par la combustion totale du gaz, simple ou composé. Si l'on connaît, d'autre part, la somme des quantités de chaleur dégagées par la combustion des éléments, lorsque le gaz est composé, il suffit de retrancher de cette somme la chaleur de combustion dudit gaz composé, pour obtenir la chaleur même de formation de ce gaz, au moyen de ses éléments.

Par exemple, le gaz des marais,  $C^2H^2$ , pris sous le poids de 16^{gr}, dégage, en brûlant sous pression constante : 213^{cal},5; or ses éléments dégagent respectivement : pour  $C^2 = 12^{\text{gr}}$ , pris dans l'état de diamant : 94^{cal}.

Et pour  $H^2 = 4^{\text{gr}}$  : 138^{cal}.

On en conclut que la formation du gaz des marais, au moyen de ses éléments,

$C^2$  (diamant) +  $H^2 = C^2H^2$ , dégage : + 94 + 138 - 213,5 + 138^{cal},5.

4. La même méthode m'a permis de mesurer en sens inverse la chaleur de formation du bioxyde d'azote, employé comme comburant. Ce gaz, mêlé d'hydrogène, ne détone pas sous l'influence de l'étincelle électrique; mais il détone avec violence, lorsqu'il est mélangé avec l'éthylène ou le cyanogène. J'ai donc opéré un tel mélange, dans les proportions strictement nécessaires pour la combustion totale, je l'ai fait détoner dans mon appareil et j'ai mesuré la chaleur dégagée.

La même expérience a été faite avec les mêmes gaz combustibles et l'oxygène pur.

Cela fait, il suffit de retrancher la chaleur dégagée dans le pre-

mier cas de celle qui est produite dans le second, pour obtenir la chaleur même de formation du bioxyde d'azote par ses éléments; sans qu'aucune donnée, autre que ces deux-là, intervienne dans cette évaluation. On trouve ainsi un nombre négatif, soit  $-21^{\text{cal}},6$  pour



c'est-à-dire que la combustion d'un corps oxydable, opérée par le bioxyde d'azote, dégage plus de chaleur que la même combustion opérée par l'oxygène pur.

Ainsi le bioxyde d'azote est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments : il renferme plus d'énergie que l'oxygène et l'azote qui le constituent. Cette circonstance est capitale, car elle explique la puissance comburante des composés oxygénés de l'azote.

5. Ceci posé, je vais décrire les appareils employés et donner quelques types d'expériences, pour caractériser la méthode.

Voici les figures des appareils. Ils se rattachent à deux modèles, la bombe ellipsoïdale et la bombe demi-cylindrique : le mode de clôture de ces deux modèles est un peu différent. Mais l'introduction des gaz, leur extraction, l'inflammation et la mesure de la chaleur dégagée s'opèrent toujours de la même manière.

La *fig. 21* représente la bombe calorimétrique qui a servi à mes premières mesures. Sa capacité est de  $218^{\text{cc}}$ , sa valeur en eau de  $51^{\text{er}}$ .

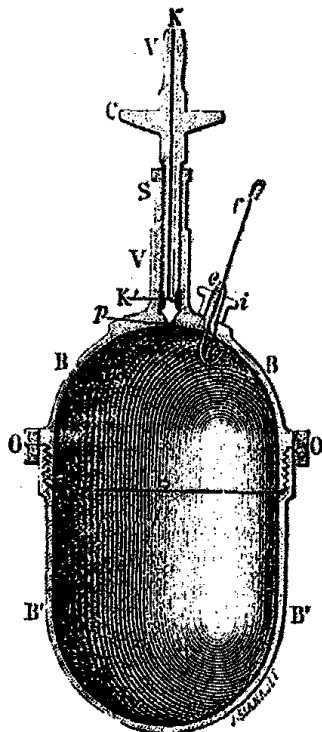
Elle est formée d'un récipient B'B' et d'un couvercle BB (*fig. 22*), assemblés par un pas de vis muni d'oreilles O, O; tous deux en tôle d'acier épaisse de  $2^{\text{mm}},5$ . Ils ont été recouverts à l'intérieur, par la galvanoplastie, d'une très épaisse couche d'or, pesant  $228^{\text{r}}$  environ, laquelle a résisté à toutes les détonations.

A l'origine, j'avais fait platiniser la bombe à l'intérieur, par la galvanoplastie; mais le platine ainsi déposé ne résiste pas à un emploi prolongé. Au bout d'un certain nombre d'opérations, le platine est soulevé, ou éliminé pendant les nettoyages, et le fer, mis à nu, s'oxyde pendant les détonations; surtout lorsqu'il y a formation d'eau. Aussi ai-je renoncé complètement au platinage galvanoplastique.

Le poids de l'or fixé à l'intérieur doit être déterminé par des pesées spéciales; afin de pouvoir en évaluer la valeur en eau, simultanément avec celle de l'acier.

La surface extérieure de la bombe a été nickelée, toujours par voie galvanique, pour la rendre moins oxydable.

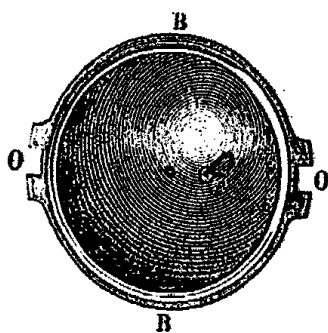
Fig. 21.



Bombe calorimétrique (coupe).

Le couvercle porte latéralement un ajutage d'ivoire isolant  $\iota$ ,

Fig. 22.



Couvercle.

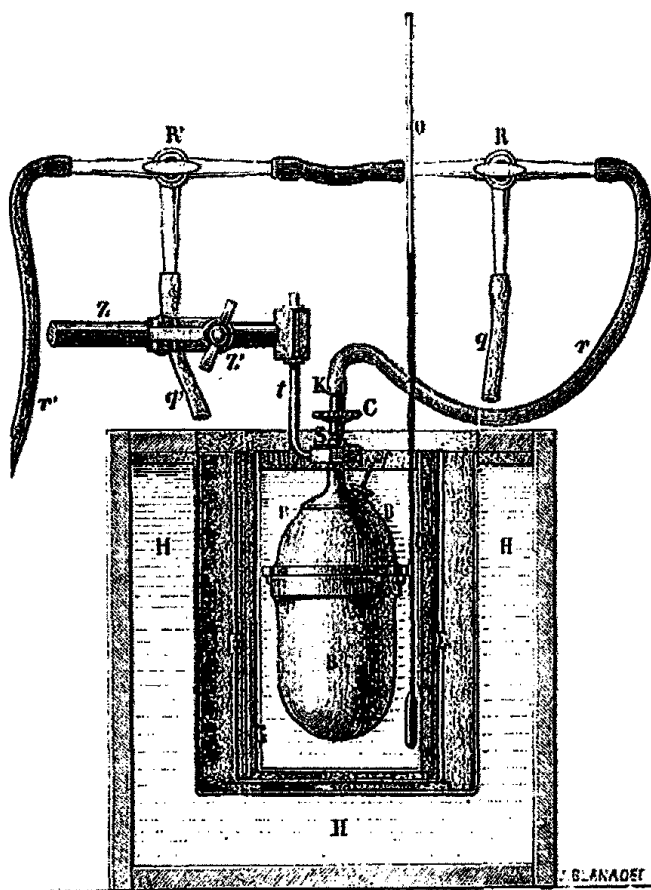
traversé par un fil de platine  $\iota$ , lequel est pourvu d'un petit pas

de vis, qui l'assujettit dans l'ivoire. C'est par ce fil que l'on fait passer l'étincelle électrique.

Dans chaque expérience, avant de fermer l'appareil, on ajuste un petit disque de mica, percé au centre, à la surface de l'ivoire, afin de protéger celui-ci contre la flamme de l'explosion.

Les gaz sont introduits d'abord, puis extraits à la fin, avec le con-

Fig. 21.



Bombe suspendue dans le calorimètre.

cours d'une pompe à mercure, combinée avec un appareil analogue à l'endiomètre Regnault, mais d'une plus grande capacité (un demi-litre); on procède à cette introduction par un orifice *p*, obturable à volonté par la vis *VV*, munie d'une tête *C* et d'un canal *KK'*.

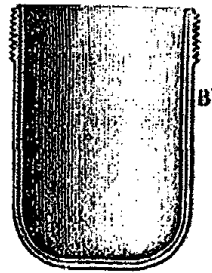
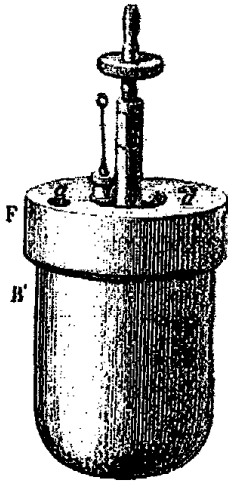
La *fig. 23* montre la bombe calorimétrique en place, au sein du

calorimètre, avec ses supports et les robinets de verre à trois voies, destinés à sa manœuvre.

G. M. Golaz a aussi construit pour moi un autre appareil d'une forme analogue, tout en platine intérieurement, doublé extérieurement avec une feuille de tôle d'acier. La vis et le tube qu'elle traverse sont entièrement en platine : ce qui permet d'y faire passer

Fig. 24.

Fig. 25.



Bombe calorimétrique (autre modèle).

Récipient.

du chlore, des gaz sulfurés ou des gaz acides. La construction de cette vis de platine est un vrai chef-d'œuvre d'exécution.

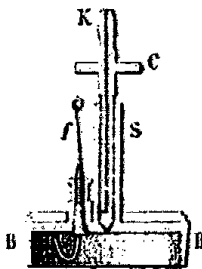
Donnons le dessin de cet appareil complet (fig. 24).

La fig. 25 représente le récipient séparé.

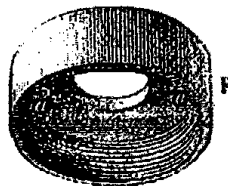
Fig. 26.

Fig. 27.

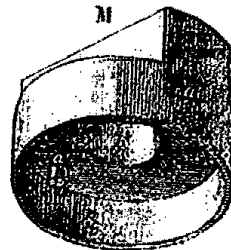
Fig. 28.



Couvercle.



Pièce de serrage.



Écrou auxiliaire.

La fig. 26, le couvercle muni de sa vis obturatrice.

La fig. 27, la pièce de serrage FF du couvercle.



Enfin la *fig.* 28, l'écrou auxiliaire R, pourvu de deux goupilles *a, a'*, destiné à serrer la pièce précédente. Cet écrou ne fait pas partie de l'appareil immergé dans le calorimètre.

Le second appareil a une capacité intérieure égale à 247^{cc} : il renferme 662^{gr} de platine et 419^{gr} d'acier et vaut, en eau, 70^{gr},4.

J'en ai combiné les dimensions, de façon à le faire fonctionner dans mon calorimètre de 1^m, renfermant seulement 550^{gr} d'eau.

7. En procédant ainsi, les élévations de température peuvent atteindre 1°,5 à 2°,0.

La mesure calorimétrique, exécutée à  $\frac{1}{100}$  de degré près, comporte une erreur plus petite que dans l'ancienne méthode; attendu que les combustions sont d'ordinaire totales, et les corrections extrêmement réduites par la courte durée de l'expérience.

Cependant l'exactitude est limitée par le poids même de la matière, sur lequel on est obligé d'opérer; le poids de l'acide carbonique formé ne surpassant pas en général 0^{gr},200 à 0^{gr},300 dans les cas les plus favorables.

La quantité du gaz brûlé peut être estimée, soit d'après son volume initial, soit d'après le poids de ses produits.

L'estimation du volume initial offre d'assez grandes difficultés, à cause de la nécessité de tenir compte des espaces intérieurs des tubes qui joignent la bombe aux récipients où l'on mesure les gaz; cependant je l'ai exécutée sur l'hydrogène.

Mais, dans la plupart des cas, il est préférable de peser, après la combustion, les produits gazeux, produits qui se réduisent d'ordinaire à l'acide carbonique. A cet effet, on reprend les gaz dans la bombe, après détonation, au moyen de la pompe à mercure, et on les fait passer dans un tube à ponce sulfurique qui les dessèche, puis dans un tube de Liebig à potasse, suivi d'un tube en U à potasse solide, afin d'absorber l'acide carbonique. On remplit jusqu'à trois fois la bombe avec de l'air (privé d'acide carbonique), afin de balayer complètement les gaz de la combustion, et l'on fait repasser chaque fois les gaz extraits de la bombe dans le tube de Liebig. On pèse enfin celui-ci et le tube à potasse solide.

Il est nécessaire de faire encore les vérifications suivantes.

Au préalable, on exécute dans l'eudiomètre, sur le mercure, la combustion de chaque gaz, afin de vérifier qu'il est pur et qu'il fournit les chiffres théoriques.

D'autre part, on fait une combustion semblable dans la bombe calorimétrique; on en extrait la totalité des gaz avec la pompe et on

les recueille sur le mercure. Après l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène, on vérifie s'il ne reste aucune trace de gaz combustible (oxyde de carbone, hydrogène, gaz des marais, etc.).

Cette vérification est faite, d'abord à l'aide du chlorure cuivreux acide, puis, au moyen d'un essai de combustion nouvelle par une dose d'oxygène convenable. Si rien ne brûle, on ajoute au mélange la moitié de son volume de gaz tonnant, et l'on recommence l'essai.

J'ai vérifié ainsi que les combustions sont totales avec tous les gaz hydrocarbonés proprement dits, tels que : gaz des marais, éthylène, acétylène, diméthyle, propylène, etc.

8. La combustion des gaz azotés, chlorés, bromés, iodés, sulfurés peut être également exécutée dans le détonateur de platine que je viens de décrire.

9. Non seulement on brûle les gaz permanents au sein des appareils décrits ci-dessus, mais il est facile d'y brûler toute vapeur dont la tension est suffisante pour pouvoir être transformée complètement en gaz dans le volume d'oxygène capable de la brûler complètement.

Dans ce cas, je pèse le liquide dans une petite ampoule de verre scellée, je place l'ampoule dans la bombe, je ferme celle-ci, je la remplis d'oxygène; puis, à l'aide de quelques secousses, je brise l'ampoule; j'attends quelques instants pour que la vaporisation se fasse, je place alors la bombe dans le calorimètre. Après cinq ou six minutes, consacrées à suivre la marche du thermomètre, je procède à la détonation. L'acide carbonique est recueilli et pesé comme ci-dessus.

En agissant ainsi, on a l'avantage de pouvoir contrôler le poids d'acide carbonique obtenu, par le poids du liquide primitif.

Voilà comment j'ai opéré pour l'aldéhyde, l'éther glycolique, l'acide cyanhydrique, les éthers chlorhydriques et bromhydriques, les alcalis méthyliques et éthyliques, etc. Les combustions sont totales pour toute vapeur ayant une tension notable, telle que celle des corps bouillant au-dessous de 50°.

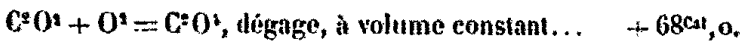
Mais, pour les corps moins volatils, tels que la benzine, on n'a plus la même certitude d'une combustion totale; probablement à cause de la condensation de quelque trace de matière contre les parois et les rainures de l'appareil. Dans ce cas exceptionnel, la méthode par détonation perd une partie de ses avantages et elle exige des corrections analogues à la méthode par combustion ordinaire.

10. Les chiffres obtenus par détonation n'ont pas exactement la même signification que les chiffres obtenus dans les chaleurs de combustion ordinaires. En effet, celles-ci sont exécutées sous pression constante, tandis que j'opère à volume constant. On obtient par là des nombres qui se prêtent mieux à la plupart des discussions théoriques.

Il est facile d'ailleurs de passer des nombres obtenus à volume constant aux nombres qui seraient obtenus sous pression constante : d'après la formule donnée plus haut

$$Q_p = Q_v + 0,5424 (N - N') + 0,002 (N - N') t.$$

Soit, par exemple, la combustion de l'oxyde de carbone à 15° :



Pour passer de là à la chaleur dégagée sous pression constante, observons que, d'une part, C²O² occupe une unité de volume, O² occupe une demi-unité.

Donc

$$N = 1 \frac{1}{2}.$$

D'autre part, C²O² occupe une unité de volume :

$$N' = 1,$$

$$N - N' = \frac{1}{2}.$$

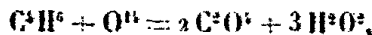
A 0° on aurait donc, pour la différence entre les chaleurs de combustion à pression constante et à volume constant,

$$+ 0,54 \times \frac{1}{2} = + 0,27.$$

A + 15°, il faut ajouter à ce chiffre + 0,03, ce qui porte la correction à + 0,30.

La chaleur de combustion de l'oxyde de carbone à pression constante à 15° sera donc + 68^{cal}, 30.

Soit encore la combustion de l'hydrure d'éthylène :



$$N = 1 + 3 \frac{1}{2} = 4 \frac{1}{2},$$

$$N' = 2 \text{ (en admettant l'eau liquide),}$$

$$N - N' = 2 \frac{1}{2}.$$

La différence des deux chaleurs de combustion est exprimée, à 15°, par + 1^{cal}, 425.

La correction relative à la condensation devrait être diminuée

en principe d'une petite quantité, en raison de la tension sensible de la vapeur d'eau à 15°; mais cette quantité peut être négligée, en raison de sa petitesse, dans le calcul présent.

11. Rappelons, au contraire, que la correction due à la formation même de la vapeur d'eau est fort sensible dans le calcul de la chaleur de combustion à volume constant, aussi bien qu'à pression constante, attendu qu'elle représente la formation de l'eau gazeuse, laquelle dégage moins de chaleur que la formation de l'eau liquide. Elle a été évaluée, dans chacune de mes expériences, d'après la capacité intérieure de la bombe et conformément aux Tables de Regnault pour la tension de la vapeur d'eau et pour la chaleur de vaporisation de l'eau, à la température du calorimètre.

12. Plus de trois cents détonations ont été effectuées dans ces instruments, grâce au concours dévoué et au zèle scientifique de M. Ogier, mon préparateur. Je dois l'en remercier ici publiquement. Aucun accident ne s'est produit au sein des instruments eux-mêmes, malgré la grandeur des pressions subites développées pendant les détonations. J'évalue ces pressions à une cinquantaine d'atmosphères, dans certains cas où l'on a opéré sur des mélanges gazeux déjà comprimés.

13. Je dois cependant prévenir les opérateurs que nous avons observé deux fois l'*explosion spontanée des mélanges gazeux*, pendant qu'on les agitait, dans des vases de verre clos et très secs, avec du mercure. Cet accident fort grave, dont je ne connais aucun autre exemple, paraît dû à des étincelles électriques intérieures, produites par suite du frottement du mercure sur le verre des flacons, ceux-ci étant tenus à la main et réalisant des conditions de condensation analogues à celles de la bouteille de Leyde.

14. Exposons maintenant les données d'une détermination, destinée à montrer la marche des expériences, des vérifications et des calculs.

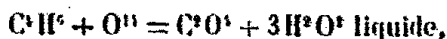
*Diméthyle* (hydrure d'éthylène). — Le gaz a été préparé par l'électrolyse de l'acétate de potasse; il a été purifié d'acide carbonique, par la potasse; d'éthylène, par le brome; et d'oxyde de carbone, par une agitation prolongée sur le mercure, avec son volume de chlorure cuivreux acide.

On en a vérifié la composition.

102^{vol} de ce gaz, brûlés dans l'eudiomètre par un léger excès d'oxygène (360^{vol}), ont produit 200^{vol},5 d'acide carbonique; la diminution totale du volume, après détonation et absorption de l'acide

carbonique, s'élevait à 451^{ro}; le résidu, privé de l'excès d'oxygène par l'hydrosulfite, a laissé 2 volumes d'azote.

D'après la formule



100^{ro} de carbure combustible auraient dû produire 200^{ro} d'acide carbonique, en donnant lieu à une diminution totale de 450^{ro}.

Le gaz analysé était donc de l'hydrure d'éthylène, renfermant seulement 2 centièmes d'azote, lequel n'a pas d'influence appréciable sur la chaleur de combustion.

Les résultats précédents prouvent que le gaz employé est bien réellement du diméthyle et que sa combustion, par un léger excès d'oxygène, est totale. Cependant il a paru utile de vérifier que la combustion s'opère de la même manière dans la bombe calorimétrique; c'est-à-dire que l'équation précédente s'applique à la mesure elle-même.

A cet effet, la bombe a été remplie avec le mélange de diméthyle et d'oxygène, fait dans les proportions convenables, la bombe placée dans l'eau du calorimètre, et l'on a fait détoner; puis on a extrait la totalité des gaz contenue dans la bombe, à l'aide d'une pompe à mercure; on les a fait passer dans une grande éprouvette, et l'on a absorbé l'acide carbonique par la potasse, puis l'excès d'oxygène par l'hydrosulfite. On sait que ce réactif n'agit ni sur l'oxyde de carbone, ni sur les carbures d'hydrogène. Le résidu ainsi obtenu n'éprouvait aucune diminution de volume par le chlorure cuivreux. Il n'était pas combustible. Mêlé avec la moitié de son volume d'oxygène, il n'a pas détoné sous l'influence de l'étincelle. Dans un autre essai, pour plus de certitude, on a mélangé le résidu analogue avec son volume de gaz de la pile, après y avoir ajouté l'oxygène, afin de brûler les dernières traces de gaz combustibles, s'il y en avait. Mais cette épreuve a montré qu'il ne restait pas dans le résidu autre chose que de l'azote. La combustion du diméthyle, dans la bombe calorimétrique, avait donc été totale, aussi bien que dans l'eudiomètre.

Voici les chiffres d'une expérience calorimétrique exécutée le 28 octobre 1880.

On a mélangé, sur le mercure, 206^{cc} de diméthyle avec 720^{cc} d'oxygène pur, et l'on a fait passer le mélange, à l'aide d'un système de tubes convenables, dans la bombe calorimétrique de platine doublée d'acier, figurée à la page 230, après avoir fait à l'avance le vide dans cette bombe à l'aide de la pompe à mercure. On a fermé le robinet de la bombe, et on l'a introduite dans un calorimètre de

platine, d'une capacité égale à 1^{lit}. En raison du déplacement produit par la bombe, 550^{cc} d'eau ont suffi pour remplir le calorimètre et noyer la bombe (à l'exception de la vis-robinet). On a placé le thermomètre, qui servait en même temps d'agitateur. La valeur en eau du calorimètre, du thermomètre et de la bombe s'élevait à 77^{gr},4.

On a laissé le tout en repos pendant quelque temps, afin de permettre à l'équilibre des températures de s'établir. Cela fait, voici la marche du thermomètre :

Au début.....	13,295
Après 1 minute.....	13,295
"  2  ".....	13,295
"  3  ".....	13,295
"  4  ".....	13,295
"  5  ".....	13,259

On détermine alors la détonation, en faisant passer une seule étincelle, fournie par une très petite bobine d'induction, actionnée à l'aide d'un élément au bichromate. Le bruit de cette détonation est faible, mais appréciable avec le diméthyle : c'est avec ce gaz, d'ailleurs, et avec le diallyle, que le bruit a été le plus intense. Souvent, dans ce genre d'expériences, on n'entend même pas l'explosion, et l'on n'en reconnaît l'existence que par l'échauffement de l'eau du calorimètre. Voici la suite de cette expérience.

Après 6 minutes (depuis le début).....	14,74
"  7  ".....	14,745
"  8  ".....	14,735
"  9  ".....	14,725
"  10  ".....	14,715
"  11  ".....	14,705
"  12  ".....	14,695

On met fin aux lectures

On voit combien la combustion est courte et combien les phases de la mesure calorimétrique sont nettes.

Cela fait, on extrait l'acide carbonique de la bombe, à l'aide de la pompe à mercure, on le dessèche, en le faisant passer à travers une courbe d'acide sulfurique concentré et un tube en U rempli de ponce sulfurique, puis on le fait passer lentement à travers un tube de Liebig, à potasse liquide, suivi d'un petit tube en U à potasse solide.

L'extraction faite et le vide poussé jusqu'à quelques millimètres de mercure, on laisse rentrer de l'air (privé d'acide carbonique) dans la bombe, puis on extrait cet air par la pompe et on le fait passer à son tour à travers la potasse. On répète trois fois cette opération, afin d'extraire jusqu'aux dernières traces de l'acide carbonique formé par la combustion. L'extraction dure en tout un quart d'heure environ. Quand elle est accomplie, on pèse le tube de Liebig joint au tube en U : l'augmentation de poids est égale au poids de l'acide carbonique formé. Elle a été trouvée de 0^{sr}, 2090, dans l'expérience ci-dessus.

Cela posé, calculons la chaleur produite. Elle est égale au produit des masses réduites en eau et multipliées par la variation de température :  $\Sigma \mu \times \Delta t$ .

$$\Sigma \mu = 550 + 77,4 = 627,4,$$

$$\Delta t = 14,745 - 13,295 \text{ ou } 1^{\circ}, 45 - p,$$

$p$  étant la chaleur perdue par refroidissement.

Or, dans la période initiale de cinq minutes qui a précédé la détonation, il n'y avait ni gain ni perte. Le maximum a été établi une minute et demie après la détonation. Dans les cinq minutes qui ont suivi (période finale), la perte était régulière et égale à 0^o,01 par minute. Cela posé, entre la cinquième et la sixième minute, la perte peut être évaluée à la moitié, soit 0^o,005; entre la septième et la huitième, elle est de 0^o,01. La correction totale sera donc 0^o,015; ce qui fait  $\Delta t = 1^{\circ}, 465$ .

La chaleur dégagée est  $627,4 \times 1,465 = 919^{\text{cal}}, 14$ .

Mais ce chiffre ne répond pas à une transformation totale du diméthyle en acide carbonique gazeux et eau *liquide*. En effet, une certaine dose d'eau conserve l'état gazeux dans l'intérieur de la bombe. Cette dose est facile à calculer, car elle répond à la tension maximum de la vapeur d'eau à 1^o,74 : soit 12^{mm},5, d'après les Tables de Regnault. La capacité de la bombe étant de 247^{cc} et la densité de la vapeur d'eau à 14^o,7 supposée théorique (ce qui est fort approché de la réalité d'après les expériences de Regnault), le poids réel de l'eau demeurée dans la bombe gazeuse peut être évalué à

$$0^{\text{sr}}, 806 \times \frac{247}{1000} \times \frac{12,5}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 14,74} = 0^{\text{sr}}, 0031.$$

Or la vaporisation de ce poids d'eau, à 15^o, toujours d'après Re-

gnault, absorbe  $-1^{\text{cal}},85$ , quantité qu'il convient d'ajouter avec le signe contraire à  $919^{\text{cal}},14$  : ce qui fait en tout  $+920^{\text{cal}},99$ .

Telle est la chaleur dégagée par la combustion du poids de diméthyle qui a fourni  $0^{\text{gr}},2090$  d'acide carbonique.

Mais  $1^{\text{gr}}$  de diméthyle,  $\text{C}^2\text{H}^6 = 30^{\text{gr}}$ , aurait fourni  $88^{\text{gr}}$  d'acide carbonique. Il suffit donc de calculer la chaleur dégagée par la formation de  $88^{\text{gr}}$  d'acide carbonique, pour obtenir la chaleur de combustion du diméthyle à volume constant, soit  $387^{\text{cal}},78$ .

A pression constante, ce chiffre doit être accru de  $1,425$ , d'après la formule de la page 332, ce qui fait  $+389^{\text{cal}},21$ .

Telle est la chaleur de combustion du diméthyle, déduite de l'expérience précédente.

15. La méthode qui vient d'être décrite a été appliquée à l'étude de la combustion des trente gaz et vapeurs suivants, tous *corps combustibles* (1) :

Hydrogène;

Oxyde de carbone;

Carbures d'hydrogène, tels que : gaz des marais, diméthyle, éthylène, acétylène, hydrure de propylène, propylène, allylène, benzine, dipropargyle, diallyle;

Composés oxygénés, tels que : éther méthylrique, éther glycolique, aldéhyde, éthers méthylformique et éthylformique, méthylal diméthylrique;

Composés azotés, tels que : cyanogène, acide cyanhydrique, triméthylamine, éthylamine;

Composés chlorés, bromés, iodés, tels que : éthers méthylchlorhydrique, méthylbromhydrique, méthyliodhydrique, éthylchlorhydrique et éthylbromhydrique, chlorures de méthylène et d'éthylidène;

Composés sulfurés, tels que : sulfure de carbone.

Je l'ai également mise en œuvre, en sens inverse, pour mesurer la chaleur de formation des *gaz comburants*, tels que le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote (p. 226); la chaleur de formation de ces gaz étant déduite de la différence entre les chaleurs de combustion d'un même gaz carboné par l'oxygène pur, d'une part, par le gaz oxygéné, d'autre part.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIII, p. 145 et suiv



## CHAPITRE IV.

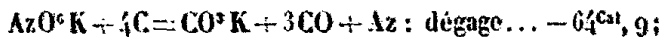
### CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

#### § 1. — Préliminaires.

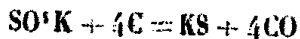
1. L'azotate de potasse, autrement dit *nitre* ou *salpêtre*, est employé depuis dix à douze siècles dans les usages militaires; il sert de base à la fabrication de la poudre de guerre. Son emploi a été découvert par l'empirisme; mais la théorie a commencé à l'éclairer il y a un siècle seulement, lorsque le rôle de l'oxygène dans la combustion fut découvert par Lavoisier, ainsi que la présence d'une grande quantité d'oxygène dans l'azotate de potasse. Le salpêtre fut dès lors réputé un *magasin d'oxygène*, condensé sous un petit volume; en effet, le salpêtre peut céder environ les 40 centièmes de son poids d'oxygène (O²) à un corps oxydable, tel que le charbon.

2. Mais cette conception est incomplète; car il existe des corps, tels que le sulfate de potasse, susceptibles de fournir aux matières oxydables presque autant d'oxygène que l'azotate de potasse. En effet, le sulfate de potasse, étant changé en sulfure, cède environ 37 centièmes de son poids d'oxygène au charbon. Le poids du charbon transformé est d'ailleurs supérieur d'un sixième environ à celui que peut brûler l'azotate, ainsi que le volume des gaz produits par la réaction. Cependant le sulfate de potasse n'a jamais été employé pour la fabrication des matières explosives.

Jusqu'à ces dernières années on aurait été fort embarrassé pour expliquer la raison d'une telle différence entre l'azotate et le sulfate de potasse. Elle est due en effet, non à la différence de leur composition, mais à des motifs thermochimiques: l'oxydation de 24^{gr} de charbon effectuée par 101^{gr} d'azotate de potasse, avec production de carbonate de potasse et d'oxyde de carbone



tandis que l'oxydation du même poids de charbon par 87^{es} de sulfate de potasse



absorbe au contraire  $-62^{\text{cal}},4$ ; chiffre qui serait porté à  $-72^{\text{es}},4$  si l'on prenait le sulfate sous le même poids que l'azotate.

Il résulte de là que la première réaction est seule susceptible de se produire d'elle-même et de devenir explosive en vertu de l'énergie interne de ses composants.

3. Cette explication de l'énergie des azotates n'a pu être donnée avec précision que depuis l'époque fort récente où j'ai déterminé la chaleur de formation de l'azotate de potasse et celle des composés oxygénés de l'azote. C'est en effet sur ces déterminations que repose tout le calcul de l'énergie des diverses poudres et matières explosives.

Les déterminations dont il s'agit offrent des difficultés extraordinaires : elles n'ont pas été réalisées du premier coup, et elles n'ont atteint toute leur exactitude qu'après une suite de tâtonnements, qu'il paraît utile de rappeler.

4. Avant l'année 1870, aucun essai n'avait été fait pour mesurer la chaleur de formation de l'azotate de potasse. C'est au moment du siège de Paris et lors des travaux poursuivis en vue de la Défense nationale, que la connaissance, au moins approchée, de cette quantité m'ayant paru indispensable, j'ai essayé de l'évaluer provisoirement, en faisant concourir les déterminations calorimétriques déjà connues de MM. Dulong, Hess, Graham, Favre et Silbermann, Andrews, Woods, Thomsen, Deville et Hautefeuille, etc., avec les expériences de MM. Bunsen et Schischkoff sur la combustion de la poudre, et en complétant ces données par quelques mesures personnelles. Un calcul établi d'après ces bases est fort compliqué, en raison de la multiplicité des produits de la combustion de la poudre (¹). Par cette voie, la chaleur de formation de l'azotate de potasse, depuis ses éléments, a été trouvée égale à  $129^{\text{cal}}$ ; chiffre qui ne paraîtra pas trop éloigné de la valeur exacte,  $+118,7$ , que j'ai mesurée depuis; surtout si l'on remarque que l'évaluation de la chaleur de formation de la plupart des sels a été modifiée depuis par des expériences plus précises; et que la chaleur même de combustion de la poudre avait été estimée trop bas ( $619^{\text{cal}},5$  par gramme, au lieu de 700 environ).

(¹) Voir la 2^e édition du présent Ouvrage, p. 51 à 54; 1872.

« Ces chiffres, ajoutais-je alors, doivent être regardés comme provisoires, à cause de la complication des réactions qui ont servi à les calculer. Mais, tels quels, ils permettent d'établir approximativement un grand nombre de données intéressantes, comme la chaleur de formation de l'acide azotique, celle des azotates, celle enfin des composés organiques dérivés de l'acide azotique. »

Tous mes efforts ont tendu depuis à obtenir des valeurs plus exactes, et j'ai étendu mon travail à la chaleur de formation des divers composés oxygénés de l'azote; le cadre en est devenu ainsi plus étendu et l'importance théorique plus considérable. Je vais en présenter les résultats, en commençant par le bioxyde d'azote, qui est l'origine de la plupart des autres.

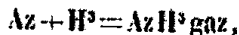
### § 2. — Chaleur de formation du bioxyde d'azote.

1. La série des cinq oxydes de l'azote, formés en proportions multiples, suivant des rapports simples de poids et de volume, est l'une des plus importantes de la Chimie. La connaissance des chaleurs de formation de ces oxydes offre d'autant plus d'intérêt, que les deux premiers sont engendrés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments; les trois suivants, au contraire, avec dégagement de chaleur depuis le bioxyde d'azote, qui joue le rôle d'un radical composé véritable. Les chaleurs de formation de tous ces corps sont d'ailleurs indispensables pour l'étude théorique des matières explosives, dont ils concourent à constituer la plupart. Malheureusement la détermination exacte de ces quantités offre de très grandes difficultés; comme il arrive pour les combinaisons qui ne peuvent être formées par synthèse immédiate.

J'ai proposé, il y a quelques années, la première méthode connue, par laquelle on ait pu en obtenir une évaluation générale. Elle était fondée sur la décomposition de l'azotite d'ammoniaque; mais elle reposait sur la chaleur de formation de l'ammoniaque par les éléments, donnée que j'avais supposée connue exactement, d'après les déterminations antérieures de M. Favre et de M. Thomsen. J'ai reconnu depuis (1) que cette donnée est fort éloignée de la vérité, ayant été déduite de la réaction du chlore sur l'ammoniaque, laquelle se passe autrement qu'on ne l'enseigne. J'ai trouvé, par un procédé irréprochable, que la chaleur de formation de l'ammo-

(1) Voir le Chapitre VII.

niaque :



est égale à + 12,2, au lieu de + 26,7; admise par M. Thomsen.

Le nouveau nombre est déduit de la chaleur de combustion du gaz ammoniac, soit + 91,3; il a été confirmé depuis par M. Thomsen, qui a répété mes expériences, en suivant mon nouveau procédé; il a obtenu de son côté + 90,65, nombre concordant avec le mien, dans les limites d'erreur que supporte ce genre de mesures.

2. Toutes les valeurs reçues jusque-là, dans le calcul desquelles intervenait la formation de l'ammoniaque, ont donc dû être corrigées de la différence entre 26,7 et 12,2, soit de + 14^{ca}, 5.

3. Mais, avant de faire subir à la chaleur de formation des oxydes de l'azote une telle correction, il m'a paru nécessaire de la mesurer par quelque méthode plus directe et plus sûre que celle qui procède de la décomposition de l'azotite d'ammoniaque.

Cette décomposition, que j'avais employée au début comme une sorte de ressource désespérée, dans un problème réputé alors presque inabordable (¹), ne saurait fournir que des valeurs approchées et peu certaines en principe : attendu qu'elle est provoquée par l'introduction d'une source de chaleur étrangère, source qu'il faut évaluer à part; et aussi parce que la décomposition subite d'une matière explosive solide, produite par simple échauffement, ne se développe presque jamais suivant un mode unique et avec une régularité absolue. La chaleur de formation du bioxyde d'azote, ainsi calculée, repose d'ailleurs sur neuf données expérimentales au moins, savoir : 1° la formation de l'eau; 2° la combustion du gaz ammoniac; 3° la dissolution de ce gaz; 4° et 5° la formation de l'acide azoteux dissous, à partir du bioxyde d'azote; laquelle repose sur deux autres données, dans mes expériences personnelles (*voir plus loin*); sur quatre ou cinq, dans celles de M. Thomsen; 6° la neutralisation de l'acide azoteux par l'ammoniaque; 7° la dissolution de l'azotite d'ammoniaque; 8° l'introduction d'une source de chaleur étrangère; 9° enfin la décomposition de l'azotite même : toutes données susceptibles d'erreurs plus ou moins notables.

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 17 à 27, et t. VI, p. 139.

4. C'est pourquoi j'ai cherché et j'ai réalisé une méthode plus rigoureuse, dans laquelle la chaleur de formation du bioxyde d'azote se déduit de la différence de deux données expérimentales seulement : données susceptibles d'être obtenues par des déterminations calorimétriques promptes, exactes et comparables entre elles. Cette méthode consiste à brûler un même gaz combustible : d'une part, par l'oxygène pur; d'autre part, par le bioxyde d'azote, dans le détonateur calorimétrique décrit à la page 229.

5. Le bioxyde d'azote, employé dans mes expériences, a été préparé au moyen du sulfate de fer et de l'acide azotique; afin d'éviter les quantités sensibles de protoxyde d'azote que fournit la réaction du cuivre sur l'acide azotique. Quant au gaz combustible mis en sa présence, il a donné lieu à un choix tout spécial. On sait en effet que l'on ne peut pas enflammer les mélanges du bioxyde d'azote avec l'hydrogène ou l'oxyde de carbone (*voir* p. 102). Au contraire, l'éthylène, le sulfure de carbone et, d'après ce que j'ai reconnu, le cyanogène brûlent avec une vive lumière dans une atmosphère de bioxyde d'azote.

Mais la combustion, faite dans ces conditions, produit toujours de la vapeur nitreuse en abondance, ainsi que divers autres gaz, dus à la décomposition propre du bioxyde d'azote; ce qui rend les mesures calorimétriques impraticables.

On réussit fort bien, au contraire, en faisant détoner le cyanogène (ou l'éthylène) mêlé de bioxyde d'azote, suivant des proportions de volume strictement théoriques.

Les mêmes gaz combustibles ont été brûlés, d'autre part, par l'oxygène pur, dans le même appareil et dans les mêmes conditions.

Ces données étant obtenues, le problème est résolu; et il l'est sans faire intervenir aucune autre donnée, déduite d'expériences étrangères, telles que la combustion de l'hydrogène, celle du carbone, etc. En effet, il suffit de retrancher la chaleur de détonation du cyanogène par le bioxyde d'azote, de la chaleur de détonation du même gaz par l'oxygène libre, pour obtenir la chaleur de formation du bioxyde d'azote au moyen de ses éléments. Cette quantité se déduit ainsi seulement de deux données expérimentales, faciles à obtenir dans des conditions tout à fait comparables.

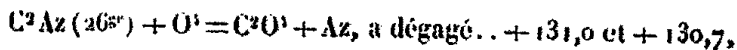
Le même système autonome d'expériences et de calculs permet de déduire la chaleur de formation du bioxyde d'azote d'après la détonation de l'éthylène, mélangé d'une part avec l'oxygène pur, d'autre part avec le bioxyde d'azote. La valeur obtenue avec l'éthy-

lène est presque identique avec celle qui se déduit de la combustion du cyanogène.

Donnons les chiffres observés.

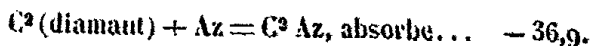
I. — *Combustion du cyanogène par l'oxygène libre.*

La détonation du mélange gazeux suivant :



en moyenne : + 130,9; détonation à volume constant.

On tire de là la chaleur absorbée dans l'union du carbone (diamant) et de l'azote

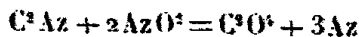


Dans une autre série d'expériences, faites en brûlant un jet de cyanogène dans l'oxygène sous pression constante, j'avais obtenu : + 131,6, pour la chaleur de combustion et - 37,6 pour la chaleur de formation.

Les nombres obtenus, soit à pression constante, soit à volume constant, peuvent donc être regardés comme identiques : ce qui doit être, la combustion du cyanogène par l'oxygène libre ne donnant lieu à aucun changement de volume. Cette remarque s'applique également à la combustion du cyanogène par le bioxyde d'azote.

II. — *Combustion du cyanogène par le bioxyde d'azote.*

La détonation du mélange gazeux suivant :

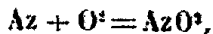


a dégagé : + 175,3; + 172,9; + 175,0; + 174,4; + 175,3.

En moyenne + 174,6; détonation à volume constant.

La différence entre ce nombre et le chiffre + 130,9, obtenu avec l'oxygène libre dans les mêmes conditions, c'est-à-dire la valeur + 43,7, représente la chaleur dégagée par la décomposition de  $2\text{AzO}^2$  en ses éléments.

D'après ce couple de données, l'union de l'azote avec l'oxygène pour former le bioxyde d'azote ( $\text{AzO}^2 30^{\text{er}}$ )



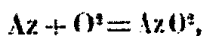
absorbe : - 21^{cat}, 8.

Observons que la formation de l'acide carbonique, dans la com-

bustion du cyanogène par le bioxyde d'azote, fournit un nombre presque double (+174,6) de cette même formation par les éléments libres (+91). On voit par là combien étaient inexactes les notions appliquées autrefois au calcul de la chaleur animale, lorsqu'on évaluait celle-ci d'après la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène libre et que l'on appliquait ces évaluations à la combustion du poids de ces éléments contenus dans les tissus et dans les aliments.

III. — *Combustion de l'éthylène par l'oxygène libre et par le bioxyde d'azote.*

J'ai opéré également la combustion de l'éthylène par détonation : au moyen de l'oxygène d'une part; au moyen du bioxyde d'azote, d'autre part. Les expériences sont analogues à celles du cyanogène. Aussi n'est-il pas nécessaire d'entrer dans les détails. Je me borne à dire ici que la différence entre les nombres observés a donné pour la réunion des éléments, azote et oxygène,



le chiffre — 21^{Cal},4.

La moyenne des deux valeurs obtenues, l'une avec le cyanogène, l'autre avec l'éthylène, est égale à — 21^{Cal},6.

C'est cette valeur que j'adopterai désormais.

Elle s'accorde exactement avec celle que M. Thomsen a obtenue récemment, en reprenant la décomposition de l'azotite d'ammoniaque, c'est-à-dire en perfectionnant mon premier procédé; non sans avoir reconnu d'abord avec loyauté son erreur relative à l'ammoniaque, dont la chaleur de formation concourt au calcul d'après ce procédé.

Les expériences faites par la détonation du bioxyde d'azote, mêlé avec un gaz combustible, sont, au contraire, je le répète, indépendantes de la chaleur de formation de l'ammoniaque, aussi bien que de toute donnée, autre que la chaleur de détonation du même gaz combustible par l'oxygène libre.

Si j'insiste sur ce point, c'est parce que cette chaleur de formation est une donnée capitale : elle est le point de départ de l'évaluation de la chaleur de formation des acides azoteux, hypoazotique, azotique, ainsi que de celle des hypoazotites, des azotites et des azotates : c'est pourquoi je l'ai présentée d'abord.

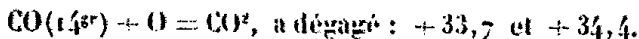
Mais, avant d'aller plus loin, il convient d'exposer la chaleur de

formation du protoxyde d'azote, quantité mesurée depuis longtemps déjà par Favre et Silbermann, et dont j'ai repris l'étude, quoiqu'il ne joue aucun rôle dans l'évaluation de celle des autres composés. Je la ferai suivre de la mesure de la chaleur de formation des hypoazotites.

### § 3. — Chaleur de formation du protoxyde d'azote.

J'ai mesuré la chaleur de formation du protoxyde d'azote, en faisant détoner l'oxyde de carbone, mêlé d'abord à ce gaz, puis à l'oxygène, et en prenant la différence des deux résultats.

#### I. — Combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène



La moyenne  $+34,0$  se rapporte à la détonation à volume constant.

On passe de là à la chaleur de combustion à pression constante (1) en ajoutant  $+0,14$ ; en raison de la condensation qui réduit 1 volume et demi du mélange explosif à 1 volume : on obtient ainsi  $+34^{\text{cal}},14$ .

Ce chiffre s'accorde presque exactement avec celui que j'ai obtenu antérieurement par la combustion d'un jet d'oxyde de carbone dans l'oxygène : soit  $+34,09$  (2).

Il concorde aussi avec la valeur obtenue par voie humide (3) avec l'acide formique : en oxydant, d'une part, cet acide formique, et, d'autre part, en le transformant en eau et oxyde de carbone. J'ai trouvé ainsi pour la combustion de l'oxyde de carbone :  $+34,25$ . On peut juger par là de la concordance des méthodes.

#### II. — Combustion de l'oxyde de carbone par le protoxyde d'azote.



en moyenne  $+44,4$  : détonation à volume constant.

D'après la théorie, ce nombre est le même à pression constante.

2. Il résulte de ces chiffres que la formation du protoxyde d'azote,

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 115. — Le présent volume, page 233.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIII, p. 13.

(3) Même Recueil, t. V, p. 376.



depuis l'azote et l'oxygène libre, à pression constante :



soit, pour  $\text{Az}^2 + \text{O}^2 = \text{Az}^2\text{O}^2$  :  $-20^{\text{cal}}, 6$ .

Cette formation, de même que celle du bioxyde d'azote, a lieu avec absorption de chaleur.

La chaleur absorbée dans la formation du protoxyde ( $-10,3$ ) est sensiblement la moitié de la chaleur absorbée dans la formation du bioxyde ( $-21,6$ ); relation sur laquelle je n'insiste pas autrement.

3. Le fait même d'une certaine absorption de chaleur dans la formation du protoxyde d'azote, et, par conséquent, d'un certain dégagement de chaleur dans sa décomposition, avait été déjà remarqué, il y a près de quarante ans, par Dulong, en brûlant l'hydrogène et l'oxyde de carbone par ce gaz, sous la pression ordinaire. Favre et Silbermann avaient trouvé ensuite, par des mesures faites dans les mêmes conditions que Dulong :  $-8,7$ ; pour la quantité de chaleur absorbée. M. Thomson, qui a opéré tout récemment, toujours par le même procédé :  $-9,2$ .

Le chiffre que j'ai observé s'écarte peu de ceux-là. Mais il me paraît obtenu par une méthode plus sûre : les résultats de la combustion ordinaire étant moins certains que ceux de la détonation d'un mélange fait en proportions définies et théoriques : surtout lorsqu'il s'agit d'un comburant formé avec absorption de chaleur, et dont on emploie un excès, susceptible d'intervenir et de se décomposer partiellement, pour son propre compte, dans les combustions faites au sein d'une atmosphère de protoxyde d'azote.

### § 3. — Chaleur de formation de l'acide azoteux dissous, de l'acide azoteux anhydre et des azotites.

1. La chaleur de formation du bioxyde d'azote étant connue, il est facile d'en tirer celle des oxydes supérieurs de l'azote; car il est facile de changer le bioxyde d'azote, dans les conditions des expériences calorimétriques, en acides azotique, hypoazotique et azoteux.

Je vais rapporter les expériences que j'ai faites pour cet objet, en commençant par l'acide azoteux. Mais, avant de commencer cette étude, rappelons quelques règles indispensables à observer

dans des recherches aussi difficiles que celles que nous allons aborder.

Les mesures de la Thermochemie doivent être exécutées en partant de corps parfaitement purs, susceptibles d'être reproduits à volonté et conservés sans altération, de façon à constituer un système initial complètement défini, au double point de vue physique et chimique. En outre, elles doivent aboutir, dans la courte durée d'une seule et même expérience, opérée dès la température ordinaire, à un système final également défini, tel que tous les composants primitifs aient éprouvé des transformations stables, simples et très exactement connues comme nature et comme proportions. Si je rappelle ces conditions générales, c'est qu'elles sont très difficiles à remplir dans l'examen des composés azotés; j'ajouterai même qu'elles ne l'avaient jamais été en toute rigueur par les expérimentateurs qui m'ont précédé.

Aussi me suis-je attaché d'abord à préparer un composé cristallisé, stable, parfaitement défini, et qui pût fournir à mes essais une base indiscutable. J'ai choisi l'azotite de baryte; j'ai également préparé les azotites d'ammoniaque et d'argent, et je crois utile de donner plus loin quelques détails sur ces divers composés.

2. J'ai changé le bioxyde d'azote en acide azotique par plusieurs suites d'expériences.

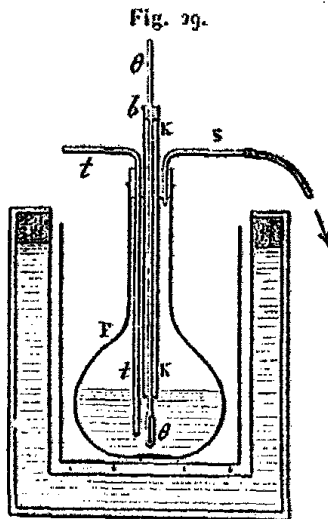
*Première méthode : Par les azotites.* — Le bioxyde d'azote et l'oxygène, réagissant très rapidement l'un sur l'autre, avec le contact d'une base alcaline, se changent presque uniquement en azotites, quelles que soient les proportions relatives des deux gaz (voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 193).

J'ai réalisé cette expérience dans une fiole close (*fig. 29*), d'une capacité égale à 800^{cc}, presque entièrement remplie d'eau de baryte: j'avais mesuré le titre et le poids, au milligramme, de la solution alcaline. Cette fiole servait de calorimètre: elle était entourée par mon enceinte ordinaire, conformément à la figure ci-après.

Un thermomètre calorimétrique *h* était plongé dans la fiole, en traversant un large tube *K*, à l'orifice supérieur duquel il était légèrement fixé par un petit bouchon *b*.

La fiole elle-même était close par un gros bouchon, percé de quatre trous, destinés: l'un, au passage du tube *K*; l'autre, à celui d'un tube *l* qui amenait le bioxyde d'azote, tube immergé dans le liquide; un troisième trou (caché par le large tube dans la figure) recevait un autre tube destiné à amener l'oxygène; enfin,

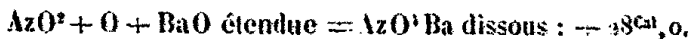
un dernier tube S était destiné à écouler l'excédent des gaz, excédent que l'on avait soin de rendre à peu près nul, en en réglant approximativement les écoulements relatifs.



J'ai donc fait arriver séparément dans la fiole calorimétrique du bioxyde d'azote et de l'oxygène secs, en agitant sans cesse.

J'ai mesuré la chaleur dégagée et l'accroissement de poids; puis j'ai dosé les acides azoteux et azotique formés: la somme de leurs poids fournit une équation de vérification, genre de précaution que j'ai constamment observé dans ces expériences délicates. Le poids de l'acide azotique formé est toujours très faible; on en a tenu compte dans les calculs, d'après les données des pages suivantes.

J'ai trouvé, tout calcul fait :



Voici les chiffres des expériences mêmes :

Expériences.	AzO ³ formé. gr	AzO ² . gr	Réaction AzO ² + O + BaO étendue. Cal	
I.....	0,943	0,077	+ 27,82	} moyenne + 27,96
II.....	2,024	0,159	+ 27,58	
III.....	1,472	0,074	+ 28,49	

3. *Azotite de baryte.* — Pour passer de l'azotite de baryte dissous à l'acide azoteux, il m'a paru nécessaire de faire une étude spéciale de l'azotite de baryte lui-même, ce sel étant un corps parfaitement pur et bien défini, destiné à servir de point de départ à d'autres

expériences sur la transformation respective de l'acide azoteux et des azotites en acide azotique et azotates.

J'ai préparé l'azotite de baryte par la réaction de la vapeur nitreuse (amidon attaqué par l'acide azotique) sur un mélange de carbonate et d'hydrate de baryte, tenus en suspension dans l'eau. J'ai fait cristalliser l'azotite de baryte à plusieurs reprises, de façon à le séparer complètement de l'azotate. J'ai préparé près de 1 kilogramme de ce sel, et j'en ai vérifié la pureté par l'analyse (1) : il répondait à la formule  $AzO^3Ba, HO$ .

Ce sel se présente en prismes aiguillés et brillants, confusément assemblés. L'évaporation spontanée, très lente, le fournit en gros cristaux maclés, qui offrent l'apparence d'une double pyramide hexagonale assez aiguë. C'est, en réalité, une forme limite, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit, et analogue à celle du sulfate de potasse.

Voici quelques données thermiques relatives à ce sel :

1 équivalent $AzO^3Ba, HO$ , soit $123^{\text{sr}}, 5$ , dissous dans 60 fois son poids d'eau, absorbe à $12^{\circ}$ .....	— $4^{\text{cal}}, 30$
La dissolution du sel anhydre, $AzO^3Ba = 114^{\text{sr}}, 5$ , absorbe à $12^{\circ}$ .....	— $2^{\text{cal}}, 84$

Il résulte de ces chiffres que la réaction



La dissolution très étendue d'azotite de baryte, lorsqu'on la décompose par l'acide sulfurique dilué, dégage pour 1 équivalent :  $+ 7^{\text{cal}}, 9$ .

J'ai d'ailleurs reconnu que l'acide azoteux très étendu est mis à nu dans ces conditions, sans formation bien sensible d'acide azotique, comme le prouve son dosage par le permanganate de potasse. En outre, la formation du sulfate de baryte, d'après mes expé-

(1) 100 parties de sel cristallisé ont perdu à l'étuve.....  $7^{\text{cal}}, 6$

Formule :  $7^{\text{cal}}, 3$ .

100 parties de sel desséché ont fourni : sulfate de baryte.....  $101^{\text{cal}}, 5$

Formule :  $101^{\text{cal}}, 7$ .

Enfin 100 parties de sel cristallisé ont absorbé, en se changeant en azotate, sous l'influence du permanganate de potasse, oxygène :  $12^{\text{cal}}, 6$

Formule :  $12^{\text{cal}}, 9$ .

riences, et dans les mêmes conditions de dilution et de température, dégage + 18,50; à partir de l'acide sulfurique et de la base étendue.

On peut conclure de ces chiffres que :

$AzO^3$  très dilué + BaO étendue =  $AzO^3Ba$  étendu, dégage : + 10,6

C'est 3^{co}, 2 de moins que les acides azotique et chlorhydrique; ce qui montre que l'acide azoteux doit être rangé parmi les acides faibles.

J'ai encore observé que l'acide chlorhydrique étendu déplace complètement l'acide azoteux dans les azotites alcalins dissous, d'après les mesures thermiques; tandis que, en présence de la baryte, l'acide acétique étendu, plus faible que l'acide chlorhydrique, donne lieu à un partage, variable suivant les proportions relatives.

Ce partage me paraît devoir s'expliquer aussi par la déshydratation partielle, c'est-à-dire par l'état de dissociation partielle de l'hydrate d'acide azoteux dans ses dissolutions: mais je me borne à signaler ces résultats, sans y insister pour le moment.

4. *Azotite d'ammoniaque.* — L'azotite d'ammoniaque solide n'a guère été étudié jusqu'à présent. Ayant eu occasion de préparer ce sel en quantité assez considérable, pour mes expériences de Thermochimie, j'ai observé divers faits qu'il peut être utile de faire connaître.

Je l'ai obtenu par double décomposition, entre des solutions concentrées d'azotite de baryte parfaitement pur et de sulfate d'ammoniaque, en proportions strictement équivalentes. On opère à froid et la liqueur filtrée est évaporée dans le vide, sur la chaux vive, aussi rapidement que possible. Quoi que l'on fasse, l'opération dure plusieurs semaines, et le rendement ne dépasse guère 30 à 40 pour 100 de la quantité théorique, à cause de l'altération spontanée du sel. Il faut évaporer complètement à sec, et conserver le sel solide dans une capsule exposée dans le vide, au-dessus de la chaux vive, pour des raisons qui vont être dites.

On obtient ainsi un sel blanc, cristallin, mais élastique et tenace, qui se laisse rouler entre les doigts et qui adhère singulièrement aux parois des vases, à la façon du monochlorhydrate de térébenthine (pseudo-campbre artificiel). Il est parfaitement neutre aux réactifs, et sa composition répond exactement, d'après mes analyses, à la formule  $AzO^3H$ ,  $AzII^3$ .

L'azotite d'ammoniaque est très déliquescent.

Le sel sec se décompose très lentement à la température ordinaire de l'hiver. En été, la décomposition du sel rigoureusement neutre marche plus vite. La présence d'une trace de gaz ammoniac paraît en augmenter la stabilité.

Chauffé vers 60° à 70°, au bain-marie, il demeure quelques instants sans changement apparent, puis il *détone* avec violence. Il détone également sous le choc du marteau. Ce sel doit donc être manié avec prudence. Sa décomposition dégage une dose de chaleur voisine des trois quarts de celle de la nitroglycérine, à poids égal, soit + 73^{cal}, 2 pour 64^{gr}, transformés d'après l'équation suivante :



On obtient ainsi 11,44^{cal} par gramme, au lieu de 159,4 fournies par la nitroglycérine. Un si grand dégagement de chaleur produit dans la décomposition d'azotite d'ammoniaque explique les faits précédents. Le même sel chauffé peu à peu sur une lame de platine disparaît en un moment. Mais s'il est projeté en petite quantité sur la lame échauffée, il déflagre tout d'un coup, avec une flamme livide. Si la décomposition s'opère avec détonation, elle fournit seulement de l'azote. Lorsqu'elle se produit graduellement, à la suite d'un échauffement progressif, le sel perd d'abord un peu d'ammoniaque et fournit ensuite, en même temps que l'azote libre, quelque peu de ses oxydes : protoxyde, bioxyde, vapeur nitreuse, etc.

Sa décomposition très lente, à la température ordinaire, fournit de l'azote et de l'eau, sans changement dans la neutralité. En raison de ce dégagement gazeux, il ne doit pas être conservé dans des vases scellés à la lampe, lesquels ne tarderaient pas à faire explosion. Il ne doit pas non plus être conservé dans des flacons, même incomplètement clos par un bouchon de verre. En effet, dans ces conditions, l'eau qui résulte de la décomposition ne s'évapore pas, et elle finit par dissoudre l'excès du sel solide : ce qui a le double inconvénient d'altérer le sel sec et d'en accélérer la décomposition. C'est pour éliminer l'eau à mesure qu'il convient de garder le sel dans le vide sur la chaux vive.

Les solutions aqueuses et concentrées d'azotite d'ammoniaque pur se décomposent beaucoup plus vite à froid que le sel sec ; opposition singulière et dont je ne connais pas l'explication. Aussi ces solutions agitées moussent-elles comme du vin de Champagne. Chauffées, elles dégagent aussitôt, comme on le sait, des torrents d'azote pur, sans perdre leur neutralité.

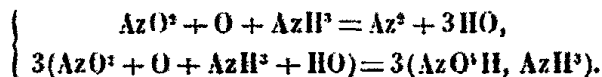
Au bout de deux mois, le sel dissous a disparu dans la liqueur, à l'exception de quelques centièmes qui paraissent subsister presque indéfiniment : soit que la décomposition s'arrête à un certain degré de dilution, soit plutôt qu'elle devienne alors d'une lenteur extrême et toujours croissante. J'ai observé ces faits, et notamment l'instabilité plus grande des solutions concentrées, comparées au sel sec, en opérant dans des éprouvettes sur le mercure.

Dans des flacons à l'émeri, le sel sec se liquéfie à la longue, en se décomposant, comme je l'ai dit plus haut, et il ne reste à la fin qu'une solution très faible d'azotite.

Quelques cristaux du sel, abandonnés à l'air libre dans une capsule de verre, tombent d'abord en déliquescence, puis ils dégagent des bulles d'azote. Au bout de plusieurs semaines tout a disparu, sauf des traces d'aiguilles d'azotate d'ammoniaque; sel qui préexistait dans l'azotite, ou qui a été formé pendant sa destruction spontanée par l'action de l'oxygène de l'air; ce que je ne décide pas. Ce qui est certain, c'est qu'il ne reste dans le vase aucune matière capable de précipiter l'azotate d'argent, à la façon d'un azotite.

Les mêmes changements peuvent avoir lieu dans un flacon à l'émeri, incomplètement bouché et conservé sous une cloche à côté de l'acide sulfurique : de telle façon qu'à la longue il reste encore dans le flacon quelques traces d'azotate d'ammoniaque solide.

L'azotite d'ammoniaque solide peut être montré aisément, et même préparé en grande quantité, par la réaction simultanée du bioxyde d'azote, de l'ammoniaque et de l'oxygène. On fait arriver les trois gaz secs dans une éprouvette refroidie, par de très larges tubes qui ne pénètrent pas jusqu'au fond : on peut même mélanger à l'avance dans un autre vase le bioxyde d'azote et l'ammoniaque secs, pour simplifier l'appareil. Les trois gaz réagissent aussitôt dans l'éprouvette; mais, comme ils ne renferment pas l'eau nécessaire à la constitution de l'azotite d'ammoniaque, l'azote prend naissance au même moment.



Les deux réactions se développent en effet simultanément; mais le volume de l'azote recueilli est beaucoup plus grand que celui qui devrait se produire, si toute l'eau disponible se changeait en azotite d'ammoniaque. Dans mes expériences, il représentait plus du double de la quantité théorique; ce qui s'explique aisément, à cause de la décomposition simultanée d'une portion de l'azotite.

J'ai vérifié d'ailleurs, par l'analyse complète des produits, qu'ils ne renfermaient pas une proportion sensible d'azotate.

Quoi qu'il en soit, l'azotite d'ammoniaque solide se condense en abondance dans les parties supérieures de l'éprouvette, où l'on fait réagir les gaz. Il offre l'aspect d'un sel cristallisé, en petites masses d'apparence cubique, mieux définies que lorsqu'on obtient le sel par évaporation spontanée. Sa formation dans ces conditions est une jolie expérience de cours.

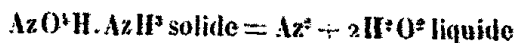
Voici maintenant diverses données thermiques, relatives à l'azotite d'ammoniaque :

$AzO^3$ , HO,  $AzH^3$  ( $6\frac{1}{4}^{re}$ ) sec + 120 fois son poids  
d'eau à 12°, 5 absorbe en se dissolvant..... —  $4^{cal}$ , 75.

La chaleur dégagée lorsque l'acide azoteux étendu s'unit avec l'ammoniaque diluée peut être déduite de la chaleur dégagée lorsqu'on précipite le sulfate d'ammoniaque par l'azotite de baryte. J'ai trouvé ainsi :

$AzO^3$  très dilué +  $AzH^3$  étendu + HO, dégage..... + 9,1

La chaleur dégagée par sa décomposition en azote et eau



s'élève, d'après le calcul, à..... + 73,2 :  
l'eau gazeuse, on aurait..... +  $5\frac{1}{4}^{cal}$ .

5. *Azotite d'argent.* — J'ai trouvé, par voie indirecte, c'est-à-dire en procédant par double décomposition avec des liqueurs diversement concentrées :

$AzO^3$  dissous + AgO précipité =  $AzO^3$  Ag dissous, dégage.. + 3,36  
 $AzO^3$  dissous + AgO précipité =  $AzO^3$  Ag cristallisé, dégage. + 12,1

La chaleur absorbée dans la dissolution d'un équivalent d'azotite d'argent est égale à —  $8^{cal}$ , 74.

Il est digne de remarque que la formation thermique de l'azotite d'argent solide..... + 12,1  
surpasse celle de l'azotate d'argent..... + 10,9;  
les deux formations étant comptées, depuis la base et les acides étendus.

Tandis que la formation des azotates alcalins, tels que l'azotate de baryte solide, dégage..... + 18,6



et celle de l'azotate d'ammoniaque, calculée d'après les mêmes composants ..... + 18,7  
 chiffres qui l'emportent au contraire sur la chaleur de formation des azotites correspondants. En effet, la formation de l'azotite de baryte solide dégage seulement ..... + 13,4  
 et celle de l'azotite d'ammoniaque solide ..... + 13,8

Ces relations méritent quelque attention, car elles tendent à rapprocher les azotites des chlorures et des sels halogènes, pour lesquels la formation thermique des sels d'argent, calculée d'une manière analogue, surpasse même celle des sels alcalins. De telles relations sont conformes aux analogies connues entre le groupement ( $AzO^{\dagger}$ ), qui joue le rôle de radical composé dans les azotites, et les radicaux halogènes simples, tels que le chlore et ses congénères : en d'autres termes, ( $AzO^{\dagger}$ ) Ba est comparé ici à BaCl et ( $AzO^{\dagger}$ Ag) à AgCl.

6. *Formation de l'acide azoteux.* — Les nombres qui précèdent étant connus, je veux dire ceux qui concernent l'azotite de baryte, on en déduit la chaleur dégagée par la transformation du bioxyde d'azote en acide azoteux étendu ; soit



On déduit de ce chiffre et de la chaleur de formation du bioxyde d'azote la formation de l'acide azoteux étendu, depuis ses éléments, azote et oxygène :

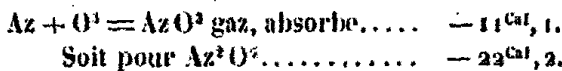


On sait que cette dissolution n'est pas stable, point sur lequel je reviendrai tout à l'heure.

Ce serait ici le lieu d'exposer mes expériences relatives à la formation de l'acide azoteux anhydre : mais ces expériences seront décrites d'une façon plus convenable à la suite de celles qui con-

(¹) Favre avait évalué cette quantité à  $-6^{\text{Cal}}_6$  ; d'après des données erronées. M. Thomsen, a calculé  $-18,2$  ; en se fondant sur la réunion de trois données thermiques plus exactes, tirées l'une de la réaction du bioxyde d'azote et de l'oxygène formant de l'acide hypoazotique ( $+19,57$ ) ; l'autre de la dissolution de ce dernier corps ( $+7,75$ ) dans l'eau, dissolution qu'il suppose donner naissance à l'acide azotique et à l'acide azoteux à équivalents égaux ; enfin la dernière donnée est déduite de la réaction du chlore sur cette même dissolution, qu'elle change entièrement en acide azotique. Cette marche est bien plus compliquée que la mienne et elle est fondée sur des réactions moins sûres. Cependant les résultats coïncident très suffisamment.

cernent l'acide hypoazotique, attendu qu'elles ont été faites avec les mêmes appareils. Bornons-nous à en donner dès à présent le résultat numérique :



17. *Formation des azotites depuis les éléments.* — D'après les nombres ci-dessus, la formation thermique des azotites depuis leurs éléments dégage :

	Sel dissous.	Sel anhydre.
Azotite de potasse $\text{Az} + \text{O}^3 + \text{K} = \text{AzO}^3 \text{K} \dots \dots \dots$	+ 88,7	»
Azotite de soude $\text{Az} + \text{O}^3 + \text{Na} = \text{AzO}^3 \text{Na} \dots \dots \dots$	+ 84,0	»
Azotite d'ammoniaque $\text{Az}^2 + \text{O}^3 + \text{H}^3 = \text{AzO}^3 \text{H}, \text{AzH}^3 \dots$	+ 60,0	+ 64,8
Azotite de baryte ⁽¹⁾ $\text{Az} + \text{O}^3 + \text{BaO} = \text{AzO}^3 \text{Ba} \dots \dots$	+ 26,3	+ 29,6
Azotite d'argent $\text{Az} + \text{O}^3 + \text{Ag} = \text{AzO}^3 \text{Ag} \dots \dots \dots$	+ 2,7	+ 11,4

#### § 4. — Chaleur de formation de l'acide hypoazotique.

1. J'ai mesuré la chaleur de formation de ce corps par deux méthodes inverses et suivant trois procédés distincts, destinés à se contrôler les uns les autres, savoir :

1° Par synthèse, je veux dire par la réaction directe du bioxyde d'azote sur l'oxygène, les deux gaz étant employés dans des rapports équivalents ;

2° Par la transformation de l'acide hypoazotique tout formé en acide azotique, au moyen du chlore et de l'eau ;

Par la transformation du même acide hypoazotique en azotate de baryte, au moyen du bioxyde de baryum : de là on passe par le calcul à la transformation opérée au moyen de l'oxygène libre. La chaleur dégagée par la métamorphose directe du bioxyde d'azote et de l'oxygène, en acide azotique étendu, étant supposée connue par d'autres expériences ; on déduit des derniers essais par différence la chaleur même que dégagerait la métamorphose du bioxyde d'azote et de l'oxygène en acide hypoazotique.

La première méthode, quoique plus simple, est moins rigoureuse,

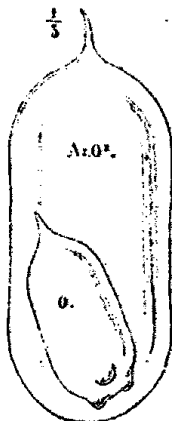
---

(¹) On a donné la chaleur de formation de ce sel depuis la baryte seulement ; la chaleur d'oxydation du baryum étant inconnue. Dans les transformations de l'azotite de baryte, aussi bien que dans celle de l'azotate, cette donnée suffit d'ailleurs pour tous les calculs relatifs aux matières explosives ; ceux-ci pouvant toujours être établis depuis la baryte même.

parce qu'elle n'est pas susceptible d'une aussi grande précision que les autres, au double point de vue du poids des gaz employés et de la quantité de chaleur produite.

2. *Premier procédé: Bioxyde d'azote et oxygène.* — J'enferme l'une dans l'autre deux grandes ampoules concentriques, scellées séparément et contenant chacune l'un des deux gaz secs, dans le rapport exact de 2 volumes de bioxyde (250° à 280°) pour 1 volume d'oxygène (voir la fig. 30).

Fig. 30.



Synthèse de l'acide hypoazotique.

On plonge le système dans l'eau du calorimètre, puis, à l'aide d'un certain tour de main, on brise l'ampoule interne, en laissant son enveloppe intacte. Les deux gaz réagissent aussitôt; on laisse l'action se compléter, de façon à changer entièrement en gaz hypoazotique l'acide azoteux qui prend d'abord naissance. L'acide hypoazotique demeure d'ailleurs gazeux, même vers 10° à 15°, parce que sa tension dans l'ampoule est inférieure d'un tiers à la pression atmosphérique. Cette dernière circonstance diminue un peu les nombres qui seraient observés à la pression normale, soit de 0^{cal},3 (p. 233).

J'ai trouvé, en opérant ainsi, pour la réaction calculée à pression constante (1):



+ 19,6 ; + 19,9 ; + 18,3, + 19,8 ; moyenne..... + 19^{cal},4

(1) M. Thomsen a obtenu : + 19,57, en faisant arriver les deux gaz simultanément dans une chambre placée au sein d'un calorimètre.

3. *Second procédé : Acide hypoazotique, chlore gazeux et eau.* — En principe, cette réaction est la suivante :



Elle suppose connues la chaleur de formation de l'eau (34,5 pour H + O) et celle de l'acide chlorhydrique étendu (+39,3 pour H + Cl + eau = HCl étendu).

En pratique, j'ai trouvé préférable d'opérer sur l'acide hypoazotique liquide ; ce qui m'a conduit à en mesurer d'abord la chaleur de vaporisation (1) : soit  $-4^{\text{cal}},33$  pour  $\text{Az O}^{\text{s}} = 46^{\text{e}}$ . La pesée de l'acide hypoazotique liquide peut être faite très exactement, dans une ampoule scellée à la lampe.

Pour pouvoir peser de même le chlore directement, j'ai eu recours à l'artifice suivant. Au lieu de faire agir l'acide hypoazotique et le chlore simultanément sur l'eau, j'ai jugé plus exact de faire absorber d'abord le chlore par une solution étendue de potasse, celle-ci étant en excès ; j'ai mesuré la chaleur dégagée et le poids du chlore absorbé : ce qui se fait directement au moyen de la sfole figurée p. 249.

Je prends alors un volume de la solution alcaline, volume tel qu'il renferme un poids de chlore précisément équivalent à celui de l'acide hypoazotique. Cela fait, on place l'ampoule renfermant cet acide dans la dernière solution, et l'on ouvre l'ampoule, par la rupture de l'une de ses pointes, en s'arrangeant pour que l'acide hypoazotique n'arrive que peu à peu en contact avec la solution d'hypochlorite.

On mesure la chaleur dégagée pendant la réaction.

Enfin on ajoute à la solution un excès d'acide chlorhydrique étendu, en mesurant la chaleur dégagée par cette dernière addition : on ramène ainsi le tout à un état final très simple, celui d'une solution aqueuse étendue, formée avec un équivalent de potasse, un équivalent d'acide azotique et une proportion connue d'acide chlorhydrique, supérieure à un équivalent.

Dans une expérience indépendante, très facile et très exacte, on mesure la chaleur dégagée par le mélange de ces trois composants, pris directement suivant les mêmes proportions et sous la même dilution que dans l'expérience ci-dessus.

Ceci étant connu, il est facile de déduire des données obtenues la chaleur dégagée par la transformation suivante :



(1) Voir la méthode employée (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 154).

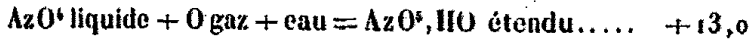
J'ai trouvé :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Le poids de AzO}^1 \text{ étant } 28^r, 381\dots \quad + 17^{\text{Cal}}, 9 \\ \text{» } \text{» } \text{» } 18^r, 125\dots \quad + 17^{\text{Cal}}, 7 \end{array} \right\} \text{Moyenne : } + 17^{\text{Cal}}, 8.$$

En retranchant de cette valeur la différence des chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique étendu, soit

$$39,3 - 34,5 = + 4,8,$$

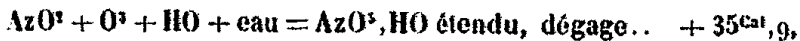
on trouve :



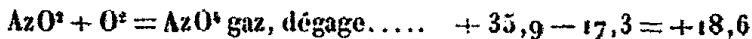
En ajoutant maintenant la chaleur de vaporisation de l'acide hypoazotique, on obtient



Si donc nous supposons connue la chaleur dégagée par la transformation du bioxyde d'azote et de l'oxygène en acide azotique étendu, soit

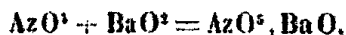


chiffre qui sera établi tout à l'heure d'une façon indépendante, nous aurons, en définitive, pour la chaleur dégagée par la formation de l'acide hypoazotique gazeux, depuis ses composants prochains :



d'après les expériences du deuxième procédé.

4. *Troisième procédé : Acide hypoazotique et bioxyde de baryum.* — Ce procédé repose sur la réaction suivante :



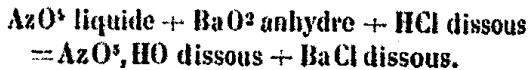
Mais cette réaction n'ayant pas lieu avec les corps purs et anhydres dans des conditions qui se prêtent aux mesures calorimétriques, j'ai dû opérer de la manière suivante :

On pèse l'acide hypoazotique liquide dans une ampoule, puis on pèse aussi le bioxyde de baryum équivalent ; on dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique étendu, on mesure la chaleur dégagée.

(¹) M. Thomsen a obtenu pour cette réaction la valeur +16,9. Il a suivi pour la mesurer la marche suivante, qui est moins sûre que la marche indiquée dans le texte. Il fait agir le gaz hypoazotique sur l'eau, de façon à le dissoudre, ce qui dégage + 7,75 ; puis il fait arriver du chlore dans la liqueur, ce qui dégage encore + 14,28 ; et il conclut de ces données la chaleur d'oxydation du gaz hypoazotique, formant l'acide azotique étendu.

Ensuite on fait réagir peu à peu sur la liqueur l'acide hypoazotique, qui se dégage de l'une des pointes brisées de l'ampoule complètement immergée dans la liqueur même; on mesure la chaleur dégagée pendant cette seconde réaction.

La somme des deux effets donne la chaleur totale qui répond à la transformation suivante :



Il est indifférent de supposer la baryte unie à l'acide chlorhydrique, ou à l'acide azotique, ou bien partagée entre les deux; attendu que la chaleur dégagée par l'union de cette base avec l'un ou l'autre des deux acides est la même. On observe en effet que l'addition de l'acide chlorhydrique étendu à une solution d'azotate de baryte, aussi bien que l'addition de l'acide azotique étendu à une solution de chlorure de baryum, ne donne lieu qu'à des phénomènes thermiques négligeables.

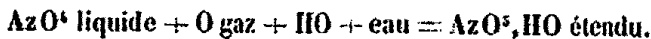
L'expérience précédente a été faite avec du bioxyde de baryum pur et anhydre, composé dont j'ai donné ailleurs (*) la chaleur de formation, depuis la baryte anhydre et l'oxygène libre



Cette quantité étant connue, ainsi que la chaleur de dissolution de la baryte anhydre dans l'acide chlorhydrique étendu (+ 27,8);

Enfin la chaleur dégagée par la réaction de l'acide azotique (formé par l'acide hypoazotique) sur le chlorure de baryum étendu, étant sensiblement nulle;

Le calcul des expériences faites avec l'acide hypoazotique permet d'évaluer la chaleur dégagée dans la réaction suivante :



J'ai obtenu ainsi :

	Poids.	Trouvé.
	<small>gr</small>	<small>Cal</small>
AzO ^{liq} .....	2,279	+ 12,4
Id.....	1,358	+ 12,2
Id.....	0,951	+ 12,6
		<hr/>
Moyenne.....		+ 12,4

Pour passer à AzO^{gaz}, il faut ajouter la chaleur de vaporisation de ce corps, soit + 4,33; ce qui fait en tout : + 16,73.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VI, p. 209.

Ce nombre enfin, retranché de la chaleur même de formation de l'acide azotique étendu par le bioxyde d'azote et l'oxygène (soit + 35,9), donne pour la formation du gaz hypoazotique, par le bioxyde et l'oxygène : + 35,9 — 16,73 = + 19,17.

5. En résumé, la réaction :  $\text{AzO}^2 + \text{O}^2 = \text{AzO}^1$  gaz, dégage :

D'après l'expérience directe.....	+ 19,4
D'après la réaction du gaz hypoazotique sur le chlore.....	+ 18,57
D'après la réaction de l'acide hypoazotique sur le bioxyde de baryum.....	+ 19,17
J'adopterai la moyenne générale.....	+ 19,04

La chaleur de formation du bioxyde d'azote lui-même, depuis les éléments, étant — 21,6, on tire de là celle du gaz hypoazotique :

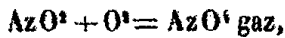


La formation de l'acide hypoazotique liquide dégage au contraire de la chaleur, soit : + 1,7.

6. Les chiffres qui expriment la chaleur de formation du gaz hypoazotique, soit depuis l'azote et l'oxygène, soit depuis le bioxyde d'azote et l'oxygène, sont évalués ici au voisinage de la température ordinaire. Mais leur valeur devient notablement différente, lorsqu'on la rapporte à une température plus élevée. En effet, la chaleur spécifique du gaz hypoazotique varie dans des proportions très considérables avec la température, d'après les expériences que nous avons faites sur ce sujet, M. Ogier et moi (*Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XXXVII, p. 434; 1882). Ce gaz éprouve particulièrement, depuis 26° jusqu'à 150°, une sorte de transformation moléculaire d'un ordre exceptionnel, laquelle en fait varier la densité presque du double au simple, pour l'amener à une valeur correspondante au poids moléculaire  $\text{AzO}^1 = 46^r$ . Cette transformation peut être évaluée en supposant la chaleur spécifique théorique du gaz constante et égale à la somme de celles des composants. Nous avons trouvé ainsi que la transformation absorbe

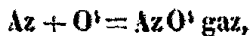
De 27 à 67.....	2,65
De 67 à 103.....	1,75
De 103 à 150.....	0,85
De 150 à 200.....	0,03
En tout.....	5,28

Ce nombre, ajouté à la chaleur de vaporisation proprement dite, soit 4,3, porte vers 9,6 la chaleur absorbée pour amener l'acide hypoazotique depuis l'état liquide, sous la pression ordinaire, jusqu'à un état gazeux tel qu'il occupe son volume moléculaire normal. Il en résulte que la réaction du bioxyde d'azote sur l'oxygène,



dégage des quantités de chaleur décroissantes avec la température, au moins depuis 26° jusque vers 200°. Elle produit seulement + 13^{cal}, 7 vers 200°.

De même, la formation du composé depuis les éléments,

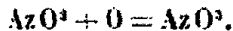


absorbe des quantités de chaleur de plus en plus fortes en valeur absolue : soit - 7,9 vers 200°.

Ces chiffres varient à peine de 200° à 250°.

Au delà, ils semblent décroître de nouveau, quoique beaucoup moins rapidement et conformément à ce qui arrive pour l'acide carbonique et les gaz formés avec condensation (1).

7. *Formation de l'acide azoteux anhydre.* — Le calcul de la chaleur de formation de cet acide n'a pas été présenté plus haut, parce qu'il est lié inséparablement aux expériences relatives à l'acide hypoazotique. Soit, en effet, la réaction



Si cette réaction pouvait avoir lieu isolément, il suffirait de mettre en présence 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène et de mesurer la chaleur dégagée.

Mais, dans ces conditions, une portion des deux gaz se change toujours en acide hypoazotique, et il ne paraît pas possible d'obtenir l'acide azoteux anhydre, sans avoir en même temps les produits de sa transformation,  $\text{AzO}^1$  et  $\text{AzO}^2$ , le tout constituant un système en équilibre. Seulement, en accroissant la proportion du bioxyde d'azote, on accroît celle de l'acide azoteux; mais on est limité à cet égard par la nécessité d'opérer sur un volume d'oxygène suffisant pour donner des effets calorimétriques notables.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 551.



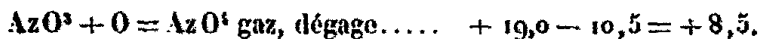
En opérant la réaction à l'aide d'un système d'ampoules concentriques (voir p. 257) renfermant les deux gaz secs sous un volume connu (400 centimètres cubes de  $\text{AzO}^2$  environ), j'ai mesuré la chaleur dégagée; puis j'ai déterminé la proportion de  $\text{AzO}^3$  et de  $\text{AzO}^4$  formés, en absorbant les produits par une solution alcaline étendue, dont j'ai fait ensuite l'analyse; le poids de l'oxygène employé a fourni une équation de vérification.

Les produits étant connus, ainsi que la chaleur de formation de  $\text{AzO}^3$ , on peut calculer la chaleur de formation du gaz azoteux. La donnée qui résulte de ces mesures, quoique moins exacte que celle des autres oxydes de l'azote, est cependant utile à connaître.

D'après la moyenne de trois expériences, j'ai trouvé :



Dès lors la fixation d'un deuxième équivalent d'oxygène, c'est-à-dire la transformation de l'acide azoteux en acide hypoazotique dans l'état gazeux, soit



8. Ajoutons dès à présent que, d'après les données établies plus loin, la fixation d'un troisième équivalent d'oxygène, transformant le gaz hypoazotique en acide azotique anhydre,



La chaleur dégagée par un même poids d'oxygène, à la température ordinaire, va donc en décroissant, à mesure que l'oxygène s'unit avec un oxyde de l'azote plus oxygéné, à partir du bioxyde : c'est ce que démontre la série des nombres : +10,5; +8,5; +2,0.

Le dernier chiffre est corrélatif avec la faible stabilité de l'acide azotique anhydre, composé dont la synthèse, au moyen du bioxyde d'azote, n'a pas lieu directement; contrairement à ce que l'on observe dans la synthèse des acides azoteux et hypoazotique.

9. J'ai vérifié par des mesures directes, indépendantes de toute analyse, qu'un même volume d'oxygène, mis en présence d'un volume de bioxyde d'azote, égal ou supérieur au double de celui de l'oxygène, dans des ampoules scellées, dégage d'autant plus de chaleur que le volume du bioxyde d'azote, et par conséquent celui de l'acide azoteux formé, sont plus considérables. Ce résultat con-

corde avec les précédents pour prouver que la chaleur dégagée dans la formation du gaz hypoazotique n'est pas double de celle que dégage le gaz azoteux, contrairement à la relation existant entre les poids d'oxygène successivement fixés.

Enfin la formation du gaz azoteux depuis les éléments, à la température ordinaire, calculée d'après les données précédentes,



soit pour  $\text{Az}^2\text{O}^6$  : -- 22, 2.

§ 5. -- Chaleur de formation de l'acide azotique étendu, de l'acide azotique monohydraté et de l'acide azotique anhydre.

1. La chaleur de formation de l'acide azotique depuis les éléments est une donnée capitale : je la déduis de celle du bioxyde d'azote. Ce gaz étant supposé formé, je l'ai changé en acide azotique étendu en suivant trois méthodes différentes, réalisables chacune par des procédés divers dans les expériences calorimétriques. La diversité des méthodes est une garantie indispensable pour assurer la certitude des résultats, dans des expériences de cette nature où les contrôles ne sauraient être trop multipliés. Indiquons-en d'abord le principe, puis nous en exposerons le détail.

1° PAR LES AZOTITES. — Le bioxyde d'azote et l'oxygène ayant formé d'abord un azotite, en présence d'une base telle que la baryte, je transforme l'azotite de baryte en azotate : cela suivant quatre procédés distincts.

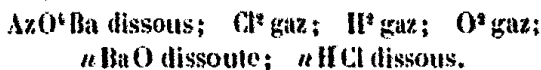
2° PAR L'ACIDE AZOTIQUE ET LE BIOXYDE DE BARYUM. — On dissout le bioxyde d'azote dans l'acide azotique concentré, ce qui le change en acide azoteux, que l'on suroxyde, après dilution, par le bioxyde de baryum.

3° PAR L'ACIDE HYPOAZOTIQUE. — On suroxyde ce corps par divers agents : les résultats ont été donnés dans le paragraphe précédent. Ils peuvent être employés, soit pour mesurer la chaleur de formation de l'acide hypoazotique, déduite de celle de l'acide azotique, supposée connue d'autre part; soit pour mesurer, au contraire, la chaleur de formation de l'acide azotique, celle de l'acide hypoazotique étant donnée.

2. PREMIÈRE MÉTHODE : TRANSFORMATION DE L'AZOTITE DE BARYTE EN AZOTATE. — J'ai oxydé l'azotite de baryte et mesuré la chaleur

dégagée dans cette réaction, par quatre procédés distincts et indépendants les uns des autres.

*Premier procédé : Chlore gazeux.* — Système initial :



ces corps étant tous séparés les uns des autres.

Système final :



ces corps étant mélangés.

On suppose d'abord que l'on a fait agir  $\text{H}^{\text{I}}$  sur  $\text{O}^{\text{I}}$ , ce qui forme de l'eau, en dégageant  $+ 69^{\text{cal}}$ ; puis on exécute réellement les expériences suivantes.

On fait agir le chlore sec sur l'eau de baryte, prise sous un titre et un poids total connus dans une fiole calorimétrique (p. 249); on mesure la chaleur dégagée  $Q$ , et l'on pèse directement à  $0^{\text{m}},001$  près le chlore absorbé,  $p$ . On a soin qu'il reste un excès notable de baryte libre et l'on agite sans cesse pendant l'opération, afin de ne pas former d'autre oxyde du chlore que l'acide hypochloreux; la mesure de la chaleur dégagée fournit d'ailleurs une vérification à cet égard (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 335-338).

Cela fait, on pèse un poids d'azotite de baryte, strictement équivalent au poids du chlore absorbé ( $\text{AzO}^{\text{I}}\text{Ba}$  pour  $\text{Cl}^{\text{I}}$ ); on le dissout séparément dans l'eau, puis on en mélange la dissolution avec celle de l'hypochlorite: opération qui dégage une quantité de chaleur  $q$ , à peu près négligeable.

On ajoute aussitôt de l'acide chlorhydrique étendu, en excès notable: ce qui dégage une nouvelle quantité de chaleur,  $Q_1$ .

Dans ces conditions, tout le chlore introduit au début se trouve à la fin et, dans un moment, changé en acide chlorhydrique, ainsi qu'il est facile d'ailleurs de le vérifier.

L'état final est donc complètement défini, aussi bien que l'état initial, sans qu'il y ait lieu de se préoccuper des états intermédiaires. La somme :

$$Q + q + Q_1,$$

représente la chaleur totale dégagée pendant le passage de l'état

initial à l'état final; soit, pour  $Cl^2 = 71^{\text{e}}$ ,

$$\frac{Q + q + Q_1}{p} \times 71 = S.$$

La chaleur dégagée, depuis le système initial jusqu'au système final, est donc :  $69 + S$ .

Mais on aurait pu passer du même état initial au même état final, en suivant la marche que voici :

Unir $aH$ avec $aCl$ en formant $aHCl$ étendu, ce qui dégage.	+ ^{Cal} 78,6
Puis unir $nHCl$ étendu avec $nBaO$ dissoute, en formant $nBaCl$ dissous, ce qui dégage.....	+ 13,85n
Enfin unir $O^2$ gazeux + $AzO^2Ba$ dissous, ce qui produit $AzO^2Ba$ dissous, en dégageant.....	x.

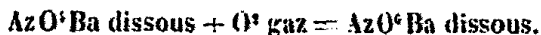
La somme thermique étant la même dans les deux marches, on a l'équation

$$S - 13,85n - (78,6 - 69) = x.$$

Trois expériences concordantes, faites d'après ce procédé, chacune sur 2^e environ d'azotite, ont donné

$$x = + 22^{\text{Cal}}, 1,$$

valeur qui correspond à la réaction suivante :



On remarquera l'artifice employé dans ces expériences pour éviter l'emploi du chlore gazeux dans un milieu soit neutre, soit acide, soit encore tel que la transformation du chlore en chlorure n'ait pas lieu d'une façon absolument instantanée : toutes conditions qui exposent l'opérateur à une formation variable des oxydes du chlore, comme je l'ai prouvé précédemment (1). J'ai également écarté l'acide hypochloreux libre, parce que cet acide ne peut guère être obtenu tout fait exempt de chlore ou d'oxydes supérieurs du chlore; en outre, il s'altère avec promptitude, spontanément, et aussi en présence des corps qu'il oxyde, surtout dans un milieu acide, comme je l'ai observé (2).

*Deuxième procédé : Bioxyde de baryum. — Je change l'azotite*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 322.

(2) *Même Recueil*, p. 312.

de baryte en azotate, au moyen du bioxyde de baryum dissous dans l'acide chlorhydrique :



Le système initial est le suivant :



tous ces corps étant séparés.

Le système final est le suivant :



On passe de l'un à l'autre, en suivant deux cycles différents.

*Premier cycle.*

AzO ^I Ba étendu + O ^I = AzO ^I Ba étendu.....	x	
2BaO anhydre + 2HCl étendu = 2BaCl ét. + 2HO..	+ 55,58	
Somme.....	+ 55,58 + x	

*Second cycle.*

2(BaO + O) = 2BaO ^I anhydre.....	+ 12,1	
2BaO ^I + 2HCl étendu, puis réaction de cette li- queur sur AzO ^I Ba dissous.....	R	
Somme.....	R + 12,1	

R étant déterminé par expérience, il est facile de calculer x.

En fait, j'opère de la manière suivante. Je dissous d'abord dans le calorimètre, au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, un poids connu p de bioxyde de baryum anhydre, soit 8^{gr}, 50, par exemple, ce qui dégage une quantité de chaleur Q, que je mesure chaque fois.

Avec 8^{gr}, 50 elle est sensiblement égale à  $\frac{11^{\text{Cal}}, 0}{20}$ .

J'ajoute ensuite à la liqueur un poids d'azotite de baryte,



strictement équivalent au bioxyde de baryum employé; soit 6^{gr}, 20. L'azotite doit avoir été préalablement dissous dans 25 fois son poids d'eau, en dehors du calorimètre. La température de la dissolution une fois faite est exactement mesurée, un moment avant son mélange dans le calorimètre avec la solution chlorhydrique du bioxyde de baryum.

Aussitôt ce mélange opéré, divers phénomènes se produisent et se succèdent rapidement; la liqueur jaunit, puis elle se décolore; elle se trouble un moment, comme s'il s'y formait un précipité; quelques bulles gazeuses excessivement fines apparaissent pendant un instant, sans donner lieu à la production d'un volume de gaz appréciable; puis la liqueur s'éclaircit complètement. Une minute, et même moins, suffit à l'accomplissement de tous ces effets.

A ce moment le dégagement de chaleur est terminé, et l'azotite entièrement changé en azotate, comme je l'ai vérifié à plusieurs reprises.

D'après les données observées, on calcule la chaleur dégagée pendant la dernière métamorphose, soit  $Q'$ .

On a dès lors, en appelant  $E$  l'équivalent du bioxyde de baryum, c'est-à-dire  $BaO^2 = 84^{\text{r}}.5$ , on a, dis-je, pour expression de la chaleur dégagée,

$$R = \frac{Q - Q'}{p} E;$$

par suite, la chaleur dégagée dans la transformation de l'azotite de baryte en azotate sera

$$x = R + 12,1 = 55,58 \quad R = 43,5.$$

J'ai trouvé par expérience :

*Première expérience à 12°.*

2BaO ² dissous dans 2HCl étendu. ....	+ 22,02
Réaction sur AzO ² Ba dissous .....	+ 43,23
	<hr/>
	R = + 65,25

d'où je tire

$$x = + 22,25.$$

*Seconde expérience à 12°.*

Cette fois on a dissous directement l'azotite de baryte cristallisé dans la solution chlorhydrique du bioxyde de baryum.

2BaO ² + 2HCl étendu .....	+ 21,84
Réaction sur AzO ² Ba, HO cristallisé .....	+ 38,75
	<hr/>
Somme.....	+ 60,59

Cette expérience a été faite à dessein avec l'azotite cristallisé, afin de varier les conditions. Pour la rendre comparable à la précédente il faut ajouter au nombre obtenu la chaleur de dissolution du sel à la même température, prise en signe contraire, soit + 4,30.

On a dès lors

$$R = + 64,89,$$

d'où je tire

$$x = + 21,49.$$

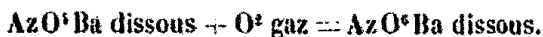
Les deux expériences ont donc donné

$$+ 22,25 \quad \text{et} \quad + 21,49;$$

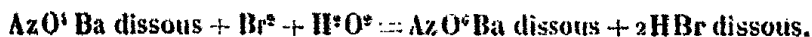
soit en moyenne

$$+ 21,87, \text{ ou plus simplement : } + 21^{\text{Cal}},9.$$

C'est la quantité de chaleur dégagée dans la réaction suivante :



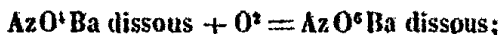
*Troisième procédé : Brome liquide.* — La réaction théorique est la suivante :



J'avais fondé quelque espérance sur cette réaction, à cause de la facilité avec laquelle on peut peser le brome pur sous forme liquide. On le pèse, en effet, dans une ampoule à deux pointes, soit 28^r,254 de brome par exemple; puis on pèse un poids strictement équivalent d'azotite de baryte pur. On place l'eau dans le calorimètre, on y dissout le sel et l'on y introduit l'ampoule de brome. Quand l'équilibre de température est établi, on brise les deux pointes et l'on écrase l'ampoule, puis on agite vivement.

Mais la réaction du brome sur l'azotite de baryte pur n'offre pas la même promptitude que celle du chlore; le brome ne se dissout complètement qu'au bout de plusieurs minutes, et la liqueur conserve, même après vingt minutes, une forte odeur de brome. Bref, l'azotite et le brome ne se changent pas entièrement en azotate et acide bromhydrique, dans ces conditions; mais il subsiste au sein des liqueurs un composé bromonitrique, analogue à l'eau régale, et dont la permanence empêche d'effectuer rigoureusement le calcul calorimétrique à l'aide de l'équation donnée plus haut.

Le calcul, en effet, appliqué aux résultats de mes expériences, a donné des résultats trop faibles pour la réaction théorique :



les valeurs trouvées oscillaient autour de + 18^{Cal}, au lieu de + 22.

Je ne tiendrai pas compte de ce résultat dans les moyennes, à

cause de la nature incomplète de la transformation. Mais il m'a semblé utile de signaler, au point de vue purement chimique, le caractère véritable de la réaction du brome sur les azotites.

*Quatrième procédé : Permanganate de potasse.* — On sait avec quelle netteté ce réactif peut être employé pour doser les azotites, qu'il change en azotates. J'ai effectué la réaction dans le calorimètre.

Les expériences ont été exécutées avec une solution titrée de permanganate de potasse absolument pur (voir *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5^e série, t. V, p. 306); ce corps étant dissous dans l'eau et sa dissolution mêlée avec un grand excès d'acide sulfurique étendu (voir p. 308 du Mémoire ci-dessus).

J'ai employé, par exemple, 192^{cc} de la solution de permanganate (20^{gr} = 1^{lit}), et 1800^{cc} d'une solution d'acide sulfurique étendu, ces liqueurs étant mélangées dans mon grand calorimètre de platine.

J'y ajoute 2^{gr}, 470 d'azotite de baryte cristallisé, AzO² Ba, HO. La réaction est immédiate. On mesure la chaleur qu'elle dégage.

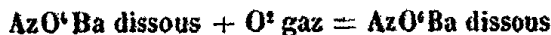
Assitôt la réaction accomplie, et toujours dans le calorimètre, on achève la destruction du permanganate excédant, au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique (160^{cc} par exemple); ce qui s'effectue encore presque instantanément, tout l'acide carbonique demeurant dissous d'après les volumes de liqueur employés : ce qui est essentiel. On mesure encore les quantités de chaleur dégagées dans cette seconde réaction.

La somme des quantités de chaleur, qui résultent des observations précédentes, représente la chaleur dégagée lorsque le permanganate employé, dont le poids est connu, a cédé tout son oxygène excédant pour devenir du sulfate manganoux, en présence d'un très grand excès d'acide sulfurique. L'oxygène a été cédé d'ailleurs, en partie à l'azotite, dont le poids est aussi connu, et en partie à l'acide oxalique.

Comme vérification, on titre l'excès d'acide oxalique resté dans la liqueur.

Ces mesures, combinées avec les données de mon Mémoire *Sur la chaleur de combustion de l'acide oxalique* (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 5^e série, t. V, p. 305), et avec les chiffres que j'ai obtenus dans la réduction du permanganate de potasse par l'acide oxalique (même Mémoire, p. 309), permettent de calculer la chaleur dégagée dans la transformation de l'azotite de baryte en azotate.

Finalement je trouve, par cette méthode, que la réaction





dégage

	Cal
Premier essai .....	+ 21,7
Deuxième essai.....	+ 20,5
Soit en moyenne .....	+ 21,1

Ces résultats offrent un peu moins de certitude que ceux des deux premières méthodes, à cause de la complication des réactions thermiques du permanganate. Leur moyenne est cependant suffisamment concordante.

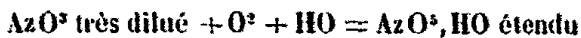
En résumé, la réaction :



D'après les résultats obtenus avec le chlore gazeux .....	Cal
» le bioxyde de baryum..	+ 22,1
» le permang. de potasse	+ 21,9
J'adopterai la moyenne générale.....	+ 21,1
	+ 21,7

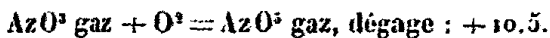
valeur qui s'applique non seulement à l'oxydation de l'azotite de baryte, mais aussi et très sensiblement à l'oxydation de tous les azotites alcalins dissous.

On en déduit, d'après la connaissance des chaleurs de neutralisation des acides azoteux (+ 10,6), azotique (+ 13,8) par la baryte :



dégage : + 18^{Cal},5.

Pour les deux corps gazeux, on a, d'après les données présentées plus loin :



Ainsi le changement de l'acide azoteux en acide azotique dégage, lorsque la réaction a lieu sur les gaz : + 10,5;

Sur les corps dissous : + 18,5;

Enfin, en présence des alcalis : + 24,7,

Nombres qui varient du simple au double.

Cette grande différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même transformation, suivant l'état des corps, mérite l'attention : elle est due à la différence des chaleurs d'hydratation et de neutralisation des deux acides.

Donnons encore ici les chaleurs d'oxydation des azotites solides

et anhydres, lesquelles se calculent aisément, si l'on connaît leur chaleur de dissolution.

$\text{AzO}^3\text{Ba} + \text{O}^2 = \text{AzO}^6\text{Ba}$ , dégagé, sels dissous :	+ 21,7;	sels solides :	+ 23,5
$\text{AzO}^3\text{Am} + \text{O}^2 = \text{AzO}^6\text{Am}$ " " "	+ 21,8;	" "	+ 23,3
$\text{AzO}^3\text{Ag} + \text{O}^2 = \text{AzO}^6\text{Ag}$ " " "	+ 20,3;	" "	+ 17,2

3. DEUXIÈME MÉTHODE : PAR L'ACIDE AZOTIQUE ET LE BIOXYDE DE BARYUM. — Je fais absorber à un poids connu d'acide azotique concentré et pur, dont le titre est d'ailleurs indifférent, du bioxyde d'azote sec; je détermine le poids de ce dernier corps par une nouvelle pesée, après avoir mesuré la chaleur dégagée, soit  $Q$  pour  $\text{AzO}^2 = 3\text{O}^2$ . L'acide concentré est contenu dans un petit tube pesé et clos, lequel est immergé dans le calorimètre pendant toute la durée de l'absorption. Un thermomètre sensible à  $\frac{1}{500}$  de degré donne la température du calorimètre; un thermomètre plus petit, sensible à  $\frac{1}{20}$  de degré, donne celle de l'acide : on ramène cette dernière à être aussi voisine que possible de celle du calorimètre. Les corrections du refroidissement sont faites suivant mes procédés ordinaires (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 208). C'est à l'aide de toutes ces données que l'on calcule la quantité  $Q$ .

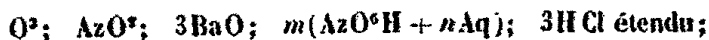
D'autre part, je pèse un poids de bioxyde de baryum anhydre, équivalent au poids du bioxyde d'azote absorbé ci-dessus ( $3\text{BaO}^2$  pour  $\text{AzO}^2$ ), et je dissous ce bioxyde de baryum dans un excès d'acide chlorhydrique étendu : ce qui dégage  $Q_1$ ;

Puis je mêle au sein du calorimètre l'acide azotique concentré, qui a dissous le bioxyde d'azote, avec la solution chlorhydrique du bioxyde de baryum. Tout se trouve ainsi ramené à l'état final d'acide azotique étendu et de chlorure de baryum étendu, en dégageant une quantité de chaleur mesurée et égale à  $Q_2$ ;

Enfin je dissous le même poids du même acide azotique pur, que j'ai employé tout d'abord, dans le même volume d'acide chlorhydrique étendu, ce qui dégage une quantité de chaleur  $P$ .

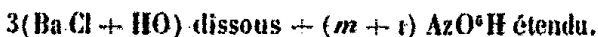
Comme contrôle, j'ajoute à la dernière liqueur du bioxyde de baryum pesé, qui doit produire, et produit en effet, la même quantité de chaleur que s'il se dissolvait dans une liqueur renfermant seulement de l'acide chlorhydrique : ce qui prouve que l'acide azotique employé est bien exempt d'acide azoteux.

Cela posé, on a toutes les données du calcul. Soit le système initial



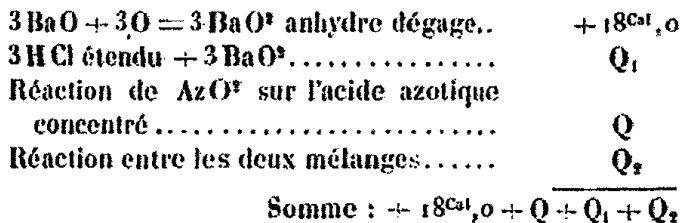
ces corps étant pris séparément;

Et soit le système final :

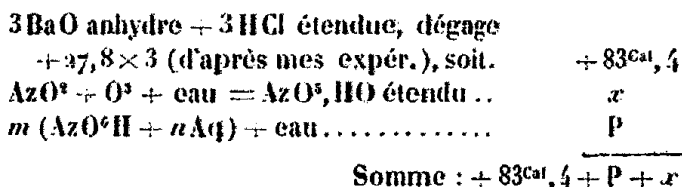


On passe de l'un à l'autre, en suivant les deux marches que voici :

*Premier cycle.*



*Deuxième cycle.*



d'où l'on tire la valeur de x :

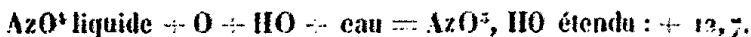
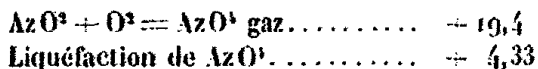
$$+ 18^{\text{Cal}}, 0 + Q + Q_1 - Q_2 = + 83^{\text{Cal}}, 4 + P + x.$$

Mes essais ont donné :

$$x = + 34^{\text{Cal}}, 4; \text{ valeur un peu faible.}$$

4. LA TROISIÈME MÉTHODE repose sur l'emploi de l'ACIDE HYPOAZOTIQUE. Les résultats ont été exposés plus haut (p. 257 à 261). Ils se résument ainsi.

J'ai trouvé directement :



On a donc, en somme :



Ces résultats méritent d'être signalés; mais ils ne me paraissent

(1) M. Thomsen, en suivant une marche analogue, quoique non identique, a trouvé : + 36, 47.

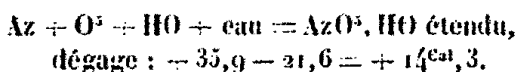
pas susceptibles d'une grande exactitude, à cause de la difficulté d'obtenir des réactions régulières en observant cette marche.

5. En résumé, j'ai trouvé :

$AzO^2 + O^2 + \text{eau} = AzO^3, HO$ étendu :	par les azotites . . . . .	+ 35,9
"	par une solution azotique . . .	+ 34,4
"	par l'acide hypoazotique . . . .	+ 36,3
	Moyenne . . . . .	+ 35,5

Cependant je ne crois pas devoir adopter cette moyenne, parce que la précision des trois méthodes est très inégale, ainsi qu'il a été dit. J'adopterai de préférence la valeur + 35,9, obtenue par la méthode que je regarde comme la plus rigoureuse, et j'envisagerai les deux autres chiffres comme de simples vérifications.

6. *Chaleur de formation de l'acide azotique étendu depuis les éléments.* — Cette chaleur, calculée depuis l'azote et l'oxygène, se déduit facilement de la donnée précédente; car il suffit d'en retrancher la chaleur absorbée dans la formation du bioxyde d'azote.



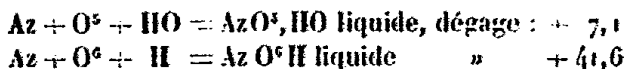
Si l'on envisage la formation intégrale de l'acide azotique hydraté, depuis ses trois éléments  $AzO^3H$ , on ajoutera la chaleur de formation de l'eau, soit + 34,5. Ainsi :



Une telle réaction dégage donc de la chaleur. Aussi peut-elle avoir lieu directement : on l'observe en effet lors de la combustion de l'hydrogène dans l'air; mais elle ne porte que sur une petite quantité.

7. *Chaleur de formation de l'acide azotique monohydraté.* — Il suffit, pour la connaître, de mesurer maintenant la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide monohydraté liquide dans une grande quantité d'eau, soit : + 7,2.

On a donc



Pour passer à l'état gazeux et à l'état solide, il suffit de mesurer

la chaleur de vaporisation et la chaleur de fusion, à basse température, de l'acide azotique monohydraté,  $\text{AzO}^6\text{H} = 63^{\text{sr}}$ .

J'ai trouvé pour la chaleur de vaporisation : + 7,35,  
 » pour la chaleur de fusion : — 0,6.

On a donc, en négligeant les différences entre les chaleurs spécifiques du corps sous ses divers états :

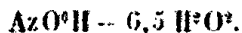
$\text{Az} + \text{O}^5 + \text{HO}$ solide	$= \text{AzO}^5, \text{HO}$ solide (à basse temp.)..	+ 7,0
$\text{Az} + \text{O}^6 + \text{H}$ »	$= \text{AzO}^6\text{H}$ solide.....	+ 42,2
$\text{Az} + \text{O}^5 + \text{HO}$ gaz	$= \text{AzO}^5, \text{HO}$ gaz.....	+ 0,1
$\text{Az} + \text{O}^6 + \text{H}$ »	$= \text{AzO}^6\text{H}$ gaz.....	+ 34,4

8. *Acide à diverses concentrations.* — Pour passer à l'acide azotique envisagé sous divers états de concentration, il suffit d'en connaître la chaleur de dilution, sous ses divers états, et de l'ajouter aux chiffres précédents. Je l'ai mesurée pour toute l'échelle des dilutions : on trouvera mes résultats dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, tome IV, page 446.

Je me bornerai à donner ici la chaleur de formation de l'hydrate  $\text{AzO}^6\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}^2$ , lequel constitue approximativement l'acide du commerce :



L'eau-forte des graveurs est voisine de la formule



La formation d'un tel hydrate :



9. *Acide azotique anhydre. Préparation.* — On sait que ce beau corps a été découvert par H. Sainte-Claire Deville dans la réaction du chlore sur l'azotate d'argent, mais par un procédé très difficile et qui a réussi seulement en raison de l'habileté consommée de ce savant chimiste. Dans mes recherches thermiques, j'ai été conduit à en proposer un autre, bien plus facile et qui permet aujourd'hui de montrer dans tous les cours ce corps remarquable. Il paraît utile de le décrire ici.

Le principe de ce procédé a été trouvé en 1872 par M. R. Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXLVII, p. 113). Il consiste à déshydrater l'acide azotique monohydraté par l'acide phosphorique anhydre.

Disons d'abord comment cet auteur opérait. Il effectuait le mélange

dans un vase de Bohême, entouré d'eau froide; puis introduisait le *siróp* obtenu dans une cornue et distillait : le produit le plus volatil se sépare en deux couches. On décante la couche supérieure; on la refroidit à zéro, ce qui en sépare encore un peu de l'autre liquide; puis on place ce qui reste dans un mélange réfrigérant; l'acide azotique apparaît en croûtes cristallines; on décante l'eau-mère et l'on fait refondre et cristalliser les croûtes à plusieurs reprises.

Cette longue série d'opérations délicates et pénibles, sur des matières excessivement volatiles, hygrométriques, corrosives et altérables, n'est pas sans difficulté et abaisse beaucoup le rendement.

J'ai introduit des perfectionnements qui permettent d'obtenir, du premier coup et par une seule distillation, 60 à 70 pour 100 de la quantité théorique.

Pour arriver à ce résultat, on refroidit l'acide azotique monohydraté (*réel*) avec un mélange de glace et de sel; on y incorpore l'acide phosphorique anhydre pulvérulent, par parcelles ménagées, de façon à éviter toute élévation locale de température, laquelle produirait aussitôt de l'acide hypoazotique. En outre, la température de la masse, mesurée à l'aide d'un thermomètre, ne doit jamais monter au-dessus de zéro.

Quand on a ajouté à l'acide azotique un peu plus de son poids d'acide phosphorique, la masse acquiert la consistance d'une gelée. On s'arrête alors, et, à l'aide d'une spatule de porcelaine et d'un entonnoir à bec coupé, on bourre rapidement la masse dans la panse d'une cornue tubulée (bouchée à l'émeri), d'une capacité cinq à six fois supérieure.

Il ne reste plus qu'à distiller avec une extrême lenteur. La masse tend à se boursoufler; on modère cette action, en plongeant la cornue dans un mélange réfrigérant, chaque fois que la matière est sur le point de déborder. On condense les produits dans des flacons à l'émeri, ou dans des éprouvettes, au sein desquels le col de la cornue entre à frottement doux. On entoure de glace ces récipients.

L'acide azotique s'y condense en gros cristaux, brillants et incolores, tout à fait purs au début.

Vers la fin de l'opération, qui dure plusieurs heures, il passe en même temps une petite quantité d'un liquide étranger (acide azoteux-azotique) signalé par M. Weber.

En opérant sur 150^{gr} d'acide monohydraté, j'ai obtenu du premier coup près de 80^{gr} de cristaux.

Le maniement de l'acide azotique anhydre est relativement facile. Ce corps n'est pas explosif; il ne l'est, dis-je, ni sous forme solide,

ni sous forme gazeuse : ce qui s'explique, attendu que l'acide azotique anhydre est formé, à partir de l'acide hypoazotique, avec dégagement de chaleur, comme je le montrerai tout à l'heure. Cependant l'acide azotique anhydre se décompose très facilement, et dès la température ordinaire, en oxygène et acide hypoazotique, ainsi que M. Deville l'avait observé. Aussi ne doit-on pas le conserver dans des vases fermés à la lampe. Au contraire, il se garde fort bien dans des flacons à l'émeri, fermés par simple apposition du bouchon et placés sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

Au contact de l'air, les cristaux s'évaporent lentement, en émettant d'abondantes vapeurs, mais sans avoir le temps de s'hydrater sensiblement et de se liquéfier; sauf dans les temps d'humidité extrême. Ces circonstances permettent de les introduire, sans trop de difficulté, dans des vases bouchés à l'émeri, pour les peser.

J'ajouterai, par surcroît, l'analyse suivante :

58,555 de cristaux pesés, puis dissous dans l'eau, ont fourni une liqueur qui, d'après l'essai alcalimétrique, contenait 58,54 d'acide azotique anhydre. Il n'y avait pas d'acide azoteux sensible (réaction du permanganate de potasse).

L'acide azotique anhydre étant ainsi préparé en grande quantité, j'en ai étudié l'action sur l'eau, dans le calorimètre, en le prenant successivement sous les trois états : solide, liquide et gazeux.

*État solide.* — J'ai trouvé :

$AzO^3$  cristallisé + HO + eau, à 10° =  $AzO^3, HO$  étendu. + 8^{Cal}, 34

D'ailleurs

$AzO^3, HO$  pur + eau, à 10° =  $AzO^3, HO$  étendu, dégage. . . + 7^{Cal}, 18

Donc

$AzO^3$  solide + HO liq. =  $AzO^3, HO$  pur et liquide, dégage. + 1^{Cal}, 16

Cette quantité de chaleur est fort petite ; ce qui s'explique à cause de l'effet thermique contraire produit par la liquéfaction de l'anhydride.

Aussi l'action de l'anhydride solide sur l'eau n'est-elle pas très violente ; ce qui confirme par une autre voie le résultat précédent.

L'union de l'anhydride solide avec la vapeur d'eau atmosphérique est également plus lente que celle des corps réputés très hygrométriques. En effet, à la température ordinaire, l'anhydride s'évapore en nature sur une plaque de porcelaine vernie, sans laisser à sa place une goutte considérable d'acide étendu.

Signalons encore la réaction suivante, rapportée à l'état solide :

$$\text{AzO}^s \text{ solide} + \text{BaO} \text{ solide} = \text{AzO}^s \text{Ba} \text{ solide, dégage} \dots\dots + 40,7.$$

Cette quantité de chaleur est inférieure de + 10,3 à celle que dégage la formation du sulfate de baryte, à partir de l'acide anhydre et de la base anhydre, tous deux solides, soit : + 51,0.

*État liquide. Chaleur de fusion.* — J'ai opéré par deux méthodes :

1° Par la solidification de l'acide fondu et contenu dans une ampoule, plongée au sein du calorimètre ;

2° En dissolvant directement l'acide solide dans l'eau.

J'ai trouvé directement et sans difficulté, par des essais concordants, faits à l'aide de chacune de ces méthodes :

$\text{AzO}^s (= 54^{\text{gr}})$  liquide, en devenant solide, dégage..... + 4,14  
Soit pour  $\text{Az}^s \text{O}^{10}$ ..... + 8,28

Cette valeur est très grande, et égale environ à 6 fois la chaleur de solidification de l'eau (+ 0,72 pour  $\text{HO} = 9^{\text{gr}}$ , d'après M. Desains).

Donc

$\text{AzO}^s \text{ liq.} + \text{HO} \text{ liq.} = \text{AzO}^s, \text{HO} \text{ liq. et pur, dégage} \dots\dots + 5^{\text{cal}}, 30$   
 $\text{AzO}^s \text{ liq.} + \text{HO} \text{ liq.} + \text{eau} = \text{acide étendu} \dots\dots + 12^{\text{cal}}, 48$

La première valeur est voisine de la chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique ( $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2$  liquide +  $\text{HO}$  liquide =  $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^3$  liquide, dégage + 6,9), et même un peu inférieure; mais la seconde est bien plus considérable que la chaleur d'hydratation de l'acide acétique anhydre rapportée à l'acide étendu (+ 7,3). Aussi l'action de l'anhydride azotique liquide sur l'eau est-elle extrêmement violente : ce qui contraste avec la réaction bien plus faible que l'eau exerce sur l'acide solide.

*État gazeux. Chaleur de vaporisation.*

$\text{AzO}^s \text{ gaz, changé en liquide, dégage} \dots\dots + 2,43$   
Id. changé en solide..... - 6,56

J'ai déterminé cette quantité en faisant passer dans l'eau du calorimètre de l'air sec, chargé de vapeur azotique, à la température de + 43°. La vaporisation préalable de l'anhydride, dans le courant d'air, était produite au moyen d'une petite étuve.

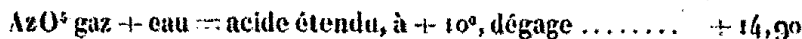
J'ai vérifié d'ailleurs que la décomposition de l'anhydride, en acide hypoazotique et oxygène, n'est pas sensible dans ces conditions de vaporisation.

On a opéré sur des poids connus d'anhydride, préalablement pesé dans une ampoule scellée, et l'on a contrôlé le résultat par l'essai



acidimétrique de la liqueur aqueuse. Ce contrôle a fourni en effet, d'après mes expériences, un poids de l'acide condensé tout à fait concordant avec celui que l'on avait introduit dans l'étuve.

On obtient par cette voie la chaleur dégagée lorsque le gaz azotique se change en acide étendu, soit



La chaleur de vaporisation de l'acide liquide est donc, pour le poids

$$\text{AzO}^3 = 5,4^{\text{er}}.$$

$$14,90 - 12,48 = 2,42.$$

Soit pour  $\text{Az}^2\text{O}^{10}$  .....  $4^{\text{cal}}, 84.$

Celle de l'acide solide pour  $\text{AzO}^3$ ,

$$14,90 - 8,34 = 6,56.$$

Soit pour  $\text{Az}^2\text{O}^{10}$  .....  $13, 12.$

D'après les chiffres ci-dessus, la chaleur de vaporisation de l'anhydride azotique liquide (en admettant  $\text{AzO}^3 = 3 \text{ vol.}$ ) sera pour  $\text{Az}^2\text{O}^{10}$  .....  $4, 84$

Elle est à peu près la même que celle de l'acide hypoazotique sous le même volume ; soit  $4, 3$  pour  $\text{AzO}^3$ . Elle est aussi voisine de la chaleur de vaporisation du protoxyde d'azote ; soit  $4, 42$  pour  $\text{Az}^2\text{O}^2$ , d'après M. Favre.

La formation thermique de l'acide anhydre depuis les éléments, se conclut des données précédentes. Sous les trois états, on a en effet :

$\text{Az} + \text{O}^3 = \text{AzO}^3 \text{ gaz}$ .....	$- 0, 6$
$\text{Az} + \text{O}^3 = \text{AzO}^3 \text{ liquide}$ .....	$+ 1, 8$
$\text{Az} + \text{O}^3 = \text{AzO}^3 \text{ solide}$ .....	$+ 5, 9.$

10. Le Tableau suivant résume la formation thermique des oxydes de l'azote sous la forme gazeuse, rapportée à la température ordinaire :

$\text{Az} + \text{O} = \text{AzO} \text{ (2 v.)}$ .....	$- 10, 3$	$\left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots - 11, 3 \\ \dots\dots\dots - 10, 5 \\ \dots\dots\dots - 8, 5 \\ \dots\dots\dots - 2, 0 \end{array} \right\}$
$\text{Az} + \text{O}^2 = \text{AzO}^2 \text{ (4 v.)}$ .....	$- 21, 6$	
$\text{Az} + \text{O}^3 = \text{AzO}^3 \text{ (2 v.)}$ .....	$- 11, 1$	
$\text{Az} + \text{O}^3 = \text{AzO}^3 \text{ (4 v.)}$ .....	$- 2, 6$	
$\text{Az} + \text{O}^5 = \text{AzO}^5 \text{ (2 v.)}$ .....	$- 0, 6$	

On voit que la formation progressive des oxydes de l'azote suit une marche singulière ; elle absorbe d'abord une quantité de chaleur presque proportionnelle pour les deux premiers ; puis elle

dégage des quantités qui vont en décroissant, à partir du second jusqu'aux trois derniers.

Tous les corps sont pris d'ailleurs ici sous la forme gazeuse, la seule qui soit réellement comparable. Le composé le plus stable, je veux dire l'acide hypoazotique, ne répond ni au maximum ni au minimum de la chaleur absorbée. Enfin il n'existe aucune relation numérique simple entre les quantités de chaleur mises en jeu.

Le fait le plus général qui résulte du Tableau précédent, c'est que la formation de tous les oxydes de l'azote, depuis leurs éléments gazeux, absorbe de la chaleur; leur décomposition doit donc en dégager. Cependant, en fait, aucun d'eux n'est explosif par simple échauffement. Mais le bioxyde d'azote, formé avec la plus grande absorption de chaleur, se décompose en ses éléments avec facilité, comme je l'établirai plus loin (voir p. 290). La chaleur absorbée dans sa formation le rend comparable au cyanogène ( $-37,3$  pour  $C^2Az$ ), ou de l'acétylène ( $-30,5$  pour  $C^2H$ ). Ces trois corps peuvent d'ailleurs éprouver une détonation véritable, sous l'influence du choc brusque et violent du fulminate de mercure (p. 106). Ajoutons que ces trois corps offrent une aptitude à la combinaison, tout à fait comparable à celle des radicaux simples.

Aussi s'explique-t-on par la connaissance de ces relations pourquoi la formation des oxydes de l'azote n'a jamais lieu directement; et pourquoi elle exige le concours d'une énergie étrangère, celle de l'électricité, ou d'une action chimique simultanée.

On s'explique encore par là la grande énergie des mélanges et des combinaisons détonantes, formés par les composés oxygénés de l'azote.

### § 5. — Acide hypoazoteux et hypoazotites.

I. En étudiant les produits de la réduction des azotites par l'amalgame de sodium, M. Divers ⁽¹⁾ découvrit en 1871 un nouveau sel, qu'il appela l'hypoazotite d'argent, et dont il détermina la composition et les propriétés; ce sel et ses dérivés ont été, depuis, l'objet de nouvelles recherches, exécutées par MM. Van der Plaats ⁽²⁾ et Zorn ⁽³⁾. Ces auteurs ont attribué à l'hypoazotite d'argent la formule  $AzO^2Ag$ , qui le ferait dériver du protoxyde d'azote asso-

⁽¹⁾ *Journal of the Chemical Society*, XXIV, 1871. — *Proceedings of the Royal Society*, XXI, 1871. — *Bulletin de la Société chimique*, XV, 1871.

⁽²⁾ *Berichte der deutsch. Chem. Ges., Ber.*, X, 1868.

⁽³⁾ *Ibid.*, X, 1868, et XV, 1871.

cié à l'oxyde d'argent. Mais les recherches récentes que nous avons faites, M. Ogier et moi, sur ce sel, au double point de vue chimique et thermique, nous ont conduits à préférer la formule  $Az^2O^3Ag^2$ , c'est-à-dire  $Az^2O^3 \cdot 2AgO$ ; laquelle fait de l'acide hypoazoteux un sesquioxyde d'azote.

Les hypoazotites alcalins prennent aussi naissance dans l'électrolyse des azotites; et ils se forment, quoique en très petite quantité, dans la décomposition des azotites par la chaleur surtout en présence du fer.

C'est au moyen de l'hypoazotite d'argent que l'on prépare l'acide hypoazoteux et ses sels: nous parlerons donc d'abord de ce composé.

2. *L'hypoazotite d'argent est un corps jaune, amorphe, d'une grande insolubilité, qui se précipite lorsqu'on neutralise très exactement les solutions alcalines d'acide hypoazoteux et qu'on y verse de l'azotate d'argent. Pour l'obtenir pur, il est nécessaire de le redissoudre dans l'acide azotique très étendu et de le reprécipiter, en neutralisant exactement par l'ammoniaque.*

Ce corps éprouve une décomposition très sensible, lorsqu'on le chauffe à  $100^\circ$ , et surtout un peu au-dessus; la proportion centésimale d'argent croît avec la durée de la dessiccation opérée dans ces conditions. Par exemple, un sel maintenu plusieurs heures vers  $120^\circ$  a fourni ensuite 85,6 d'argent; au lieu de 76 exigés par la formule. Dès  $95^\circ$ , une matière amenée à renfermer 75,5 d'argent par la dissociation commence à noircir légèrement. C'est cette circonstance qui a dû surélever les dosages d'argent effectués jusqu'à présent, lesquels ont été faits sur un sel séché à haute température.

Il convient dès lors de dessécher l'hypoazotite dans le vide, à la température ordinaire et dans l'obscurité.

Son analyse nous a donné les chiffres suivants :

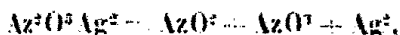
Ag.....	76,2	76,1
Az.....	9,7	9,8
O.....	14,1	14,1

Ces résultats conduisent à la formule  $Az^2O^3Ag^2$ .

	Calculé d'après		Trouvé.
	$AzO^2Ag$ . (138)	$Az^2O^3Ag^2$ . (284)	
Ag.....	78,3	76,1	76,1
Az.....	10,1	9,9	9,8
O.....	10,6	14,1	14,1

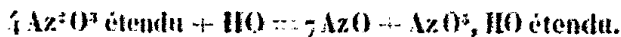
L'acide hypoazoteux a donc pour formule  $Az^2O^3, 2HO$ ; ce qui en fait un sesquioxyde d'azote, répondant, à l'état anhydre, à la formule  $Az^2O^3$ . Cette formule rend compte de l'existence de sels acides observés par M. Zorn.

La chaleur décompose l'hypoazotite d'argent, avec formation de bioxyde d'azote, d'acide azoteux et d'argent métallique :



Mais l'acide azoteux réagit partiellement sur l'argent; de façon à reproduire une certaine dose d'azotite et même d'azotate d'argent.

3. En décomposant l'hypoazotite d'argent par un acide étendu, on obtient l'acide *hypoazoteux* en solution aqueuse. Cet acide est peu stable. Ses dissolutions portées à l'ébullition se décomposent, en fournissant du protoxyde d'azote, mêlé d'azote; en même temps elles retiennent une certaine dose d'acide azotique étendu :



Au contact de l'air, elles en absorbent lentement l'oxygène, en se changeant en acide azotique.

Les hypoazotites alcalins peuvent s'obtenir par double décomposition au moyen d'un chlorure alcalin et du sel d'argent. Il paraît exister deux sels de baryte, un sel acide soluble et un sel neutre peu soluble.

4. Nous avons soumis méthodiquement, en vue des essais calorimétriques, l'acide hypoazoteux à l'action de trois corps oxydants : l'iode, le brome, le permanganate de potasse.

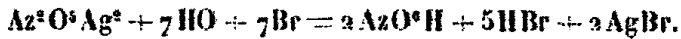
1° L'iode en solution dans l'iodure de potassium n'a pas exercé d'action appréciable sur l'acide hypoazoteux combiné à l'argent ⁽¹⁾, ou mis préalablement en liberté par une dose équivalente d'acide chlorhydrique étendu.

2° L'oxydation par le brome est très caractéristique. Pour l'effectuer, on a opéré sur un poids connu d'hypoazotite d'argent, soit 2^{gr}, mis en présence de l'acide chlorhydrique en excès et d'une solution aqueuse de brome titré et employé en léger excès : on laisse réagir pendant quelque temps, puis on titre le brome restant. Ce procédé tend à donner des chiffres un peu forts, à cause de l'éva-

(¹) Sauf le changement de l'argent en iodure.

poration de quelques traces de brome pendant les manipulations. Tantôt l'acide chlorhydrique est mêlé d'avance avec l'eau de brome dans laquelle on délaye le sel d'argent (série I); tantôt on délaye le sel dans cet acide, puis on y ajoute le brome (série II).

Le rapport équivalent entre l'argent et le brome employés a été trouvé très voisin de 1 : 3,5; ce qui concorde avec la formule



La formule  $\text{AzO}^2\text{Ag}$  exigerait le rapport 1 : 4, fort supérieur à tous les dosages observés.

3° L'oxydation par le permanganate de potasse fournit des résultats peu réguliers, l'oxygène absorbé variant de 4,6 à 8,9 centièmes, et l'action ne se terminant pour ainsi dire pas. Cependant, en opérant en présence d'un très grand excès d'acide sulfurique, on arrive à des chiffres assez concordants, tels que

8,3; 7,5; 8,4; 8,9.

Ces chiffres répondent sensiblement à 3^{es} d'oxygène absorbés.

Les liqueurs étudiées consécutivement ne renferment pas d'ammoniaque; mais elles dégagent par l'ébullition une dose considérable de protoxyde d'azote. Dans une même expérience, on a dosé l'oxygène absorbé et le protoxyde d'azote (en extrayant celui-ci avec la trompe à mercure et le dosant par détonation au moyen de l'hydrogène). On a obtenu :

O fixé : -- 8,3; AzO dégagé : 8,0 pour 100 parties de sel.

Ces chiffres répondent très sensiblement à la transformation suivante :



C'est donc une nouvelle confirmation de la formule.

Les dosages par le permanganate doivent être faits en introduisant le sel d'argent d'un seul corps dans le mélange de permanganate et d'acide sulfurique fait à l'avance et en excès; car l'acide hypoazoteux, mis en liberté à l'avance, absorbe lentement l'oxygène de l'air. La dissolution de cet acide, introduite dans un petit flacon plein d'air et dosée seulement le lendemain, n'a plus pris que 1,2 d'oxygène aux dépens du permanganate.

Ces faits étant acquis, nous avons passé aux mesures calori-

métriques et nous avons déterminé successivement la chaleur de formation du sel d'argent, celle de l'acide lui-même ainsi que la chaleur dégagée par son union avec l'oxyde d'argent et avec la potasse.

5. *Chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent.* — Nous avons déterminé la chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent en l'oxydant par l'eau de brome, conformément à l'une des méthodes précédentes. Les chiffres obtenus, sans avoir une concordance aussi grande que nous l'aurions désiré, sont cependant suffisamment voisins. En voici la liste :

1^{re} SÉRIE. — Action opérée d'un seul coup, pour Ag = 108^{gr}.

	Cal	} moyenne : 30,68
1 ^{er} essai.....	29,83	
2 ^e essai.....	31,54	

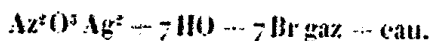
2^e SÉRIE. — Actions successives de HCl et de Br.

	Cal	} moyenne : 28,62
3 ^e essai.....	28,00	
4 ^e essai.....	29,85	
5 ^e essai.....	28,00	

La moyenne générale des deux séries est : 29^{cal},65.

Le rapport expérimental entre l'argent et le brome absorbé, en équivalents, a été trouvé en moyenne : 3,71; chiffre un peu trop fort, comme il a été dit, à cause des pertes de brome par évaporation. Le rapport théorique est : 3.50.

6. Soit donc l'état initial



On arrive à l'état final par le cycle suivant :

$$\text{Az}^2 + \text{O}^3 + \text{Ag}^2 = \text{Az}^2\text{O}^3\text{Ag}^2.$$

7 (H + O) = 7 HO dégagé ...	+ 34,5 × 7 = 241,5
7 Br gazeux + eau = 7 Br dissous....	+ 29,0
Réaction (pour Ag ² ).....	+ 59,3
	<hr/>
	+ 329,8

L'état final étant



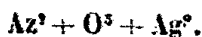
On parvient à ce même état final, en suivant le cycle que voici :

2 (Az + O ³ + H) + eau = AzO ³ H étendu.....	+ 97,6
5 (H + Br gaz) + eau = 5 Br étendu.....	+ 167,5
2 (Ag + Br gaz) = 2 AgBr.....	+ 55,4
	<hr/>
	+ 320,5

Les deux sommes thermiques étant égales, il en résulte

$$x = -9^{\text{Cal}}, 3.$$

Telle est la chaleur absorbée dans la réunion des éléments :



On a encore, depuis l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'argent :



7. *Chaleur de formation de l'acide hypoazoteux.* — Pour passer à l'acide lui-même, nous avons mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'hypoazotite d'argent : soit, pour 1^{er} d'argent, Ag, contenu dans ce composé,

$$\begin{array}{l} + 9^{\text{Cal}}, 15 \\ + 8^{\text{Cal}}, 73 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} + 9^{\text{Cal}}, 15 \\ + 8^{\text{Cal}}, 73 \end{array}} \right\} \text{+ moyenne : } + 8^{\text{Cal}}, 94,$$

ce qui fait pour Ag² : + 17, 88.

L'acide hypoazoteux subsiste d'ailleurs après cette opération ; au moins pendant la durée de l'expérience, comme le montre la concordance des dosages de brome effectués avant et après l'action de l'acide chlorhydrique.

Ceci posé, la réaction

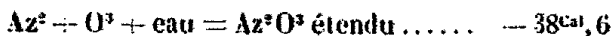


d'où résulte



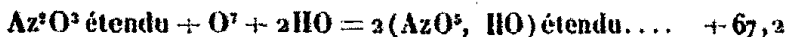
soit + 11, 15, pour chaque équivalent d'oxyde combiné.

On a, dès lors,



L'acide hypoazoteux est donc formé depuis les éléments avec absorption de chaleur ; ainsi que les analogies et l'instabilité de l'acide lui-même permettaient de le prévoir.

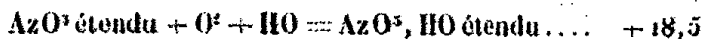
Sa transformation en acide azotique, par oxydation (au moyen du brome), dégage



soit + 9^{Cal}, 6 par équivalent d'oxygène fixé.

C'est là un chiffre à peine supérieur à celui que l'on obtient pour

la transformation de l'acide azoteux dissous en acide azotique étendu :



soit + 9^{cal}, 25 par chaque O fixé.

Cependant, si l'on envisage les deux oxydations successives, le calcul montre que l'oxydation de l'acide hypoazoteux, changé en acide azoteux, dégage un peu plus de chaleur,

soit : + 10, 1 par O fixé,

que celle de l'acide azoteux changé en acide azotique

soit : + 9, 25 ;

remarque conforme à celle que nous avons faite déjà sur la chaleur dégagée par la fixation successive de 2^{es} d'oxygène sur le bioxyde d'azote (+ 10,5 et + 8,5 dégagées). Le changement même des sels les uns dans les autres dégagerait, pour les sels d'argent solide,

Hypoazotite changé en azotite, par O fixé. .... + 10,4

Azotite en azotate ..... + 8,8

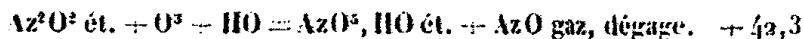
Pour les sels de potasse dissous, l'écart s'étant accru en raison de la différence des chaleurs de neutralisation,

Hypoazotite changé en azotite, par O fixé. .... + 13,6

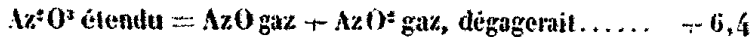
Azotite en azotate. .... + 10,8

Ce sont toujours des relations du même ordre.

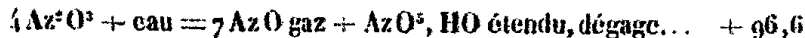
L'oxydation par le permanganate, avec formation de protoxyde d'azote (en faisant abstraction de la chaleur propre, due à la réduction du permanganate)



La décomposition lente de l'acide hypoazoteux au contact de l'air et aux dépens de l'oxygène tant libre que dissous dans l'eau dégage précisément cette quantité de chaleur avec formation de protoxyde d'azote. Le dédoublement pur et simple



Le protoxyde d'azote peut d'ailleurs être formé sans bioxyde par d'autres dédoublements, tels que le suivant, qui dégage beaucoup plus de chaleur et s'effectue de préférence :

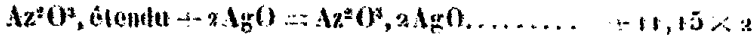


soit + 24, 1 pour Az²O³.



Les combinaisons de l'ordre de l'acide hypoazoteux ont une mobilité et une complexité de réactions qui s'expliquent par leur formation endothermique. On connaît bien des phénomènes analogues dans la série des oxydes inférieurs du soufre et du phosphore; sans parler de l'oxyammoniaque, laquelle fournit aussi fort aisément de l'azote et du protoxyde d'azote.

8. *La chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux étendu par l'oxyde d'argent a été donnée plus haut, soit*



Nous avons cherché à évaluer encore la *chaleur de neutralisation* de l'acide hypoazoteux *par les alcalis*, en décomposant le sel d'argent par les chlorures alcalis. La réaction est presque immédiate. Nous avons obtenu



Avec le chlorure de baryum, BaCl, le dégagement de chaleur a été plus notable; mais il paraît se compliquer de la précipitation partielle de l'hypoazotite de baryte. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il se produit une décomposition spéciale, avec mise à nu d'ammoniaque, déjà observée par M. Divers.

D'après les chiffres ci-dessus, on a, pour la potasse et l'acide hypoazoteux, à 14° :

$\text{Az}^2\text{O}^3 \text{étendu} + 2\text{KO} \text{étendu} \text{dégage} :$

$$2(+8,9 + 13,8 + 2,75 - 20,1) = + 2 \times 5^{\text{cal}}, 35.$$

Comparons maintenant ces résultats avec les nombres analogues, relatifs aux deux autres acides de l'azote.

$\text{AzO}^5, \text{HO} \text{étendu} + \text{AgO}, \text{formant } \text{AzO}^5, \text{AgO} \text{solide} \dots\dots\dots$	+ 10,7 ^{Cal}
$\text{AzO}^3 \text{étendu} + \text{AgO}, \text{formant } \text{AzO}^3, \text{AgO} \text{solide} \dots\dots\dots$	+ 12,1
$\frac{1}{2}\text{Az}^2\text{O}^3 \text{étendu} + \text{AgO}, \text{formant } \frac{1}{2}(\text{Az}^2\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}^2) \dots\dots\dots$	+ 11,1

Ce sont presque les mêmes valeurs pour l'oxyde d'argent, formant des sels solides.

Pour la potasse, au contraire, formant des sels solubles :

$\text{AzO}^5\text{HO} \text{étendu} + \text{KO} \text{étendue} \dots\dots\dots$	+ 13,8
$\text{AzO}^3 \text{étendu} + \text{KO} \text{étendue} \dots\dots\dots$	+ 10,6
$\frac{1}{2}\text{Az}^2\text{O}^3 \text{étendu} + \text{KO} \text{étendue} \dots\dots\dots$	+ 5,4

La faiblesse relative des derniers acides, faiblesse corrélatrice de

leur richesse décroissante en oxygène, s'accuse ici de plus en plus (1).

§ 6. — Stabilité et transformation réciproques des composés oxygénés de l'azote.

1. Dans le cours de mes déterminations thermiques, j'ai été conduit à étudier la formation et la décomposition des divers oxydes de l'azote, sujet dont quelques points n'avaient pas été repris depuis le temps de Gay-Lussac (2), de Dulong (3), de Dalton (4) et même de Priestley. J'ai eu occasion de reproduire également certaines des expériences classiques de M. Peligot (5) sur les acides hypoazotique et azoteux. Je vais exposer celles de mes observations qui me semblent offrir quelque nouveauté; elles ont fourni des résultats particulièrement inattendus et contraires aux opinions reçues sur la stabilité du bioxyde d'azote.

2. *Protoxyde d'azote.* — On enseigne depuis Priestley que le protoxyde d'azote est décomposé par la chaleur rouge, ou par l'étincelle électrique, en azote et oxygène. Cette décomposition est d'autant plus facile qu'elle dégage de la chaleur :



A ce titre, elle n'est pas accompagnée de dissociation, ni par conséquent réversible. J'ai cherché vers quelle température commence cette décomposition et si le bioxyde d'azote apparaît parmi ses produits.

(1) Nous croyons devoir donner ici le calcul des chaleurs de formation des hypoazotites, suivant l'ancienne formule. Le calcul ne peut avoir lieu que d'après cette hypothèse que l'oxydation par le brome ne serait pas tout à fait complète: 369,71 d'oxygène ayant été fixés au lieu de 4; ce qui revient à admettre que l'action du brome aurait dû dégager 30661,65 par équivalent d'argent (en tenant compte de la formation de AgBr, qui n'est pas changée). On trouve ainsi :

Az + O ² + Ag = AzO ² Ag ..	8, 25
Az + O + eau = AzO dissous .....	12, 9
AzO dissous + AgO = AzO ² Ag pp.....	11, 15
AzO dissous + KO = AzO ² K dissous..	5, 35

Les déductions et rapprochements généraux demeurent d'ailleurs les mêmes.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. I, p. 394, 1816.

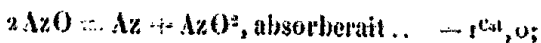
(2) Même Recueil, t. II, p. 517; 1816.

(3) Même Recueil, t. VII, p. 36; 1817.

(4) Même Recueil, 3^e série, t. II, p. 58; 1841.

Le protoxyde résiste à l'action d'une chaleur modérée mieux qu'on ne le supposait en général. En le chauffant au rouge sombre, vers 520°, pendant une demi-heure, dans un tube de verre de Bohème scellé à la lampe, c'est à peine si 1,5 centième se trouve décomposé en azote et oxygène, sans oxyde supérieur. La décomposition est donc extrêmement lente.

Observons ici que la transformation du protoxyde d'azote en bioxyde, à la température ordinaire :



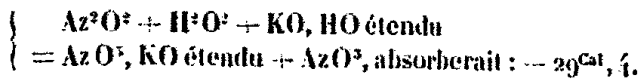
La compression brusque du protoxyde d'azote, dans un système analogue au briquet à gaz et sous des conditions capables de faire détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, ne détermine également que des traces de décomposition.

J'ajouterai que le protoxyde d'azote, mêlé d'oxygène et chauffé au rouge sombre dans un tube scellé, ne fournit pas de bioxyde d'azote : ce qui se comprend, la formation du bioxyde d'azote absorbant de la chaleur



Rappelons enfin, pour achever d'en définir la stabilité, que le protoxyde d'azote n'exerce d'action oxydante à froid sur aucun corps connu; et que ce gaz n'est ni absorbé, ni décomposé par la potasse, alcoolique ou aqueuse; je dis à aucune température susceptible d'être atteinte dans un tube de verre scellé, même avec le concours du temps ⁽¹⁾. Si j'insiste sur ces circonstances, c'est pour les opposer aux propriétés du bioxyde d'azote.

La transformation du protoxyde d'azote en azotate de potasse et ammoniacque sous l'influence de la potasse, réaction annoncée autrefois par Gerhardt, est erronée, comme je l'ai reconnu dès 1857. Elle est d'ailleurs incompatible avec les principes de la Thermo-chimie, car la réaction

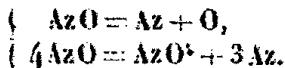


J'ai aussi examiné l'action de l'étincelle électrique sur le protoxyde d'azote, principalement pour en étudier les premières phases; car les produits généraux ont été déjà signalés par Priestley, par

(1) *Bulletin de la Société philomatique pour 1857*, p. 121.

M. Grove, par MM. Andrews et Tait, ainsi que par MM. Buff et Hoffmann. J'opérais dans un tube scellé à la lampe, afin d'éviter toute action secondaire, due à l'eau ou au mercure.

La décomposition s'opère rapidement et la vapeur nitreuse apparaît aussitôt. Au bout d'une minute et avec de faibles étincelles (appareil de Ruhmkorff, mû par 2 éléments Bunsen), un tiers du gaz était décomposé. La partie décomposée s'était partagée, en proportion à peu près égale, entre les deux actions suivantes :



La première action peut être regardée comme due surtout à l'action de la chaleur de l'étincelle; tandis que, dans la seconde action, la chaleur et l'électricité concourent.

Les deux réactions d'ailleurs sont exothermiques; la première dégageant  $+10^{\text{cal}},3$ , et la seconde  $+38^{\text{cal}}$ ; c'est-à-dire  $+9^{\text{cal}},5$  pour chaque équivalent de protoxyde d'azote décomposé.

Au bout de trois minutes, avec des étincelles plus fortes (6 éléments Bunsen), près des trois quarts du gaz étaient déjà détruits; toujours de la même manière, la seconde réaction l'emportant un peu sur la première.

On voit par là que le bioxyde d'azote n'apparaît point et ne saurait apparaître dans la décomposition électrique du protoxyde, puisque celle-ci donne toujours lieu à un excès d'oxygène libre.

La proportion d'acide hypoazotique, formée dans mes essais, représentait à peu près le septième du volume final; proportion qui ne doit pas être très éloignée de celle qui répondrait à l'équilibre définitif produit par l'étincelle dans un mélange équivalent d'azote et d'oxygène libres, d'après les expériences exposées plus loin.

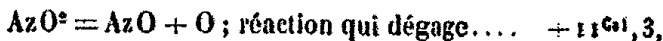
3. *Bioxyde d'azote.* — Le bioxyde d'azote est réputé l'un des gaz les plus stables de la Chimie. Cependant on enseigne que l'étincelle (Priestley) ou l'action de la chaleur rouge (Gay-Lussac) le décomposent lentement en azote ou en acide hypoazotique. En présence du mercure ou du fer, il ne reste que de l'azote (Buff et Hoffmann, 1860).

Cette opinion sur la stabilité du bioxyde d'azote n'est pas fondée, d'après ce que j'ai observé. Le bioxyde d'azote (¹), renfermé dans

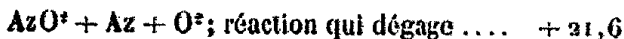
---

(¹) J'ai préparé ce gaz par la réaction ménagée de l'acide azotique sur une solution bouillante de sulfate ferreux; c'est la seule réaction qui le fournisse tout

un tube de verre scellé et chauffé au rouge sombre, vers 520°, éprouve un commencement de décomposition. Au bout d'une demi-heure, le volume du bioxyde décomposé s'élevait à peu près du quart du volume initial. La portion détruite s'était partagée en partie en protoxyde d'azote et oxygène



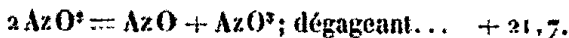
et en partie en azote libre et oxygène



La première réaction, c'est-à-dire la formation du protoxyde d'azote, était prédominante. Mais l'oxygène régénéré à mesure, en présence d'un excès de bioxyde d'azote non décomposé, l'avait transformé partiellement, d'abord en acide azoteux :



la réaction totale



Puis, l'oxygène augmentant par suite d'une décomposition plus avancée, il se forme de l'acide hypoazotique :



la réaction totale, c'est-à-dire



Une autre expérience, prolongée pendant six heures dans les mêmes conditions, a fourni sensiblement les mêmes résultats : la proportion de bioxyde détruit était la même, et celle du protoxyde d'azote un peu moindre, mais toujours très considérable.

L'action de l'étincelle électrique confirme et étend ces résultats. Elle commence à s'exercer avec une extrême promptitude et présente divers termes successifs, très dignes d'intérêt.

J'ai opéré sur le gaz enfermé dans des tubes scellés, avec des étincelles assez faibles (2 éléments Bunsen).

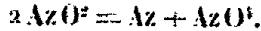
Au bout d'une minute, un sixième du gaz est déjà détruit. La proportion en serait certainement plus forte, si les électrodes de platine étaient situées au centre de la masse, au lieu de se trouver à une

à fait pur. L'emploi du cuivre et de l'acide azotique, même très étendu et froid, donne toujours du protoxyde, dont la proportion, variable avec la période de la réaction, peut s'élever à plus d'un dixième du volume du gaz qui se dégage.

extrémité: ce qui ralentit le mélange des gaz. Un tiers environ du produit détruit a formé du protoxyde d'azote



les deux autres tiers produisant de l'azote et de l'acide hypoazotique



Au bout de cinq minutes, les trois quarts du bioxyde d'azote étaient détruits, avec formation de protoxyde d'azote et d'acides azoteux et hypoazotique. Le rapport entre le protoxyde d'azote et l'azote, c'est-à-dire entre les deux modes de décomposition, était à peu près le même que plus haut.

Il y a encore lieu de distinguer ici l'action calorifique de l'étincelle, laquelle donne lieu à la formation du protoxyde (corps que l'étincelle n'engendre point en agissant sur les éléments), ainsi qu'à une portion de l'azote libre: et l'action propre de l'électricité, laquelle tend à faire prédominer l'acide hypoazotique, comme le montre une expérience de plus longue durée.

En effet, le flux d'étincelles, prolongé pendant une heure, ne laisse plus subsister qu'un mélange de bioxyde d'azote non décomposé (13 centièmes du volume initial), de vapeur nitreuse (plus de 40 centièmes) et d'azote. Je n'ai pu y découvrir de protoxyde d'azote en proportion sensible. Ce gaz disparaît donc avant le bioxyde; sans doute sous l'influence de la haute température de l'étincelle.

Ce fait, opposé en apparence avec la transformation initiale d'une partie du bioxyde en protoxyde, semble indiquer que le bioxyde commence à se décomposer à une température plus basse que le protoxyde et qu'il subsiste cependant, en partie, plus longtemps, ou à une température plus haute, en présence des produits de sa décomposition.

Pourtant l'action plus prolongée encore de l'électricité finit par le faire disparaître à son tour; en même temps que diminue le volume de la vapeur nitreuse, produite dans la première période. Au bout de dix-huit minutes d'électrisation, je n'ai plus trouvé que 12 centièmes de vapeur nitreuse, formée cette fois uniquement par l'acide hypoazotique. Le mélange gazeux renfermait

$$\text{Az} = 44, \quad \text{O} = 37, \quad \text{AzO}^1 = 13,$$

pour 100 volumes du gaz primitif.

En raison de la durée de la réaction et de l'influence antagoniste qui tend à former le gaz hypoazotique, dans un mélange d'azote et

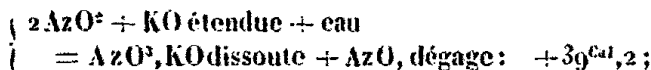
d'oxygène purs traversés par l'étincelle, le système ci-dessus doit être regardé comme voisin d'un état d'équilibre.

Mais revenons au bioxyde; en somme, ce composé est moins stable dans les conditions ordinaires que le protoxyde, puisqu'il l'engendre d'abord, en se décomposant sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle.

Ici se présente une contradiction apparente entre les propriétés connues des deux gaz. Pourquoi le charbon, le soufre, le phosphore une fois enflammés continuent-ils à brûler plus facilement dans le protoxyde que dans le bioxyde d'azote, circonstance qui a fait croire jusqu'ici à une stabilité plus grande du dernier gaz? L'explication est la suivante (voir p. 101 et 103) : d'une part, le bioxyde ne renferme pas plus d'oxygène à volume égal que le protoxyde, et, d'autre part, cet oxygène ne devient disponible en totalité pour les combustions qu'à une température beaucoup plus haute, le bioxyde se changeant d'abord en grande partie en acide hypoazotique, corps réellement plus stable que le protoxyde d'azote. L'énergie comburante du bioxyde, à la température du rouge naissant, devra donc être moindre que celle du protoxyde, qui se détruit immédiatement en azote et oxygène libre.

Nous avons expliqué de la même manière l'impossibilité de faire détoner un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène ou d'oxygène de carbone. En effet, la combustion produite au contact du corps incandescent, ou sur le trajet de l'étincelle, n'élève pas la température jusqu'au degré nécessaire pour détruire l'acide hypoazotique; tandis que les mélanges explosifs dégageant notablement plus de chaleur, comme il arrive avec le cyanogène et l'éthylène, détonent au contraire, et cela avec une violence extrême.

Le défaut de stabilité du bioxyde d'azote se manifeste également dans un grand nombre de réactions lentes, opérées sur le gaz pur à la température ordinaire : soit qu'il se résolve en azotite et protoxyde sous l'influence de la potasse (Gay-Lussac), réaction que j'ai eu occasion de vérifier



soit qu'il oxyde, à froid et peu à peu, divers corps minéraux, d'après les anciens observateurs; ou bien certains composés organiques d'après mes propres essais (1).

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 185.

Les dernières réactions ont lieu : tantôt avec mise en liberté de tout l'azote du bioxyde ( $\text{Az} + \text{O}^2$ ), en dégageant + 21,6 en plus de la chaleur produite avec l'oxygène libre;

Tantôt avec mise en liberté de la moitié de l'azote du bioxyde ( $\text{Az} + \text{AzO}^2$ ) : réaction lente observable sur l'essence de térébenthine ou la benzine, lesquelles laissent un résidu d'azote égal au quart du volume du bioxyde d'azote;

Tantôt avec mise en liberté du protoxyde d'azote : autre réaction lente observable avec le sulfure de sodium ou le chlorure stanneux, lesquels laissent du protoxyde d'azote et de l'azote à volumes égaux;

Tantôt même avec mise en liberté d'ammoniaque, avec le concours de l'hydrogène de l'eau ou de divers composés organiques.

Les mêmes causes engendrent du protoxyde d'azote, de l'azote et même de l'ammoniaque, dans la plupart des réactions où un corps oxydable tend à ramener l'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote. Aussi ce dernier gaz, préparé par la réaction des métaux sur l'acide azotique étendu, est-il rarement pur.

Une semblable aptitude à des décompositions lentes et multiples est le caractère propre des composés peu stables et formés avec absorption de chaleur. Le bioxyde d'azote est comparable sous ce rapport au cyanogène et à l'acétylène. Or tous ces composés endothermiques offrent une aptitude à entrer en réaction, une sorte de plasticité chimique bien supérieure à celle de leurs éléments et comparable à celle des radicaux les plus actifs : ce que j'explique par l'excès d'énergie emmagasinée dans l'acte de leur synthèse.

En effet, l'énergie potentielle des éléments diminue, en général, dans l'acte de la combinaison; tandis qu'elle se trouve, au contraire et par exception, accrue pendant la formation de l'acétylène, du cyanogène et du bioxyde d'azote. Un tel accroissement d'énergie est évidemment corrélatif avec l'aptitude que ces corps, véritables radicaux composés, possèdent pour contracter directement de nouvelles combinaisons avec les éléments.

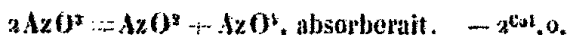
Le mécanisme qui préside à la formation synthétique de ces radicaux composés n'est pas moins digne d'attention : c'est, en effet, sous l'influence de l'électricité que l'on obtient la réunion directe, quoique toujours endothermique, des éléments qui engendrent, soit l'acétylène lui-même, soit la combinaison hydrogénée du cyanogène, soit la combinaison suroxydée du bioxyde d'azote.



4. *Acide azoteux.* — Rappelons d'abord les relations thermiques suivantes, qui concernent l'acide azoteux anhydre :



Il résulte de là que le partage de l'acide azoteux en bioxyde d'azote et acide hypoazotique



En fait, les trois corps inscrits dans la dernière équation constituent un système à l'état de dissociation, système dont l'équilibre se modifie avec les proportions relatives, la température, la condensation, etc. C'est ce que je vais établir, en examinant d'abord la réaction de l'oxygène sur le bioxyde d'azote.

Peu de réactions ont été plus étudiées que celle du bioxyde d'azote sur l'oxygène, surtout en présence de l'eau. Aux débuts de la chimie pneumatique, on espérait y trouver un procédé sûr et facile pour mesurer la pureté de l'air par son analyse (*eudiométrie*); mais on reconnut bientôt que les rapports entre les volumes des gaz absorbés peuvent varier extrêmement : par exemple, de 3 : 4, jusqu'à 3 : 12, suivant qu'il se forme d'abord de l'acide azotique, ou de l'acide azoteux; la solution aqueuse de ce dernier corps absorbe d'ailleurs assez vite l'oxygène, en devenant de l'acide azotique.

Cependant la réaction effective passe toujours par un premier terme défini, l'acide azoteux



Gay-Lussac avait déjà observé que l'oxygène et l'azote, mêlés en volumes dans le rapport de 1 : 4, en présence d'une solution concentrée de potasse, fournissent seulement un azotite.

J'ai reconnu qu'il en est de même, *quels que soient les proportions relatives des deux gaz et l'ordre du mélange*, en présence des solutions alcalines concentrées et même de l'eau de baryte; il en est ainsi pourvu que la vapeur nitreuse, qui apparaît un moment dans le mélange, soit aussitôt absorbée à l'aide de l'agitation, dans des tubes suffisamment larges. Non seulement les rapports entre les volumes des gaz disparus établissent ce fait; mais les analyses faites sur plusieurs grammes de matière ont montré que la proportion d'acide azoteux formé répond à 96 ou 98 pour 100 du bioxyde employé, dans les expériences bien conduites (voir p. 249).

Si la réaction a lieu, sans que l'on ait soin d'absorber à mesure

l'acide azoteux, et particulièrement si on l'exécute entre les corps anhydres, l'acide hypoazotique apparaît bientôt, et l'analyse (*) indique alors, dans tous les cas où l'oxygène fait défaut, un mélange de ces trois gaz :  $AzO^2$ ,  $AzO^3$ ,  $AzO^4$ , quel que soit l'excès relatif du bioxyde d'azote, c'est-à-dire que l'acide azoteux ne subsiste quelque temps, sous forme gazeuse, qu'en présence des produits de sa décomposition. C'est ce mélange complexe et variable avec les circonstances qui constitue le corps appelé *vapeur nitreuse*, toutes les fois que l'oxygène n'est pas prépondérant. La même remarque s'applique d'ailleurs à l'acide liquide; l'acide azoteux le plus pur qui ait été obtenu (Fritzsche; Hasenbach) contenait environ  $\frac{1}{4}$  d'acide hypoazotique, d'après les analyses. M. Peligot avait depuis longtemps insisté sur cette circonstance.

En présence d'un excès d'oxygène, il se forme, ou plutôt il subsiste uniquement de l'acide hypoazotique; comme on le sait par les travaux de Gay-Lussac, de Hulong et de M. Peligot, qui a obtenu par cette voie l'acide cristallisé. Je n'ai pas à revenir sur ce point, si ce n'est pour observer que : l'acide azoteux étant le produit initial de la réaction, même en présence d'un excès d'oxygène, nous sommes forcés d'admettre que l'acide hypoazotique résulte de cet acide azoteux, combiné ensuite avec un second équivalent d'oxygène

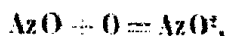


Dans un mélange gazeux sec, aussi bien qu'en présence de l'eau, la formation des deux oxydes se succède presque immédiatement. En admettant, d'après les analogies et conformément à une densité

(*) J'opère avec un système de deux ampoules concentriques (voir p. 157) de capacité connue, et scellées successivement à la lampe; l'une contient l'oxygène sec, l'autre le bioxyde d'azote sec, 300 à 400^{cc} environ. On brise alors, à l'aide d'un tour de main, l'ampoule intérieure, et on laisse réagir les deux gaz. Quand la réaction est terminée, on casse la pointe de l'ampoule extérieure sur une solution de potasse, en proportion connue, laquelle absorbe l'acide azoteux et l'acide hypoazotique, sans toucher au bioxyde d'azote. L'acide azoteux est absorbé sans changement, comme le prouvent les essais précédents. L'acide hypoazotique en vapeur s'absorbe également complètement, comme je l'ai vérifié; il se change, suivant une réaction connue, en acide azoteux et azotique, à équivalents égaux. Cela fait, on mesure le bioxyde d'azote et on dose dans la liqueur les acides azoteux et azotique, le premier par le permanganate, le second par la comparaison entre le poids et l'acide azoteux trouvé et la perte du titre alcalin de la potasse; cette dernière perte étant d'ailleurs proportionnelle au poids du bioxyde d'azote disparu; ce qui constitue une vérification que j'ai trouvée suffisamment concordante dans toutes mes expériences.

gazeuse approximative donnée par M. Hasenbuech, que la formule de l'acide azoteux,  $AzO^3$ , représente 2 volumes, la seconde réaction offrirait ce caractère remarquable, et jusqu'ici unique dans l'étude des actions directes, d'une *combinaison gazeuse réelle, effectuée avec dilatation* : 3 volumes des gaz composants fournissent 4 volumes.

Il en serait de même de la métamorphose du protoxyde d'azote en bioxyde



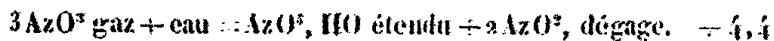
si elle pouvait avoir lieu. A la vérité, cette réaction ne s'effectue pas directement, parce qu'elle est endothermique. Mais j'ai établi (p. 291 et 293) l'existence réelle de la décomposition inverse, laquelle offre une anomalie du même ordre et corrélatrice, à savoir une *décomposition gazeuse simple, effectuée avec contraction* : 4 volumes se changent en 3 volumes. Cette dernière relation est plus nette, sinon en principe, du moins en fait, que la première; attendu qu'elle a lieu entre trois gaz dont la densité est parfaitement connue.

Si l'acide hypoazotique est le degré ultime de l'oxydation de l'acide azoteux anhydre par l'oxygène libre, il n'en est pas de même de l'acide azoteux dissous dans l'eau. En effet, les dissolutions étendues d'acide azoteux absorbent peu à peu l'oxygène libre et finissent par se changer entièrement en acide azotique



Cette réaction est lente cependant : après dix heures de contact, elle n'est pas encore terminée. L'agitation l'accélère. Remplace-t-on l'oxygène ordinaire par l'ozon, l'oxydation de l'acide azoteux est immédiate; circonstance qui ne permet pas d'admettre la coexistence de l'ozone et de l'acide azoteux dans l'atmosphère.

Revenons maintenant à l'action de l'eau sur l'acide azoteux. En présence de l'eau, l'acide azoteux anhydre devient, en tout ou en partie, de l'acide azoteux hydraté; il manifeste aussi quelque tendance à se décomposer en acide azotique et en bioxyde d'azote. La réaction



Mais cette dernière réaction n'a lieu, d'une manière notable ou même sensible, que si l'eau n'est pas en proportion suffisante. Elle me paraît due à la nécessité d'une grande quantité d'eau pour permettre à l'acide azoteux hydraté de subsister. Si l'eau fait défaut, il se sépare en partie en bioxyde d'azote et oxygène, lequel transforme à mesure une autre portion de l'acide azoteux en acide azotique. C'est ce qu'on peut observer en traitant par l'acide sulfurique étendu

des solutions diversement concentrées d'azotite de baryte. La réaction immédiate attribuée ici à l'oxygène naissant est la même que la réaction lente de l'oxygène libre sur l'acide azoteux dissous.

D'après ces faits, faciles à vérifier, d'après la réaction connue de l'eau sur l'acide azoteux anhydre, enfin d'après mes expériences sur le partage de la baryte entre les acides chlorhydrique, acétique et azoteux étendus, je pense que l'on observe une double dissociation, lorsque l'acide azoteux se trouve en présence d'une quantité d'eau insuffisante, savoir : la dissociation de l'acide azoteux hydraté, qui se change en partie en eau et acide anhydre, et la dissociation de l'acide azoteux anhydre, qui se change en partie en oxygène et bioxyde d'azote. Les effets se compliquent d'ailleurs en raison de l'action ultérieure de l'oxygène, qui disparaît en transformant une autre portion de l'acide azoteux en acide azotique.

Dans ces conditions, le bioxyde d'azote étant éliminé à mesure, il semble que sa formation devrait se reproduire indéfiniment. Mais la dilution progressive de la portion d'acide azoteux hydraté non encore décomposée, dilution qui résulte de la réaction même, restreint de plus en plus la proportion relative de l'acide anhydre, et cela jusqu'au terme où la petite quantité de bioxyde d'azote qui reste dissoute suffit pour assurer la stabilité du système. Peut-être aussi la dilution, amenée à un certain degré, arrête-t-elle complètement la décomposition de l'acide azoteux hydraté, en ne permettant plus à aucune portion d'acide anhydre de subsister.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, en fait il est certain qu'on réalise un système final qui renferme à la fois de l'eau, de l'acide azotique étendu et de l'acide azoteux hydraté et étendu. En diminuant la proportion relative de l'eau, on détruirait l'équilibre; on le détruit aussi en élevant la température, ce qui donne lieu à un dégagement de bioxyde d'azote. En sens inverse, on peut compenser la diminution de l'eau par l'abaissement de la température.

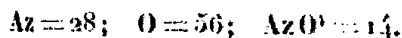
3. *Acide hypoazotique.* — Examinons maintenant le degré de stabilité de l'acide hypoazotique. On regarde ce corps avec raison comme le plus stable des oxydes de l'azote; en effet, chauffé dans un tube de verre scellé, vers 300°, pendant une heure, l'acide hypoazotique résiste, sans donner le moindre indice de décomposition. Il n'exerce d'ailleurs aucune réaction, ni sur l'oxygène à froid, ni sur l'azote libre au rouge sombre, dans les mêmes conditions. Cependant, sous l'influence de l'effluve électrique, le mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique se décolore, et donne naissance à un

composé nouveau, l'acide perazotique (*Ann. de Ch. et Phys.*, 5^e série, t. XXII, p. 432). Nous ne parlerons pas autrement de ce composé, à peine entrevu.

Une série d'étincelles électriques décompose l'acide hypoazotique, placé dans un tube scellé à la lampe et rempli vers 30° sous la pression atmosphérique; elle le réduit en ses éléments



Au bout d'une heure, un quart était déjà détruit. Au bout de dix-huit heures, j'ai obtenu un mélange, probablement voisin de l'équilibre, qui renfermait en volumes



Observons que la décomposition s'arrête à un certain terme, comme dans tous les cas où l'étincelle développe une action inverse. On sait en effet, depuis Cavendish, que l'étincelle détermine la combinaison de l'azote avec l'oxygène. Mais cette combinaison, opérée entre les gaz secs, ne saurait fournir autre chose que de l'acide hypoazotique; attendu qu'il subsiste toujours de l'oxygène libre, ainsi que je vais le montrer. En opérant sur l'air atmosphérique, j'ai trouvé qu'au bout d'une heure, 7,5 centièmes, c'est-à-dire un treizième de volume, avaient donné de l'acide hypoazotique; dix-huit heures d'électrisation n'ont pas modifié sensiblement ce rapport.

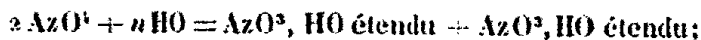
Mais je ne veux pas insister sur la valeur numérique de ces limites, dont la mesure exacte réclamerait des expériences plus nombreuses et faites dans des conditions plus variées, tant comme énergie électrique, que comme pression et comme proportions relatives des gaz. Le seul fait que je veuille mettre en lumière, c'est l'existence même des limites, conséquence nécessaire des deux réactions antagonistes.

L'action de l'eau sur l'acide hypoazotique mérite maintenant de nous arrêter.

Si l'eau est en petite quantité et l'acide hypoazotique liquide, on obtient, comme on sait, à basse température, de l'acide azoteux anhydre :

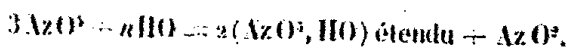


En présence d'une grande quantité d'eau, le gaz hypoazotique, agissant peu à peu, s'absorbe complètement, avec formation d'acides azotique et azoteux hydratés :



cette réaction dégage + 7^{cal}, 7, pour  $\text{AzO}^3 = 46^{\text{gr}}$ .

Mais l'acide hypoazotique liquide, en présence de la même quantité d'eau, donne en général naissance à du bioxyde d'azote, d'après la réaction suivante, réaction qui porte sur des quantités de matières dont la proportion est variable avec les conditions du contact :



Cette réaction, qui peut être restreinte presque jusqu'à devenir nulle lorsqu'on opère le contact peu à peu, dégage, lorsqu'elle a lieu: + 4,8 pour  $\text{AzO}^2$ . Son existence, connue depuis longtemps, a été contestée à tort dans ces derniers temps.

Voici une expérience, facile à répéter dans un cours public, qui met en évidence les deux modes de décomposition de l'acide hypoazotique sous l'influence de l'eau. Dans un tube un peu large, fermé par un bout et étranglé de l'autre en entonnoir, on verse un peu d'acide hypoazotique liquide, puis on le fait bouillir, de façon à chasser l'air et à ne laisser qu'un excès de liquide, nul ou insignifiant: on ferme alors à la lampe. D'autre part, on verse dans un tube semblable, mais beaucoup plus étroit, de l'acide hypoazotique liquide; on chasse de même l'air par ébullition et l'on ferme, en laissant cette fois un peu de liquide. Après refroidissement, le tube large étant ouvert sur l'eau, il se remplit complètement, par suite de la transformation totale de l'acide hypoazotique en acides azotique et azoteux. Au contraire, le tube étroit ne se remplit qu'en partie, en raison de la formation du bioxyde d'azote, facile à manifester par la rentrée de quelques bulles d'air.

La différence entre ces deux réactions me paraît due à la faible stabilité de l'acide azoteux hydraté, telle que je l'ai définie plus haut (p. 297). Si l'acide hypoazotique rencontre tout d'abord assez d'eau pour que l'acide azoteux hydraté se forme sans décomposition, l'absorption est totale: c'est ce qui arrive avec l'acide hypoazotique gazeux et l'eau, réagissant peu à peu sur une large surface. Mais, si l'acide hypoazotique vient en contact sur un point avec une trop faible quantité d'eau à la fois, comme il arrive pour l'acide liquide et l'eau réagissant dans un tube étroit, l'acide azoteux se décomposera en partie, avec formation de bioxyde d'azote, que le surplus de la liqueur ne redissoudra point. Enfin le contact des mêmes quantités de matières liquides, opéré peu à peu, ne donnera pas, ou presque pas, naissance au bioxyde d'azote.

6. *Acide azotique.* — Nous avons dit que l'acide azotique anhydre manifeste une certaine tendance à se décomposer spontanément, à la température ordinaire.

La cause qui accélère ainsi la décomposition spontanée de l'acide azotique anhydre paraît être la lumière. Quelques rayons de soleil suffisent pour déterminer un abondant dégagement d'oxygène et d'acide hypoazotique.

La décomposition s'opère d'ailleurs d'elle-même à la lumière diffuse, mais avec une extrême lenteur: car j'ai conservé les cristaux pendant plusieurs semaines, sans altération notable.

Cette décomposition s'accélère également avec l'élévation de la température; sans cependant être encore bien rapide à  $+43^{\circ}$ . Elle est endothermique, car elle absorbe  $-2,0$  pour:  $AzO^2\text{gaz} = AzO^1 + O$ ; et elle n'est pas réversible, l'acide hypoazotique sec n'absorbant l'oxygène à aucune température, comme je l'ai vérifié par des analyses précises. Ces divers caractères de la réaction me paraissent dignes d'être notés, au point de vue général de la Mécanique chimique.

On sait que la lumière décompose également l'acide azotique monohydraté.

7. *Chaleur dégagée dans les diverses oxydations effectuées au moyen de l'acide azotique.* — L'oxydation des métaux et autres corps oxydables par l'acide azotique donne lieu, suivant les circonstances, aux quatre oxydes inférieurs de l'azote, à l'acide hypoazoteux, à l'azote lui-même, enfin à l'oxyammoniaque, à l'azotate d'ammoniaque et à l'ammoniaque, terme ultime de la réduction de l'acide azotique par les corps hydrogénés. Voici le calcul de la chaleur développée: Q étant la chaleur supposée produite par l'union d'un équivalent d'oxygène libre ( $O = 8^{\text{gr}}$ ) avec le corps oxydable, celui-ci étant d'ailleurs changé, soit en oxyde, soit en sel soluble, on aura:

LES PRODUITS ÉTANT	AVEC AzO ² H pur	AVEC AzO ² H + $\frac{1}{2}$ HO (acide ordinaire).	AVEC AzO ² H étendu.
AzO ² gaz + O cédé....	Q - 9,7	Q - 16,1	Q - 16,9
AzO ² gaz + O ² cédé....	(Q - 9,1) $\times$ 2	(Q - 12,3) $\times$ 2	(Q - 13,7) $\times$ 2
AzO ² diss. + O ² cédé....	"	"	(Q - 9,3) $\times$ 2
AzO ² gaz + O ² cédé....	(Q - 9,6) $\times$ 3	"	(Q - 12,0) $\times$ 3
$\frac{1}{2}$ Az ² O ² diss. + O ² cédé.	"	"	(Q - 9,6) $\times$ 3,5
AzO gaz + O ² cédé....	(Q - 4,3) $\times$ $\frac{1}{2}$	(Q - 5,9) $\times$ $\frac{1}{2}$	(Q - 6,1) $\times$ $\frac{1}{2}$
Az gaz + O ² cédé....	(Q - 1,4) $\times$ 5	(Q - 2,6) $\times$ 5	(Q - 2,8) $\times$ 5
AzH ³ O ² diss. + O ² cédé.	2HO excédants concourent à cette réaction.	(Q - 16,3) $\times$ 6	(Q - 16,4) $\times$ 6
AzH ³ + O ² cédé....	"	(Q - 12,0) $\times$ 8	(Q - 12,1) $\times$ 8
AzO ² H, AzH ³ diss. + O ²	1AzO ² H + 2HO concourent à cette réaction.	(Q - 10,4) $\times$ 8	(Q - 10,5) $\times$ 8

On voit que la chaleur dégagée croît sans cesse, depuis l'acide hypoazotique jusqu'à l'azote, à mesure que la réduction devient plus complète; sans cependant atteindre la chaleur que produirait l'oxygène libre. Quand l'hydrogène entre en jeu, la formation de l'oxyammoniaque et de l'ammoniaque diminue au contraire la chaleur dégagée.

8. Donnons encore les chiffres relatifs à l'acide azoteux

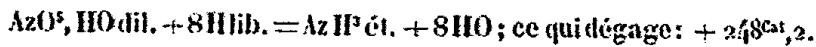
AzO ³ étendu =	
AzO ² + O cédé, dégage . . . . .	Q - 17,4
AzO + O ² cédé, " . . . . .	(Q - 3,0) × 2
Az + O ³ cédé, " . . . . .	(Q - 1,4) × 3
AzHO ² + O ² cédé { 3HO excédants concourant } (Q - 20,1) × 4	
AzH ³ + O ² { à la réaction } (Q - 13,0) × 6.	

On sait que l'acide azoteux oxyde les corps plus aisément que l'acide azotique. Cette différence s'explique par l'état de dissociation propre à l'acide azoteux (p. 296 et 298).

La formation de l'ammoniaque dans les oxydations effectuées aux dépens de l'acide azotique mérite également de nous arrêter.

C'est une réaction secondaire; car elle semble ne se produire que sous l'hydrogène libre (mousse de platine), ou d'un métal capable de dégager l'hydrogène de l'eau en se dissolvant dans les acides plus ou moins étendus: ce qui exige la relation subsidiaire  $Q > 34,5$  (1).

Pour bien concevoir les conditions de cette formation, il est utile de distinguer le rôle général des acides étendus, l'eau de ces composés tendant à être détruite par les métaux avec dégagement d'hydrogène, du rôle spécial en vertu duquel l'acide azotique produit l'ammoniaque. Supposons donc l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendu en présence d'un métal capable d'en dégager l'hydrogène, et faisons intervenir une petite quantité d'acide azotique, nous provoquerons la réaction:



Soit  $+ 41^{\text{cal}}, 4$  pour chaque équivalent d'oxygène ( $\text{O} = 8^{\text{sr}}$ ) éliminé. L'ammoniaque se combinant avec l'excès d'acide sulfurique, la chaleur dégagée s'élèvera de  $+ 12, 4$ ; ce qui fait en tout, pour chaque équivalent d'oxygène:  $+ 43, 5$ .

(1) Ou plutôt  $Q > 34,5 - S$ , S étant la chaleur de solidification de l'hydrogène; car il serait nécessaire de comparer le métal et l'hydrogène sous le même état physique.



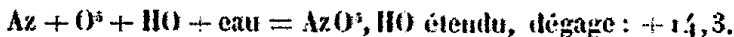
## CHAPITRE V.

## CHALEUR DE FORMATION DES AZOTATES.

1. Je vais donner dans ce Chapitre la chaleur de formation de l'azotate de potasse et des autres azotates, composés utilisés dans la fabrication d'une multitude de mélanges explosifs.

La chaleur de formation de l'azotate de la potasse depuis ses éléments est facile à calculer, pourvu que l'on connaisse, vers la température de 15° :

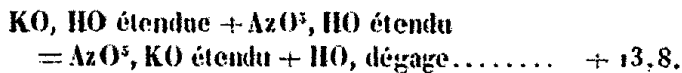
1° La chaleur de formation de l'acide azotique étendu, depuis l'azote et l'oxygène,



2° La chaleur de formation de la potasse étendue, depuis le potassium et l'oxygène,



3° La chaleur dégagée dans la combinaison de l'acide azotique étendu et de la potasse étendue,



4° Enfin la chaleur qui serait dégagée, si l'azotate de potasse solide se séparait de sa dissolution étendue : chaleur précisément égale, en valeur absolue, à la chaleur absorbée dans l'acte de la dissolution du même sel, mais de signe contraire,



La somme de ces quatre quantités, c'est-à-dire

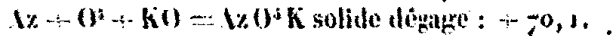
$$+14,3 + 82,3 + 13,8 + 8,3 = +118^{\text{cal}},7,$$

exprime précisément la chaleur dégagée par la réunion des éléments du salpêtre cristallisé, pris sous le poids de 1015,

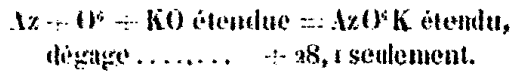


La formation du salpêtre dissous, depuis les mêmes éléments, dégagerait : + 110,4.

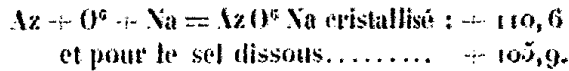
Depuis la potasse anhydre, l'azote et l'oxygène,



Depuis la potasse dissoute, la formation du salpêtre dissous,



2. On a de même pour l'azotate de soude :

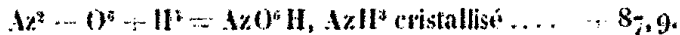


Depuis la soude anhydre, l'oxygène et l'azote :



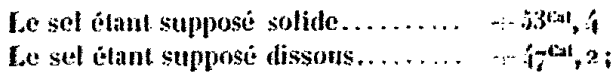
Depuis la soude étendue, la formation de l'azotate de soude dissous, dégage : + 28,0.

3. La formation de l'azotate d'ammoniacque,



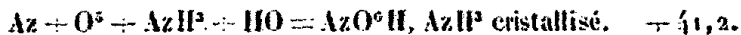
Le sel dissous : + 81,7.

Si l'on admet que l'équivalent d'eau, nécessaire à la constitution des sels ammoniacaux, est formé d'avance, comme il arrive lorsque l'azotate d'ammoniacque prend naissance de toutes pièces au milieu des pluies d'orage, on trouve que cette formation dégage :



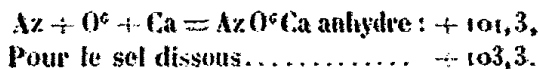
soit + 23^{cat}, 6 par chaque équivalent d'azote entré en combinaison, en présence d'un excès d'eau.

Depuis le gaz ammoniac et l'eau liquide et préexistante

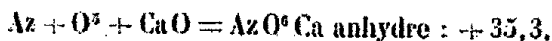


Depuis l'ammoniacque étendue, le sel dissous : + 26,8.

4. La formation de l'azotate de chaux.

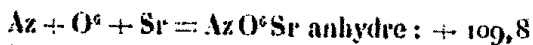


Depuis la chaux anhydre :

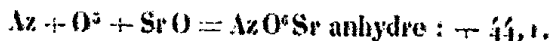


Depuis la chaux dissoute, le sel également dissous : + 28,2.

5. La formation de l'azotate de strontiane,

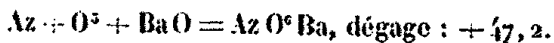


Depuis la base anhydre :



Depuis la strontiane dissoute, le sel également dissous : + 28,2.

6. La formation de l'azotate de baryte ne peut pas être calculée depuis les éléments, parce que la chaleur d'oxydation du baryum est inconnue. Heureusement cette chaleur de formation totale n'intervient jamais dans les calculs relatifs aux matières explosives. Pour calculer les effets thermiques que l'azotate de baryte produit dans les combustions, il suffit d'en connaître la chaleur de formation depuis la baryte anhydre,



Depuis la base dissoute, le sel également dissous : + 28,2.

7. On remarquera que la chaleur de formation des azotates alcalins et alcalinoterreux dissous, au moyen de l'azote gazeux, de l'oxygène gazeux et de la base dissoute, est sensiblement la même pour tous. Le même chiffre (+ 28,1) s'applique également à l'azotate de magnésie, en tant que formé à partir de l'hydrate de magnésie solide.

8. La formation des azotates anhydres depuis la base anhydre et l'acide azotique anhydre, soit gazeux, soit solide, figure aux Tableaux de la page 191; de même la formation des azotates solides formés au moyen de l'acide azotique hydraté solide et des hydrates basiques également solides est inscrite au Tableau de la page 192. On croit donc inutile de reproduire ici ces données.

9. Rappelons encore que la métamorphose des azotites alcalins en azotates :  $\text{AzO}^3 \text{M dissous} + \text{O}^2 = \text{AzO}^6 \text{M dissous}$ , dégage une quantité de chaleur voisine de + 21,7 et sensiblement la même, quelle que soit la base du sel (p. 272).

10. La chaleur de formation des azotates anhydres de magnésie, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc, de manganèse, ne peut être calculée, ces sels étant connus seulement à l'état hydraté. Dans l'état dissous, on a, depuis les métaux, et depuis les oxydes métalliques :

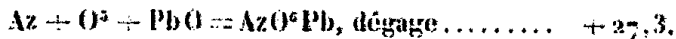
Az + O ⁶ + Mg, dégage : + 103,0	Az + O ³ + MgO, dégage : + 28,1
Az + O ⁶ + Mn " " 73,5	Az + O ³ + MnO " " + 26,1
Az + O ⁶ + Fe " " + 59,5	Az + O ³ + FeO " " + 25,0
Az + O ⁶ + Zn " " + 67,3	Az + O ³ + ZnO " " + 24,1
Az + O ⁶ + Co " " + 56,9	Az + O ³ + CoO " " + 24,9
Az + O ⁶ + Ni " " + 56,3	Az + O ³ + NiO " " + 25,6
Az + O ⁶ + Cd " " + 57,6	Az + O ³ + CdO " " + 24,4
Az + O ⁶ + Cu " " - 39,8	Az + O ³ + CuO " " + 21,8

11. La formation de l'azotate de plomb, depuis les éléments :



Celle du sel dissous : + 48,7.

La formation du même sel, depuis l'oxyde anhydre :



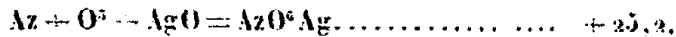
Le sel dissous : - 23,2.

9. La formation de l'azotate d'argent, depuis les éléments :



Celle du sel dissous : + 23,0.

La formation du même sel, depuis l'oxyde :



Le sel dissous : - 19,5.

12. Ajoutons la remarque générale que voici : entre la formation de deux sels, obtenus par l'union d'une même base alcaline avec deux acides distincts, ces sels étant envisagés sous la forme solide et anhydre, on trouve une différence thermique à peu près constante, quelle que soit la base, lorsqu'on compte les quantités de chaleur dégagées depuis les éléments jusqu'aux sels anhydres. Par exemple, la formation des sulfates anhydres de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, de plomb, d'argent dégage en moyenne 54^{cal} de plus que la formation des azotates correspondants.

Une différence analogue se retrouve entre les azotates et la plupart des oxysets. Elle existe même entre les chlorures, bromures, iodures alcalins; sans pourtant s'étendre cette fois jusqu'aux chlorures métalliques anhydres.

13. Ces nombres permettraient, comme je le montrerai dans le Livre III, d'évaluer la chaleur dégagée par toute décomposition ou combustion définie de la poudre de guerre et des autres poudres, artifices, ou mélanges explosifs constitués par les azotates. C'est en vertu de données analogues, tirées de la chaleur même de formation de l'acide azotique, que nous évaluerons la chaleur de formation de la nitroglycérine et des composés organiques dérivés de l'acide azotique.

Les nombres ainsi calculés s'accordent, d'ailleurs, avec les expériences de MM. Sarrau et Vieille, autant qu'on peut l'espérer dans des vérifications de cette nature.

14. Si j'insiste sur cette concordance, c'est qu'à mon avis les applications des matières explosives, aussi bien que les applications de l'industrie humaine, ont besoin d'être dirigées par des notions théoriques. Il convient de s'élever au-dessus de l'empirisme, si l'on veut obtenir les résultats les plus favorables. C'est ainsi que la poudre de mine, si longtemps en possession exclusive des applications, tend à être aujourd'hui remplacée par la dynamite dans la plupart de ses usages. Or cette substitution est encouragée et réglée par la théorie. En effet, celle-ci nous apprend que la poudre de mine, aussi bien que la poudre de guerre, est loin d'utiliser de la façon la plus convenable l'énergie comburante de l'acide azotique.

Dans la combustion de la poudre ordinaire, les produits formés ne sont ni les plus oxydés, ni ceux qui dégageraient le plus de chaleur, pour une proportion convenable des divers ingrédients : attendu que le maximum de chaleur que pourrait développer un poids connu de salpêtre agissant sur le soufre et le charbon ne répond point au volume maximum des gaz dégagés. Entre ces deux données du problème, l'empirisme a conduit à adopter une sorte de compromis, qui est notre poudre traditionnelle. Mais il serait bien préférable de disposer d'une matière telle, que le maximum des deux effets s'y rencontrât pour les mêmes proportions.

Ce n'est pas tout. La formation de l'azotate de potasse lui-même, comptée à partir soit de l'acide azotique, soit des éléments, répond à des affinités très puissantes et donne lieu à un dégagement de

chaleur plus considérable, et par conséquent à une déperdition d'énergie plus grande, que la plupart des autres combinaisons dérivées de l'acide azotique.

La théorie indique donc que le salpêtre est un agent de combustion peu favorable; elle explique par là la supériorité des composés organiques dérivés de l'acide azotique et spécialement des éthers azotiques, tels que la nitroglycérine. En effet, mes expériences (voir le deuxième Volume de cet Ouvrage) montrent un dégagement de chaleur bien moindre, c'est-à-dire une conservation d'énergie plus considérable, dans la formation de ces substances. L'énergie introduite dans un composé explosif, formé par un même poids d'acide azotique, est double dans la nitroglycérine que dans la poudre de guerre. Aussi s'explique-t-on aisément l'abandon de la poudre de mine, abandon qui tend à se faire dans l'industrie. Peut-être en sera-t-il prochainement de même de la poudre de guerre, si la pratique, guidée par les théories nouvelles, réussit à découvrir des composés nitrogénés plus actifs que la poudre, sans cesser de satisfaire aux conditions multiples que réclame l'emploi des matières explosives dans les armes.

---

## CHAPITRE VI.

### ORIGINE DES AZOTATES.

#### § 1. — Division du Chapitre.

L'origine des azotates et les conditions de la fixation naturelle de l'azote constituent un problème capital et dont je me suis préoccupé à divers points de vue. Je crois même avoir découvert la source principale, et demeurée jusque-là ignorée, de la fixation de l'azote atmosphérique sur les principes hydrocarbonés. C'est ce qui m'engage à en faire l'objet d'un Chapitre spécial, comprenant les questions suivantes :

1^o Nitrification naturelle;

J'en examinerai d'abord les circonstances chimiques, telles qu'elles sont aujourd'hui connues; puis j'en discuterai :

2^o Les conditions thermiques, à l'aide de la chaleur de formation définie plus haut. On sait combien ces conditions sont intéressantes, non seulement au point de vue de la fabrication de la poudre, mais aussi pour l'agriculture et pour le problème général de l'origine de l'azote qui entre dans la constitution des principes immédiats des végétaux et des animaux.

Je présenterai ensuite les faits connus relativement à :

3^o La transformation de l'azote libre en composés azotés, problème tout différent de celui de la nitrification naturelle, quoique connexe. Je décrirai mes expériences récentes sur la fixation de l'azote libre sous l'influence de l'effluve et de l'électricité à faible tension; l'action de cette dernière surtout est comparable à l'action normale et incessante de l'électricité atmosphérique. Je terminerai par

4^o L'histoire de l'extraction du salpêtre en France avant le XIX^e siècle.

#### § 2. — Sur la nitrification naturelle.

1. La formation du nitre dans la nature a été longtemps regardée comme un phénomène des plus obscurs, malgré les nombreuses recherches dont cette formation a été l'objet depuis des siècles.

On sait depuis longtemps que les alcalis et les carbonates alcalins, exposés pendant quelque temps à l'air, fournissent les réactions de l'acide azotique : Stahl en faisait déjà la remarque, il y a deux cents ans. En tout temps, en tout lieu, sous l'action des forces naturelles, il se produit de petites quantités d'azotates.

Il existe aussi certaines plantes qui paraissent fabriquer du salpêtre, aux dépens des combinaisons azotées contenues dans le sol, ou dans les engrais. Telles sont la bourrache, la pariétaire, la betterave, le tabac, et surtout les plantes de la famille des amarantacées⁽¹⁾. Cependant les conditions de la nitrification naturelle sont encore imparfaitement connues.

3. Je ne parlerai pas ici des mines d'azotate de soude du Chili, formées sous l'influence de conditions géologiques que nous ignorons; je me bornerai à la nitrification qui se produit tous les jours sous nos yeux.

4. Rappelons d'abord l'acide azotique, formé dans l'atmosphère en petite quantité sous l'influence des orages, en même temps qu'un peu d'azotate d'ammoniaque, puis entraîné par les eaux de pluie dans le sol, où il s'unit aux bases. Cette formation est d'un grand intérêt. Mais une étude approfondie a montré qu'une telle origine ne suffit pas pour rendre compte de la production des azotates dans la nature et de leur concentration dans un sol imprégné de matières animales.

5. En effet, la nitrification naturelle résulte principalement de l'oxydation lente des composés organiques azotés, ou même de l'ammoniaque, opérée par l'oxygène de l'air, avec le concours de l'eau et d'un carbonate alcalin ou terreux. Une lumière trop vive l'entrave. Les substances argileuses et les matières poreuses paraissent la favoriser; mais il ne semble pas que l'azote libre intervienne dans ce mode de formation du salpêtre.

6. Diverses questions se présentent ici. Ainsi, on s'est demandé si cette oxydation lente est simplement provoquée par la présence de l'argile et des corps poreux comme il arrive dans les expériences de Kuhlmann, où l'ammoniaque se change en vapeur nitreuse et acide azotique, au contact de la mousse de platine et de l'oxygène, vers 300°.

Les principes humiques, les composés sulfurés, ferrugineux, et les

---

(¹) Cf. *Note sur l'extraction du salpêtre*, par Faucher (*Mémorial des poudres et salpêtres*, p. 162; 1883).



autres corps oxydables, qui se détruisent dans le sol, en même temps que le nitre se forme, sont-ils les intermédiaires de quelque réaction spéciale?

Provoquent-ils l'oxydation de l'ammoniaque, en s'oxydant eux-mêmes comme le fait le cuivre en présence de l'air? Le phosphore exerce en effet une réaction analogue et l'on a attribué aussi cette influence à l'humus.

Un corps oxydant proprement dit intervient-il, à la façon du mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ou du bioxyde de manganèse au rouge, lorsque ce dernier agent change l'ammoniaque en vapeur nitreuse?

L'ozone joue-t-il quelque rôle de cette espèce, comme le voulait Schönbein, d'après lequel certains végétaux émettraient de l'ozone, substance capable en effet de brûler l'ammoniaque à froid, avec formation d'azotite?

Enfin les mycodermes et les microbes déterminent-ils cette oxydation à la manière d'une fermentation?

Telles sont les principales hypothèses qui ont été mises en avant depuis le XVII^e siècle jusqu'à notre temps pour expliquer la formation, en apparence spontanée, du nitre dans la nature.

Aujourd'hui ces questions, depuis si longtemps controversées, paraissent avoir fait un pas décisif, par suite des expériences récentes de MM. Schloësing et Müntz ⁽¹⁾.

7. Ces savants ont constaté que la nitrification de l'ammoniaque et des composés organiques azotés a lieu sous l'influence de corpuscules organisés, punctiformes, arrondis ou légèrement allongés, parfois accolés deux à deux, de très petites dimensions et fort analogues, comme apparence, aux corpuscules-germes des bactéries. Ces corpuscules se trouvent dans tous les sols arables et dans les eaux d'égout, qu'ils concourent à purifier.

Ils déterminent la fixation de l'oxygène sur l'ammoniaque et sur les matières azotées, en formant d'ordinaire des azotates; parfois des azotites, quand la température est inférieure à 20°, ou l'aération insuffisante. Les azotites résultent encore de la réduction des azotates originels par l'intervention du ferment butyrique et de ferments secondaires analogues ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 301, 1877; t. LXXXV, p. 1018; t. LXXXVI, p. 892; t. LXXXIX, p. 891 et 1071; 1879.

⁽²⁾ DEHÉRAIN et MAQUENNE, *Comptes rendus*, XCV, 691; GAYES, même Recueil, XCV, 1365. Ces ferments auxiliaires, ou plutôt perturbateurs, réduisent en sens

Leur action s'exerce entre des limites de température déterminées. Au-dessous de  $+5^{\circ}$ , elle est insensible; à  $12^{\circ}$ , elle devient appréciable. Elle est de plus en plus active, à mesure que la température est plus haute, jusque vers  $37^{\circ}$ , température à laquelle la nitrification est dix fois plus rapide qu'à  $14^{\circ}$ , tout en demeurant assez lente, toutes choses égales d'ailleurs. Au delà, elle se ralentit; vers  $45^{\circ}$ , elle est moins active qu'à  $15^{\circ}$ ; à  $55^{\circ}$  elle cesse complètement.

En même temps que la température s'élève, et surtout lorsqu'on la porte à  $100^{\circ}$ , la vitalité des corpuscules diminue. Ils périssent à  $100^{\circ}$ ; de telle façon qu'un terreau ou une eau en cours de nitrification perd cette propriété, sans la retrouver après refroidissement. Ils périssent également sous l'influence des vapeurs du chloroforme et des antiseptiques.

L'humidité leur est indispensable. Il suffit même de dessécher à l'air un terreau fertile, pour qu'il devienne stérile au bout de quelque temps.

Les corpuscules ne résistent pas davantage à une privation prolongée d'oxygène; au moins lorsqu'on opère dans un liquide.

Ils agissent également dans l'obscurité, ou sous l'influence d'une lumière modérée; mais une vive lumière leur est nuisible.

Leur action exige le concours d'une légère alcalinité, due soit à la présence du carbonate de chaux, soit à celle de 2 à 3 millièmes de carbonates alcalins. Au delà de ce degré, l'alcalinité leur nuit; ce qui explique l'influence défavorable exercée par le chaulage sur la nitrification.

Le développement du ferment nitrique dans l'eau exige la présence simultanée d'une matière organique et d'un composé azoté. Mais le rapport entre l'acide carbonique et l'acide azotique produits n'a rien de constant. Il en est de même de l'absorption de l'oxygène, laquelle continue à s'exercer aux dépens d'un terreau stérilisé, par la température de  $100^{\circ}$ , ou par l'action des vapeurs de chloroforme.

Le ferment nitrique se multiplie en ensemençant un liquide nourricier ou une terre, au moyen d'une parcelle de sol arable ou bien encore de quelques centimètres cubes d'eau d'égout. Il n'existe pas, en général, dans les poussières de l'air. Sa multiplication est lente et semble s'opérer par bourgeonnement. L'exis-

---

inverse les azotates, avec production d'azotites, de protoxyde d'azote, d'azote libre, et même d'ammoniaque, suivant leur nature propre et l'intensité plus ou moins grande de leur réaction. Les hypoazotites doivent aussi intervenir.

tence ou l'absence de corps poreux paraissent avoir peu de rôle dans la nitrification, contrairement aux anciennes opinions.

Les moisissures et les mycodermes ordinaires sont tout à fait distincts de ce ferment, et même contraires à son action. En effet, ils détruisent les azotates et les changent en composés organiques azotés, pendant le développement de leur mycélium; ils agissent de même sur l'ammoniaque ou sur les sels ammoniacaux, et même de préférence. Plus tard, pendant la fructification, une portion même de l'azote s'élimine sous forme gazeuse, parfois avec reproduction intermédiaire d'ammoniaque.

L'ensemble de ces observations met en évidence l'existence d'êtres organisés particuliers, analogues au ferment acétique, qui déterminent la fixation de l'oxygène sur l'ammoniaque et sur les composés organiques azotés et, par suite, la métamorphose de ces substances en azotates. Elles résolvent en grande partie le problème de la nitrification, opérée dans la nature aux dépens des composés azotés ou ammoniacaux : problème tout à fait distinct d'ailleurs de la fixation de l'azote libre, emprunté à l'atmosphère. Il en est cependant connexe : car la nitrification naturelle s'opère sur les composés azotés déjà formés et préexistants.

### § 3. — Conditions chimiques et thermiques de la nitrification.

1. Ces faits étant admis, il semble utile de montrer que l'étude des quantités de chaleur dégagées durant l'acte de la nitrification naturelle peut y apporter une nouvelle lumière. Pour rendre la discussion plus nette, tâchons au préalable de préciser les conditions chimiques de cette oxydation, autant que faire se peut dans l'état présent de nos connaissances.

2. Les expériences les plus développées qui aient été exécutées sur les conditions chimiques de la nitrification sont, même aujourd'hui, celles de MM. Thouvenel, bien qu'elles remontent à près d'un siècle [*Mémoires de l'Académie des Sciences (Savants étrangers)*, t. XI, 1787]. Elles indiquent :

Que la nitrification s'opère principalement sur les composés gazeux produits dans la putréfaction, mélangés avec un excès d'air atmosphérique (nous savons aujourd'hui que les principaux de ces composés sont l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, le sulfhydrate, le cyanhydrate d'ammoniaque et peut-être l'acide cyanhydrique?);

Qu'elle exige le concours de l'humidité;

Qu'elle s'opère mieux en présence des sels alcalins ou terreux qu'en leur absence;

Enfin elle n'a guère lieu qu'avec les carbonates, à l'exclusion des sulfates. Par exemple un panier percé de trous, et contenant de la craie bien lavée, étant placé au-dessus du sang en putréfaction, la craie s'est trouvée renfermer après quelques mois 2,5 pour 100 d'azotate. Une assiette, contenant du mortier lavé et placée dans l'atmosphère d'une étable, renferme des azotates au bout de trois semaines, etc.

Ces conditions sont d'accord avec les conditions biologiques qui président au développement du ferment nitrique, telles qu'elles ont été définies plus haut.

3. On peut également se rendre compte de ces diverses circonstances, au point de vue chimique. Entrons dans le détail de cette discussion.

L'ammoniaque et l'oxygène sont, avons-nous dit, les générateurs des azotates. Soit d'abord l'ammoniaque. Le dégagement de l'ammoniaque gazeuse, fournie par la lente métamorphose des principes organiques azotés, se fait seulement dans un milieu alcalin. Dans une liqueur acide, il est clair que ce dégagement ne peut avoir lieu.

Il n'a pas lieu non plus dans une liqueur capable de former uniquement, par double décomposition, des sels ammoniacaux neutres et fixes, tels que le sulfate.

Au contraire, il est facilité, lorsque la liqueur peut donner naissance, par double décomposition, à un sel ammoniacal volatil et en partie dissocié (¹), tel que le carbonate.

La présence d'un alcali fixe, ou d'un carbonate alcalin, n'est pas seulement utile pour mettre en liberté l'ammoniaque préexistante des sels ammoniacaux; elle détermine en outre la génération de l'ammoniaque, aux dépens des principes organiques azotés, en vertu d'une sorte d'affinité prédisposante, due à l'intervention de l'excès d'énergie qui résulte de la saturation des bases par les acides, produits pendant l'oxydation. Attachons-nous maintenant à ce dernier phénomène.

L'air, ou plutôt son oxygène, est indispensable, puisqu'il s'agit d'un phénomène d'oxydation, incapable de se produire dans un milieu réducteur, tel que celui d'une matière en putréfaction.

A ce même point de vue, la présence d'un alcali ou d'un sel à réac-

---

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 717.

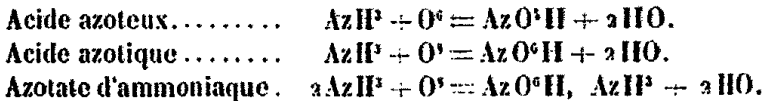
tion alcaline est très efficace pour accélérer l'oxydation des principes organiques par l'oxygène de l'air, et cela dès la température ordinaire; tandis qu'ils résistent bien davantage dans un milieu acide.

Le mode même qui préside à l'oxydation de l'ammoniaque, pendant la nitrification, concourt à expliquer l'efficacité des alcalis fixes et de leurs carbonates. En effet, l'oxydation lente de l'ammoniaque développe de l'acide azoteux, puis de l'acide azotique; lesquels doivent s'unir à mesure avec les portions d'ammoniaque libre et non oxydée. De là résulte finalement l'azotate d'ammoniaque, c'est-à-dire un sel fixe à la température ordinaire et privé de réaction alcaline. Si l'on opérât sur un principe azoté, pris isolément, la moitié de l'ammoniaque serait ainsi soustraite à l'action oxydante; en même temps, la liqueur tendrait sans cesse à perdre la réaction alcaline, due à l'existence de l'ammoniaque libre, réaction qui facilite l'oxydation. Mais le carbonate alcalin maintient l'alcalinité, parce qu'il transforme à mesure l'azotate d'ammoniaque en azotate alcalin fixe et en carbonate d'ammoniaque, lequel est en partie dissocié, avec formation d'ammoniaque libre: or celle-ci est susceptible d'une oxydation ultérieure.

J'ai établi d'ailleurs, par des expériences directes et précises, que l'azotate d'ammoniaque dissous, mis en présence du carbonate de potasse (ou de soude), se transforme instantanément en azotate de potasse (ou de soude) et carbonate d'ammoniaque: l'acide fort prenant de préférence la base forte, en laissant à l'acide faible la base faible (1). Le carbonate de chaux produit la même réaction. On reviendra sur ce fait, à cause du rôle qu'il joue dans la nitrification naturelle.

Rapprochons maintenant ces diverses circonstances chimiques des phénomènes thermiques qui les accompagnent et qui permettront d'en concevoir le rôle et l'efficacité dans la nitrification.

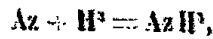
4. Soit d'abord la transformation de l'ammoniaque en acide azoteux, acide azotique et en azotate d'ammoniaque (2):



(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 717.

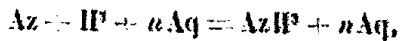
(2) Il conviendrait sans doute d'établir aussi des calculs analogues pour les hypoazotites; voir p. 285.

La formation de l'ammoniaque gazeuse par ses éléments,



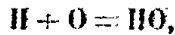
dégage, d'après mes mesures : + 12^{cal}, 2;

Celle de l'ammoniaque dissoute,



dégage + 21^{cal}, 06.

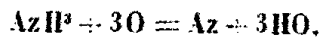
Enfin la formation de l'eau,



dégage + 34500, ou - 29500; selon que l'eau se produit dans l'état liquide, ou dans l'état gazeux.

Il suit de là que l'oxydation de l'ammoniaque, soit rapide, soit lente, dégage les quantités de chaleur suivantes, selon la nature et l'état des produits auxquels elle donne naissance.

(1) *Formation de l'azote :*

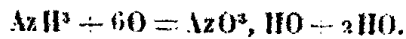


Ammoniaque gazeuse et eau gazeuse... + 88,5 - 12,2 = + 76,3

Ammoniaque dissoute et eau liquide... + 103,5 - 21,0 = + 82,5

Ammoniaque gazeuse et eau liquide... + 103,5 - 12,2 = + 91,3

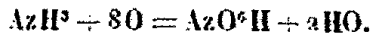
(2) *Formation de l'acide azoteux :*



Ammoniaque gazeuse, eau et acide azoteux étendu..... + 87,1

Ammoniaque dissoute, eau et acide azoteux étendu..... + 78,3

(3) *Formation de l'acide azotique :*

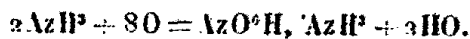


Ammoniaque gazeuse, eau et acide azotique gazeux..... + 81,2

» » eau liquide, acide azotique étendu.. + 105,6

Ammoniaque dissoute, acide azotique étendu..... - 96,8

(4) *Formation de l'azotate d'ammoniaque dissous :*



Ammoniaque gazeuse, azotate dissous..... + 125,3

Soit, pour  $\text{AzH}^3 + 4\text{O}$  ..... + 62,6

(5) *Transformation de l'azotite d'ammoniaque dissous en azotate par fixation d'oxygène.*

Cette transformation, et plus généralement celle d'un azotite dissous en un azotate de la même base, dégage  $+ 21,8$ ; valeur qui est sensiblement la même pour les divers azotites alcalins dissous. Cette valeur offre d'autant plus d'intérêt que la transformation des azotites en azotates et la métamorphose inverse se produisent dans la nature, comme le montrent les expériences très curieuses de M. Chabrier (*Comptes rendus*, 1871), et les recherches récentes de MM. Gayon, Dehérain et Maquenne.

La présence des azotites a été signalée dans les étalles, comme coexistant avec les azotates, par Goppelsröder. Ils existent également dans les pluies d'orage.

Il y aurait lieu de rechercher aussi les hypoazotites.

5. Tous les chiffres qui précèdent sont applicables à l'oxydation de l'ammoniaque par l'oxygène libre : que cette oxydation ait lieu par combustion brusque, ou qu'elle soit provoquée à une moindre température par la mousse de platine; ou bien encore qu'elle ait lieu lentement et à froid, comme dans la nitrification.

Ils montrent que la formation des composés oxygénés de l'azote, par l'oxydation de l'ammoniaque, se produit toujours avec dégagement de chaleur. Elle peut donc avoir toujours lieu, sans le secours d'aucune énergie étrangère; les microbes se bornant, comme dans tous les cas où leur action s'exerce, à déterminer une formation, dans laquelle ils n'apportent le concours d'aucune énergie propre.

Réciproquement, la formation de l'ammoniaque par la réaction de l'hydrogène sur les divers oxydes de l'azote dégage plus de chaleur que la même formation effectuée au moyen de l'azote libre : ce qui explique la facilité plus grande de la première réaction. Mais je ne veux pas m'étendre sur ce dernier sujet, étranger à la question de la nitrification; quoiqu'il joue un certain rôle dans la réduction des azotates à l'état d'ammoniaque par les agents naturels.

6. J'ai fait diverses expériences pour rechercher si l'ammoniaque libre pourrait être oxydée directement par l'oxygène de l'air, dès la température ordinaire, avec le concours du temps, et sans le concours des microbes. J'ai opéré en présence de la potasse et de son carbonate dissous, dans de grands flacons pleins d'air, bien clos et exposés à une lumière peu intense. J'ai aussi fait intervenir, simultanément aux alcalis, une petite quantité de matières oxydables,

naturellement désignées, telles que le glucose et l'essence de térébenthine. Mais je n'ai point obtenu de nitre, même au bout de plusieurs mois (mars à juin 1871). Malgré ces essais négatifs, l'oxydation de l'ammoniaque, pendant la nitrification, ne peut être révoquée en doute; mais les conditions qui y président ne sont connues que depuis les expériences déjà citées de MM. Schlœsing et Müntz.

7. Examinons encore la transformation intégrale de l'azotate d'ammoniaque en azotate de potasse. Nous avons dit en effet que l'ammoniaque pouvait fournir d'abord, en s'oxydant, de l'azotate d'ammoniaque. Montrons comment la totalité de l'azote contenu dans ce sel passe à l'état d'azotate de potasse.

Deux phases se manifestent pendant ce changement.

La première transformation engendre de l'azotate de potasse et de l'ammoniaque, ultérieurement oxydable. Cette transformation s'exécute, soit dans la nature, soit dans les laboratoires, au moyen du carbonate de potasse dissous. La double décomposition entre les deux sels, dissous séparément et à équivalents égaux, donne lieu, d'après mes expériences, à un phénomène thermique considérable, je veux dire à une absorption de 3 Calories par équivalent. Ce phénomène indique que le carbonate de potasse se change en carbonate d'ammoniaque dans la liqueur; car la formation du dernier sel, au moyen de l'acide dissous et de la base dissoute, dégage bien moins de chaleur que celle du carbonate de potasse (voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 717).

Or le carbonate d'ammoniaque, ainsi formé dans la dissolution, disparaît par le fait de l'évaporation de la liqueur, ou même par le seul fait de la diffusion de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans une atmosphère illimitée; de telle sorte qu'il ne reste plus à la fin que l'azotate de potasse, soit dans la liqueur concentrée par évaporation ignée, soit dans les résidus efflorescents que cette liqueur donne par évaporation spontanée.

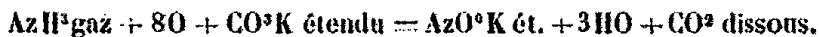
L'ammoniaque, d'autre part, après avoir été ramenée à l'état gazeux, se trouve séparée de l'acide carbonique, en raison de la diffusion des deux gaz dans une atmosphère illimitée; elle s'oxyde de nouveau sous l'influence des mêmes causes, quelles qu'elles soient, qui ont déjà changé la moitié de cette base en acide azotique. L'autre moitié devient à son tour de l'azotate d'ammoniaque, et ce dernier corps reproduit encore de l'ammoniaque par les mêmes mécanismes; mais il n'en reproduit que le quart de la quantité primitive. La chaîne des réactions se poursuit ainsi, et la totalité



de l'ammoniaque finit par être changée en azotate de potasse, pourvu que la liqueur renferme un excès de potasse.

La transformation de l'azotate d'ammoniaque en azotates de chaux ou de magnésic, dans la nature, s'opère en vertu de réactions semblables; avec cette différence pourtant que les doubles décompositions peuvent avoir lieu entre l'azotate d'ammoniaque et les carbonates terreux, surtout lorsque ceux-ci sont dissous à la faveur de l'acide carbonique (bicarbonates). Le carbonate de magnésic peut aussi se dissoudre par une autre voie, en formant un sel double avec le carbonate d'ammoniaque. Malgré ces diversités de détail, les mécanismes généraux demeurent les mêmes, qu'il s'agisse des azotates de potasse, de chaux ou de magnésic.

8. Rapportons maintenant la nitrification à l'ammoniaque gazeuse et à l'azotate de potasse dissous, sans nous préoccuper des intermédiaires, et calculons la chaleur dégagée :



Cette réaction dégage 109,2; elle diffère à peine de la formation de l'acide azotique étendu.

9. Dans le cas où la nitrification ne s'opère pas aux dépens de l'azote et de l'oxygène libres, mais aux dépens de l'oxygène libre et d'un composé azoté préexistant, tel que l'ammoniaque, les cyanures, etc., la chaleur dégagée varie avec la nature dudit composé; mais elle est à peu près indépendante de la nature particulière de l'alcali dissous qui concourt à la réaction (potasse, soude, chaux); elle est aussi la même avec les divers carbonates, comparés entre eux. Ceci résulte d'un fait d'observation, à savoir que l'union d'un même acide avec les divers alcalis fixes dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur.

On voit par ces données que la nitrification naturelle, une fois provoquée et dans les conditions mêmes où elle a lieu, c'est-à-dire en présence des carbonates alcalins ou terreux, peut s'effectuer sans le concours d'aucune énergie étrangère.

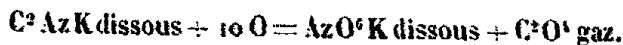
10. Elle s'effectue d'autant mieux, d'ailleurs, que ce concours lui-même ne lui fait pas défaut: attendu que l'oxydation des principes organiques azotés ou non azotés se développe en même temps que celle de l'ammoniaque, fournie par ces principes, et dégage une quantité de chaleur additionnelle. Ce point demande à être développé.

La présence d'un alcali, libre ou carbonaté, facilite, nous l'avons dit, l'absorption de l'oxygène par le principe organique. C'est là un fait qui s'explique encore par des considérations thermiques; car l'oxygène desdits principes engendre des acides, dont la formation et la combinaison simultanée avec l'alcali dégagent plus de chaleur que n'en ferait la formation pure et simple du même acide libre. Par exemple, le changement de l'alcool en acétate de potasse, au contact de la potasse étendue, dégage 13 Calories de plus que son changement en acide acétique libre.

L'oxydation elle-même devient souvent plus profonde sous l'influence de ce travail additionnel; ce qui exagère encore le dégagement de chaleur. Tel est le cas de l'alcool. On sait combien il est difficile d'oxyder l'alcool par l'oxygène libre, à basse température et sans intermédiaire. Il faut porter l'alcool, pris isolément, à une température très élevée pour lui faire absorber l'oxygène, en formant d'abord de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Mais il en est autrement si l'on met l'alcool en présence de l'oxygène et d'un alcali simultanément; alors l'alcool s'oxyde peu à peu, dès la température ordinaire, et il forme non seulement de l'acide acétique, mais même de l'acide oxalique, ou plutôt un oxalate. Or la métamorphose de l'alcool en oxalate de potasse dissous dégage une quantité de chaleur (288) à peu près double de celle que produit la métamorphose de l'alcool en acétate (136).

Les phénomènes du même genre sont très communs en Chimie organique; ils jouent certainement un rôle dans la nitrification naturelle. Leur interprétation me paraît devoir être tirée en grande partie des considérations thermochimiques: attendu que les réactions chimiques sont d'autant plus faciles, toutes choses égales d'ailleurs, qu'elles dégagent une plus grande quantité de chaleur.

11. Montrons enfin qu'un concours analogue peut se produire, dans l'hypothèse où les azotates résulteraient directement de l'oxydation des principes organiques azotés. Il suffira, pour prendre un exemple précis, de faire le calcul approximatif de la chaleur dégagée dans la nitrification de l'acide cyanhydrique, ou plutôt du cyanure de potassium: calcul de quelque intérêt par lui-même, les cyanures existant souvent dans les briques et autres matériaux nitrifiables. Soit donc

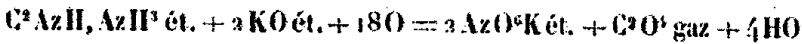


La chaleur dégagée s'élève à + 177^{Cal}. Elle est presque double de

la chaleur dégagée dans la nitrification de l'ammoniaque, aux dépens du carbonate de potasse dissous. Un tel excès est dû en grande partie à l'oxydation du carbone; il se retrouve probablement dans l'oxydation des autres matières organiques azotées.

L'acide cyanhydrique gazeux et la potasse étendue dégageraient  $186^{\text{cal}}$ , en fournissant un équivalent d'azotate de potasse.

Enfin le cyanhydrate d'ammoniaque dissous et la potasse absorbent 18 équivalents d'oxygène, pour se changer en azotate de potasse



et dégagent  $+ 279^{\text{cal}}$ , 1; soit  $+ 139^{\text{cal}}$ , 5 par équivalent d'azote.

Tous ces nombres l'emportent sur celui qui répond à l'oxydation de l'ammoniaque seule ( $+ 109$ ); on est donc fondé à admettre que la nitrification est facilitée par l'oxydation simultanée du carbone contenu dans le principe organique.

#### § 4. — Sur la transformation de l'azote libre en composés azotés.

##### PREMIÈRE SECTION. — *Problème de la fixation de l'azote dans la nature.*

1. C'est un problème depuis longtemps controversé que celui de la fixation de l'azote de l'air et de sa transformation en composés azotés, tels que les azotates ou les sels ammoniacaux dans le règne minéral, les alcalis, les amides, les composés albuminoïdes dans le règne végétal et animal. Un composé azoté d'un ordre quelconque étant formé, il est plus facile ensuite de le changer en un composé d'un autre ordre : nous nous sommes occupé précisément de cette métamorphose dans les paragraphes précédents.

Mais il reste toujours le problème de la formation de ce composé initial : l'azote en effet ne se combine directement à aucun corps, à la température ordinaire et en dehors des conditions qui seront signalées tout à l'heure. D'autre part, les composés azotés naturels tendent sans cesse à se détruire, sous les influences diverses de la combustion lente ou rapide, de la fermentation, de la putréfaction et même de la nutrition normale des animaux : influences qui tendent toutes en définitive à mettre l'azote en liberté. Il suit de là que les composés azotés naturels se détruisant sans cesse, sans jamais se reproduire, leur provision actuelle devrait diminuer continuellement.

C'est ainsi que les recherches méthodiques faites sur l'emploi des

engrais, en agriculture, n'ont guère révélé que des causes de destruction, sans établir avec certitude aucune cause générale de régénération : je dis aucune cause assez puissante pour expliquer la reproduction des composés azotés. Cependant la végétation se prolonge indéfiniment et sans languir, sur un même point du sol, toutes les fois qu'elle n'est pas surexcitée et rendue épuisante par l'industrie humaine : ce qui semble indiquer qu'il existe des causes lentes de reproduction des composés azotés ; conditions suffisamment efficaces pour entretenir la végétation spontanée.

Ce sont ces causes que nous allons rechercher.

2. *Oxydations lentes.* — Au point de vue purement chimique et dans les conditions naturelles, l'azote libre peut s'unir à l'oxygène dans certaines oxydations lentes. Il est incontestable, par exemple, que l'air maintenu pendant quelque temps en contact avec le phosphore renferme plusieurs millièmes de composés oxyazotiques : il suffit d'agiter cet air avec de l'eau de chaux ou de baryte, et d'évaporer celle-ci, pour obtenir de petites doses d'azotates. Même dans les oxydations brusques, l'hydrogène et les gaz hydrocarbonés, en brûlant dans l'oxygène mêlé d'azote, fournissent quelques traces des acides oxygénés de l'azote.

3. *Ozone.* — Schönbein attribuait la première formation à l'action de l'ozone, formé par le phosphore, sur l'azote libre. L'ozone, disait-il, oxyde l'azote à froid, surtout en présence de l'eau ou des alcalis ; sa formation dans l'atmosphère expliquerait la formation naturelle de l'acide azotique ; ce qui ramènerait le problème de la formation de ce dernier à celle de l'ozone.

Mais cette théorie est tombée devant les expériences faites séparément par Carius et par moi-même⁽¹⁾, expériences desquelles il résulte que l'ozone pur n'oxyde en aucune façon l'oxygène. Les assertions de Schönbein, d'après lesquelles l'évaporation de l'eau en présence de l'azote suffirait pour déterminer la combinaison de ces deux corps et la formation de l'azotite d'ammoniaque, ont été également trouvées erronées ; l'auteur paraissant avoir négligé la préexistence de traces d'azotates dans les eaux sur lesquelles il opérait.

Il n'en est pas moins certain, je le répète, que l'oxydation lente du phosphore et la combustion vive de l'hydrogène et des corps hydrocarbonés développent des composés nitreux. Mais ce sont là des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 460.

réactions exceptionnelles, trop peu répandues et trop peu efficaces pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes naturels.

*b. Rôle des corps poreux.* — On peut en dire autant de la théorie de Longchamp, d'après laquelle l'azote serait absorbé en présence des alcalis et des corps poreux. Les seules expériences qui aient été citées à l'appui jusqu'ici sont celles de M. Cloëz, d'après lesquelles un million de litres d'air, dirigés pendant un temps qui s'est élevé à six mois à travers de la pierre ponce imprégnée de carbonate de potasse, ont fourni quelques milligrammes d'azotates. Cette dose est trop faible pour que l'origine puisse en être attribuée avec certitude à l'azote libre. La moindre trace de composés azotés, d'origine minérale ou organique, non arrêtés sur le trajet par les agents purificateurs (tant acides qu'alcalins), peut-être même une trace de composés azotés neutres et volatils, suffit pour expliquer de si petites quantités d'azotates. Quel que soit l'intérêt de ces observations, il n'y a donc aucune conclusion certaine à en tirer, tant que les conditions de la formation des traces d'azotates qui s'y sont manifestées ne pourront pas être reproduites avec un rendement plus considérable.

*5. Hydrogène naissant.* — On a admis pareillement que l'azote libre peut s'unir à l'hydrogène, surtout dans les conditions où ce dernier prend naissance aux dépens des corps hydrogénés. On cite particulièrement à cet égard la formation de la rouille par l'oxydation lente du fer; formation dans laquelle on a constaté des traces d'ammoniaque. Mais ces traces sont attribuées par la plupart des auteurs à la présence de l'acide azotique⁽¹⁾, ou d'autres composés azotés, dans l'atmosphère.

L'apparition de l'ammoniaque, dans la réaction des métaux (fer, zinc, arsenic, plomb, étain) sur les hydrates alcalins fondus, paraît de même due à l'existence d'une trace de cyanures ou d'azotates dans ces alcalis.

*6. Matières humiques.* — Mulder a annoncé que, pendant l'altération lente de matières humiques, il se forme de petites quantités d'ammoniaque. Mais les mesures quantitatives n'ont pas montré que ces quantités fussent capables de compenser la déperdition incessante d'azote produite pendant la végétation.

7. Ainsi, les réactions purement chimiques qui se produisent dans la nature paraissent insuffisantes pour expliquer la reproduction incessante des combinaisons azotées.

---

(1) Cloëz, *Comptes rendus*, t. III, p. 577.

En réalité, celle-ci a lieu cependant; mais elle résulte, comme je vais l'établir, d'une énergie étrangère aux actions chimiques pures. C'est l'électricité qui détermine la fixation de l'azote libre, et cela principalement à la température ordinaire et sous ces faibles tensions que l'électricité possède à la surface de la terre, en tout lieu, en tout temps, même par les saisons les plus sereines.

#### DEUXIÈME SECTION. — *Actions de l'électricité en général.*

1. Examinons une pareille action de l'électricité pour déterminer la formation des combinaisons azotées.

L'électricité peut être employée sous des formes diverses pour provoquer les réactions chimiques: courant voltaïque, arc électrique, étincelle électrique, effluve électrique. Ce dernier mode d'action lui-même s'exerce de plusieurs manières: par exemple, en faisant varier brusquement le potentiel, par l'effet de décharges rapides, tantôt toutes de même sens, tantôt de sens alternatif; ou bien en maintenant le potentiel constant pendant toute la durée de l'expérience.

Or il est certain, et c'est là un fait fondamental, que tous les modes d'actions de l'électricité, à l'exception peut-être du courant voltaïque traversant des électrolytes liquides, déterminent la mise en activité chimique de l'azote, mais suivant des modes très différents. Avant de les passer en revue, décidons une première question.

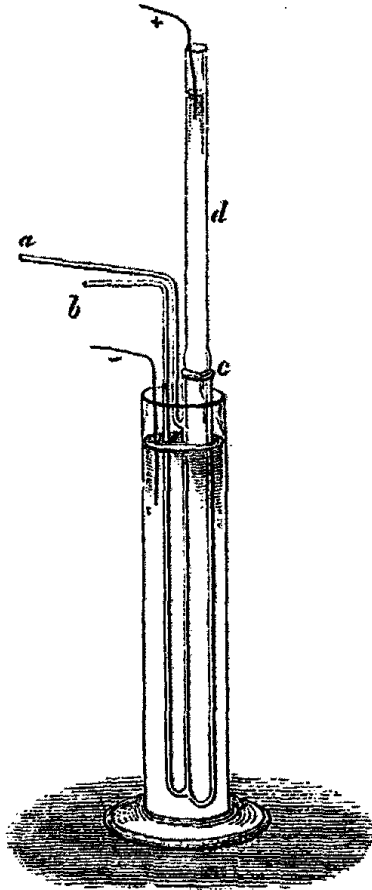
2. Existe-t-il une modification isomérique spéciale de l'azote, analogue à l'ozone, et qui soit l'origine des combinaisons azotées? Tel est le point que je me suis efforcé d'éclaircir. Or j'ai observé que la mise en activité de l'azote se produit seulement au moment même où cet élément est soumis à l'action électrique. Au contraire, l'azote pur ne contracte pas de modifications permanentes appréciables, ni par l'action de l'arc, ni par l'action de l'étincelle, ni par celle de l'effluve, comme je m'en suis assuré par des expériences spéciales et très attentives. En effet, l'azote mis immédiatement en contact avec l'hydrogène, à quelques centimètres de distance, soit des tubes à effluve, soit des espaces où il subit l'action de l'arc ou celle d'une série de fortes étincelles, l'azote, dis-je, ne donne jamais aucun indice de combinaison. Il en est de même de l'azote mis ensuite en contact avec l'oxygène; de même, avec les matières organiques. Dans tous les cas connus, il faut que l'azote et la matière organique, ou l'hydrogène, ou l'oxy-

gène, éprouvent *simultanément* l'action électrique pour que la combinaison ait lieu.

3. Les appareils dans lesquels on fait agir d'abord l'arc ou l'étincelle sur l'azote sont faciles à concevoir.

Pour l'effluve, on emploie l'appareil figuré ci-contre.

Fig. 11.



Appareil à effluve de M. Berthelot pour la modification des gaz.

L'appareil consiste en un tube de verre *c*, muni de deux tubulures *a* et *b*. Un autre tube *d* pénètre dans le premier tube qui l'enveloppe et s'y joint à l'aide d'une sermeture à l'émeri en *c*. Il est rempli d'un liquide conducteur (eau aiguisée d'acide sulfurique); le tout est placé dans une éprouvette remplie du même liquide.

Les électrodes d'une puissante machine de Ruhmkorff commu-

niquent avec le liquide du tube intérieur et avec le liquide extérieur.

La décharge silencieuse (effluve électrique) se produit dans l'espace annulaire compris entre les tubes *c* et *d*. Elle agit sur le gaz qui arrive en *a* et qui s'échappe en *b*. Or, je le répète, l'azote qui sort de cet appareil n'a acquis aucune propriété nouvelle.

4. J'ai obtenu les mêmes résultats négatifs avec l'hydrogène, mis en présence soit des matières organiques, soit de l'azote, soit de l'oxygène, immédiatement après que l'hydrogène avait subi l'action des étincelles, ou bien celle de l'effluve : résultats bien différents de ceux qu'on observe avec l'oxygène.

Il ne paraît donc pas exister, ni pour l'azote, ni pour l'hydrogène, de modification électrique permanente, analogue à celle de l'oxygène qui constitue l'ozone.

### TROISIÈME SECTION. — Action de l'arc voltaïque et de l'étincelle électrique.

1. Étudions maintenant l'action de l'électricité sous ses diverses formes pour provoquer les combinaisons azotées, en agissant sur l'azote mis en présence des autres éléments.

Sous la forme d'arc voltaïque ou d'étincelle, l'électricité produit en effet l'union de l'azote avec l'oxygène (synthèse des composés azotiques), l'union de l'azote avec l'hydrogène (synthèse de l'ammoniaque), l'union de l'azote avec l'acétylène (synthèse de l'acide cyanhydrique).

2. Ces réactions sont faciles à produire avec l'appareil suivant, lequel n'exige ni l'emploi de fils de platine soudés dans l'épaisseur du verre, ni l'emploi de conducteurs spéciaux. Des tubes de verre recourbés et libres et des fils de platine également libres suffisent.

Voici quel est ce dispositif. On place le gaz (mesuré ou non) dans une éprouvette ordinaire, sur une cuve à mercure : puis on introduit dans cette éprouvette deux tubes à gaz, recourbés deux fois sous des angles légèrement obtus (*fig. 3a*) (je dis recourbés en marchant toujours dans le même sens). Les tubes étant ouverts aux deux bouts, leur introduction se fait sans difficulté et sans établir de communications avec l'atmosphère.

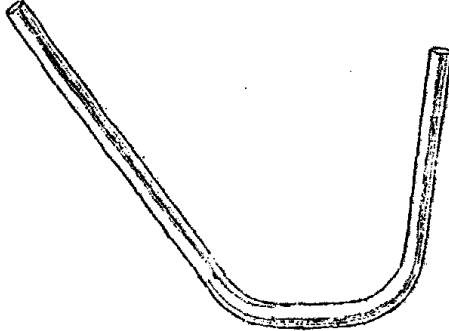
Cela fait, on prend un gros et long fil de platine, dont la longueur surpasse notablement celle du tube recourbé, et on l'introduit par l'orifice extérieur de l'un de ces tubes, en le poussant doucement à travers le mercure qui remplit le tube ; on réussit ainsi à lui faire



franchir les courbures, jusqu'à ce que son extrémité vienne sortir par l'orifice intérieur du tube. On exécute la même opération avec un second fil de platine glissé dans le deuxième tube.

On dispose alors de deux conducteurs isolés, que l'on met en

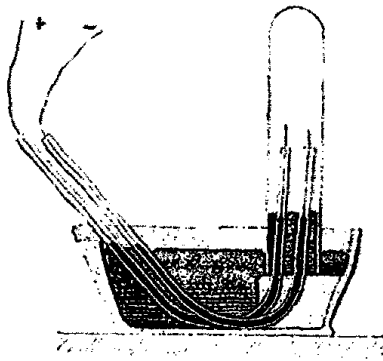
Fig. 31.



communication avec les deux pôles d'un appareil Ruhmkorff, ou de tout autre générateur d'électricité à haute tension. L'étincelle jaillit entre les deux pointes situées à l'intérieur de l'éprouvette, pointes dont on peut régler à volonté et faire varier la distance et la position relative.

La *fig. 33* montre les tubes en place et l'expérience prête.

Fig. 33.



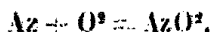
Action de l'étincelle électrique sur les gaz.

3. Mélangeons donc l'azote et l'oxygène secs, ou plus simplement opérons sur l'air atmosphérique et faisons traverser ces gaz par une suite d'étincelles électriques. Au bout de quelques minutes l'éprouvette est remplie de vapeur nitreuse : mais il faudrait plusieurs heures pour arriver à la limite de la réaction. Celle-ci n'est d'ail-

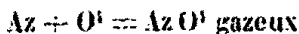
leurs jamais complète, l'étincelle décomposant en sens inverse l'acide hypoazotique (*voir* p. 299).

4. Si l'on opère en présence d'une solution de potasse, les gaz acides sont absorbés à mesure, et l'on obtient finalement de l'azotate de potasse. C'est la célèbre expérience de Cavendish (1785).

5. La combinaison de l'azote avec l'oxygène exige l'intervention d'une énergie étrangère, représentée par  $-21^{\text{cal}},6$  lors de l'union de l'azote avec l'oxygène, formant du bioxyde d'azote



Ce dernier composé s'unit ensuite avec un excès d'oxygène, pour constituer l'acide hypoazotique. La formation définitive



répond seulement à une absorption de  $-3^{\text{cal}},6$  à la température ordinaire; quantité qui s'élève à  $-7^{\text{cal}}$  environ vers  $200^{\circ}$ .

6. C'est précisément en vertu de réactions analogues, développées dans l'atmosphère sur le trajet de la foudre et des éclairs, que se forment les acides azotiques et azoteux. Ces acides se retrouvent dans les pluies d'orages, en partie à l'état libre, en partie à l'état d'azotate d'ammoniaque, ou d'azotates alcalins: ceux-ci dérivent des poussières de l'air. Par exemple, M. Filhol, à Toulouse, a obtenu par mètre cube d'eau de pluie:  $1^{\text{gr}},09$  d'acide azotique. D'après les analyses de M. Barral, 1 hectare de terrain à Paris aurait reçu, en novembre 1852, par l'intermédiaire des eaux météoriques,  $659^{\text{gr}}$  d'azote sous forme d'acide azotique. Ces doses sont considérables: cependant l'analyse des plantes cultivées a montré qu'elles ne suffisent pas pour réparer les déperditions de l'azote enlevé au sol par la végétation.

#### QUATRIÈME SECTION. — *Actions de la décharge silencieuse ou effluve, à haute tension.*

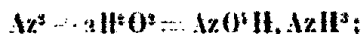
1. La combinaison de l'azote et de l'oxygène, avec formation de composés nitreux, ne se produit pas seulement par l'action de l'étincelle électrique, mais aussi par l'action de la décharge silencieuse, toutes les fois que les tensions électriques sont très considérables (*voir* les appareils, p. 333 et 338).

2. C'est là encore une condition qui se retrouve dans l'atmosphère. En effet, pendant l'intervalle de temps qui précède l'instant où les décharges orageuses proprement dites sillonnent une certaine ligne

dans l'atmosphère, des surfaces extrêmement étendues s'électrisent peu à peu par influence; puis elles se déchargent brusquement, au moment des explosions (choc en retour). Sur ces surfaces électrisées s'exercent certaines réactions chimiques, analogues à celles que développe l'effluve à haute tension et à potentiel brusquement variable. Ce sont là d'ailleurs des effets accidentels, locaux et momentanés; aussi bien que ceux de la foudre proprement dite. Ils doivent se produire spécialement dans les montagnes et les pics isolés.

3. L'influence électrique détermine ainsi la formation des acides hypoazotique et azotique, et même celle de l'acide perazotique ⁽¹⁾, composé instable, qui se produit par la réaction de l'effluve à haute tension sur un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène.

4. *Azote et eau.* — Ce n'est pas tout: sous l'influence des fortes tensions électriques, l'azote libre et l'eau se combinent pour former l'azotite d'ammoniaque, d'après mes expériences ⁽²⁾,



l'énergie nécessaire à cette réaction ( $\approx 73^{\text{cal}}$ , 2) étant fournie par l'électricité.

5. Les effets que je viens de décrire se produisent sous l'influence des décharges extérieures de l'appareil Ruhmkorff; le potentiel des corps électrisés passant ainsi, pendant un intervalle de temps très court, par toutes les grandeurs, depuis zéro jusqu'à une limite s'élevant à plusieurs milliers de Volta.

6. Les mêmes effets ont pareillement lieu: chaque pôle étant chargé alternativement d'électricité positive et négative: comme avec l'appareil Ruhmkorff; ou bien chaque pôle étant chargé constamment avec la même électricité: ce que l'on peut obtenir avec la machine de Holtz.

7. Mais ces réactions s'atténuent de plus en plus, si le potentiel baisse, et elles finissent par cesser complètement, lorsqu'il tombe au-dessous d'une certaine limite, limite relativement fort élevée, c'est-à-dire s'élevant à plusieurs centaines de volts. Au-dessous de cette dernière limite, l'azote et l'oxygène cessent de se combiner, bien qu'il se forme encore de l'ozone.

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXII, p. 132. J'avais aperçu la formation de cette dernière combinaison: mais elle a été démontrée d'une façon plus complète et étudiée surtout par MM. Chappuis et Hautefeuille.

⁽²⁾ Même Recueil, 5^e série, t. XII, p. 113.

8. Observons que ce potentiel limite est fort supérieur aux tensions ordinaires que l'électricité atmosphérique peut affecter, en dehors des temps d'orage. La formation directe des composés oxygénés de l'azote dans la nature est donc limitée aux conditions de très grande tension électrique et d'influence orageuse.

9. Examinons sous le même point de vue la *combinaison de l'azote avec l'hydrogène*, c'est-à-dire la formation de l'ammoniaque, par l'action de l'électricité.

Soit d'abord l'action de l'étincelle. On sait que l'ammoniaque est décomposée par une série d'étincelles en ses éléments, le volume du gaz étant sensiblement doublé au bout d'un temps assez court. Cependant il reste une trace d'ammoniaque, trace non appréciable aux mesures, quoique susceptible d'être manifestée, en opérant comme il va être dit tout à l'heure.

En effet, l'azote et l'hydrogène éprouvent réciproquement un commencement de combinaison, par l'action d'une série d'étincelles électriques. Toutefois, la proportion d'ammoniaque formée est si faible qu'elle ne se traduit pas par un changement de volume. Mais il suffit d'introduire dans les gaz une bulle de gaz chlorhydrique pour voir se produire d'abondantes fumées (¹). Cette réaction est tellement sensible qu'elle accuse jusqu'à un millième de milligramme d'ammoniaque dans un faible volume de gaz, comme je m'en suis assuré.

Pour accumuler les effets de cette réaction, il suffit d'opérer en présence de l'acide sulfurique étendu, de façon à absorber à mesure l'ammoniaque. Il est alors facile d'en recueillir une dose considérable, au bout d'un temps suffisant. Je n'ai pu retrouver l'inventeur de cette expérience; mais elle figure déjà comme classique dans la première édition du *Traité de Chimie* de M. Regnault, imprimée en 1846; et elle remonte à une époque plus ancienne.

10. L'action de l'effluve électrique est bien plus efficace que celle de l'étincelle pour déterminer l'union de l'azote avec l'hydrogène. L'effluve jouit d'ailleurs également de la double propriété de décomposer l'ammoniaque en ses éléments, et de combiner l'azote et l'hydrogène élémentaires.

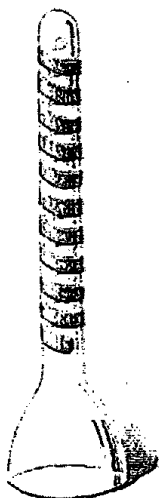
Ces deux gaz étant mêlés suivant le rapport de 3 volumes d'hy-

---

(¹) Pour que l'expérience soit valable, il est nécessaire d'opérer avec des gaz rigoureusement desséchés avant l'expérience, et sur du mercure sec; la moindre trace de vapeur d'eau étant manifestée de la même manière par le gaz chlorhydrique.

drogène pour 1 volume d'azote, si l'on fait agir l'effluve sur leur mélange, on trouve au bout de quelques heures jusqu'à 3 centièmes de ce mélange transformé en ammoniaque. Celle-ci peut être alors dosée en volume et manifestée par toutes ses réactions.

Fig. 34.



Tube éprouvette à effluve.

II. L'appareil que j'emploie le plus communément pour faire agir l'effluve sur les gaz est formé de deux tubes de verre distincts :

1° Un tube bouché très mince, élargi à sa partie inférieure et formant éprouvette, disposé de façon à permettre l'introduction, l'extraction et la mesure rigoureuse des gaz sur la cuve à mercure; le tout aussi nettement et facilement qu'avec des éprouvettes à gaz ordinaires.

Ce tube est entouré d'un mince ruban de platine, disposé en spirale sur sa surface extérieure (*fig. 34*); ledit ruban est fixé avec de la gomme. Toute la surface de verre en contact avec l'atmosphère est soigneusement enduite de gomme laque, afin de la rendre plus isolante.

2° Un tube en V (*fig. 35*), d'un diamètre à peine moindre que celui du tube éprouvette, disposé de façon à pouvoir y être introduit presque à frottement. Ce tube est fermé à l'une de ses extrémités (*fig. 35*); on le remplit d'acide sulfurique étendu.

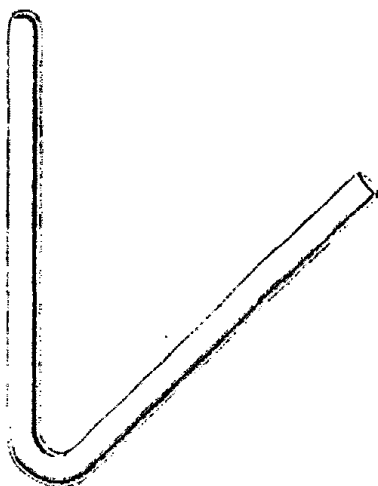
Le tube-éprouvette étant posé sur une grande cuve à mercure, on y introduit les gaz sur lesquels on veut opérer, après les avoir mesu-

rés dans une éprouvette graduée, avec les précautions ordinaires. Le volume en est réglé d'après la capacité du tube-éprouvette, diminuée de celle de la portion verticale du tube en V. Il faut aussi, s'il y a lieu, tenir compte de l'augmentation de volume produite par la décomposition.

On fait alors passer dans l'intérieur du tube-éprouvette la partie bouchée du tube en V, préalablement remplie d'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Puis, tenant de la main gauche le tube-éprouvette, on introduit avec la main droite, sous le mercure, une petite cuvette en porcelaine, pareille à celles que l'on a coutume d'employer pour les dosages d'azote en Chimie organique; on la fait passer sous le tube-éprouvette, tenu verticalement; puis on enlève le tout, de façon à isoler le tube-éprouvette disposé sur la cuvette, conformément à la *fig. 36*.

Fig. 35.



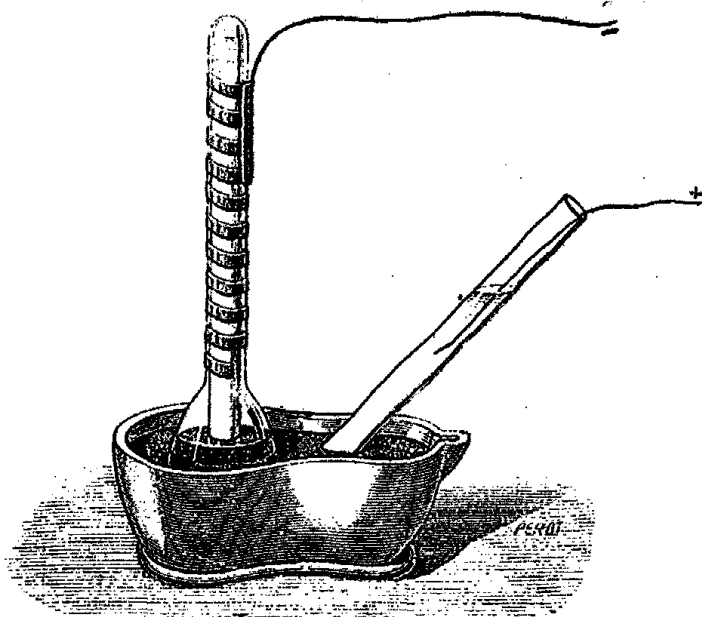
On l'y maintient à l'aide de la mâchoire en bois d'un support de Gay-Lussac, que l'on n'a pas représenté pour simplifier.

Ce support maintient en même temps, appliquée contre le ruban de platine de la *fig. 36*, une lame mince de platine, fixée à l'extrémité d'un fil métallique qui communique avec l'un des pôles d'une très grosse bobine Ruhmkorff; tandis que l'autre pôle est fixé à un deuxième fil, qui s'enfonce dans l'eau acidulée du tube en V.

12. La combinaison de l'azote avec l'hydrogène, de même que celle de l'oxygène et de l'azote, cesse au-dessous d'un certain potentiel

de l'appareil électrique qui détermine la production de l'effluve. Elle n'a plus lieu du tout aux faibles tensions.

Fig. 36.



Action de l'effluve sur le mercure.

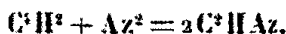
13. La combinaison de l'azote libre avec les composés hydrocarbonés offre une grande importance. Elle était tout à fait ignorée avant mes expériences. Circonstance remarquable, cette combinaison a lieu également, soit avec les grandes tensions électriques, soit avec les tensions même les plus faibles, contrairement à ce qui arrive pour l'oxygène et pour l'hydrogène. Les produits changent d'ailleurs, suivant la grandeur des tensions électriques.

14. *Acide cyanhydrique.* — En faisant agir directement l'arc voltaïque ou l'étincelle électrique sur les gaz, j'ai observé que l'acétylène et l'azote se combinent directement, à volumes gazeux égaux, en formant de l'acide cyanhydrique. La même réaction a lieu avec tout gaz ou vapeur hydrocarboné, susceptible de former de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle. Cette formation d'acide cyanhydrique constitue même le caractère positif le plus net de l'azote et le plus facile à manifester.

En effet, si, dans un mélange formé par les deux gaz purs, on fait passer une série de fortes étincelles, les gaz prennent presque aus-

sitôt l'odeur caractéristique de l'acide cyanhydrique. Au bout d'un quart d'heure de réaction, et même moins, si les étincelles sont longues et fortes, la réaction est déjà fort avancée. Il suffit alors d'agiter le gaz avec de la potasse, pour changer l'acide en cyanure alcalin et pour manifester les réactions qui le caractérisent (bleu de Prusse, etc.).

Dans les circonstances que je viens de décrire, la formation de l'acide cyanhydrique est accompagnée de celle du charbon et de l'hydrogène, engendrés en vertu d'une décomposition distincte, mais simultanée, de l'acétylène. Mais cette complication peut être évitée aisément, en ajoutant à l'avance au mélange un volume d'hydrogène convenable : par exemple, 10 fois le volume de l'acétylène. On n'observe plus alors aucun dépôt de charbon et la réaction répond absolument à l'équation suivante :



La présence de l'acide cyanhydrique formé ne s'accomplit cependant pas jusqu'au bout, dans les conditions qui viennent d'être décrites, et la réaction s'arrête à une certaine limite, parce que l'acide cyanhydrique est décomposé par l'étincelle en sens inverse, je veux dire en azote et acétylène. Mais, si l'on enlève à mesure l'acide cyanhydrique avec la potasse, en prenant soin de dessécher chaque fois les gaz, avant de renouveler l'action de l'étincelle, on peut transformer complètement en acide cyanhydrique un volume donné d'azote, ainsi que je l'ai expressément vérifié.

L'acide cyanhydrique se forme seulement par l'action de l'étincelle ou de l'arc, mais non de la décharge silencieuse.

15. *Azote et composés organiques.* — Cependant l'azote est également absorbé par les matières organiques, lorsqu'on opère avec l'effluve, au moyen d'une forte bobine de Ruhmkorff et de l'éprouvette décrite à la page 333. Il est facile de constater, dès la température ordinaire, l'absorption d'un volume mesurable d'azote, soit par les carbures d'hydrogène (benzine, essence de térébenthine, etc.), soit par les matières ternaires, telles que l'éther, la dextrine humide ou le papier.

16. *Azote et carbures d'hydrogène.* — L'expérience est très nette avec la benzine, composé exempt d'oxygène : 1^{re} de benzine absorbe en quelques heures  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{5}$  centimètres cubes d'azote, la majeure partie demeurant inaltérée. La réaction s'opère principalement entre la benzine électrisée, en vapeur ou sous forme de couches



liquides très minces, et le gaz azote. Elle donne lieu à un composé polymérique et condensé, sorte de résine solide, qui se rassemble à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. Mais l'ammoniaque libre ne préexiste ou ne se forme par l'effluve, ni à l'état dissous dans l'excès de benzine, ni dans les gaz. Ces derniers renferment d'ailleurs un peu d'acétylène, lequel apparaît constamment dans la réaction de l'effluve sur les carbures d'hydrogène.

L'essence de térébenthine a donné lieu aussi à une absorption d'azote, plus lente à la vérité dans les mêmes conditions. Il s'est également produit un corps résineux condensé, dont la décomposition pyrogénée dégage de l'ammoniaque.

La vapeur d'éther absorbe aussi l'azote.

Le formène se comporte de même. Il fournit à la fois (en petite quantité) un produit azoté solide très condensé, qui dégage de l'ammoniaque par la chaleur, et de l'ammoniaque libre, qui demeure mêlée avec les gaz non condensés.

Avec l'acétylène, le produit principal est une substance polymérique, découverte par M. Thenard. L'azote et l'acétylène d'ailleurs ne forment pas d'acide cyanhydrique sous l'influence de l'effluve : résultat qui contraste avec l'abondante formation de ce composé sous l'influence de l'étincelle. Cependant le produit condensé qui dérive de l'acétylène modifié en présence de l'azote, lorsqu'on le détruit ensuite par la chaleur, dégage, vers la fin, quelques traces d'ammoniaque.

17. *Azote et hydrates de carbone.* — Voici diverses expériences relatives à l'absorption de l'azote par l'action de l'effluve à haute tension, expériences propres à démontrer que cette absorption a réellement lieu lorsqu'on opère avec les principes constitutifs des tissus végétaux, et cela, soit avec l'azote pur, soit en présence de l'oxygène, c'est-à-dire en mettant en œuvre l'air atmosphérique.

Le papier blanc à filtre (cellulose ou principe ligneux), légèrement humecté et soumis à l'influence de l'effluve, en présence de l'azote pur, en absorbe, dans l'espace de huit à dix heures, une dose très notable. Il suffit de chauffer ensuite fortement le papier avec de la chaux sodée, pour en dégager une grande quantité d'ammoniaque. Le papier primitif n'en fournissait pas d'une manière sensible, dans les mêmes conditions. L'ammoniaque ne se produit d'ailleurs que vers le rouge sombre, par la destruction d'un composé azoté, particulier et fixe, comme avec les hydrocarbures.

18. La présence de l'oxygène n'empêche pas, je le répète, cette absorption d'azote. Je citerai à cet égard l'expérience que voici : Les tubes de verre, au travers desquels s'exerce l'influence électrique, ayant été enduits d'une couche mince d'une solution sirupeuse de dextrine (quelques décigrammes en tout), j'y ai introduit, sur le mercure, un certain volume d'air atmosphérique.

Après avoir fait agir l'effluve pendant huit heures environ, j'ai constaté une absorption de 2,9 centièmes d'azote et de 7,0 d'oxygène, sur 100 volumes d'air primitif. On voit que l'absorption de l'oxygène n'était pas totale dans ces conditions. Comme contrôle, j'ai repris la matière organique demeurée à la surface des tubes, et je l'ai chauffée avec de la chaux sodée ; elle a dégagé en grande abondance, et seulement vers le rouge sombre, de l'ammoniaque : ce qui complète la démonstration. Je n'ai pas trouvé d'ailleurs qu'il se formât ni ammoniaque libre, ni acides azotique ou azoteux en proportion appréciable, du moins dans ces conditions.

19. Le phénomène principal est donc la production d'un composé azoté complexe, par l'union directe de l'azote libre avec l'hydrate de carbone mis en expérience ; réaction tout à fait assimilable à celles qui doivent se produire dans la nature, au contact des matières végétales et de l'air atmosphérique électrisé.

20. L'absorption de l'azote par les composés organiques s'opère également *sous l'influence des deux électricités*.

Elle a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus faibles qu'avec les tensions les plus fortes, mais dans un temps d'autant plus long que la tension électrique est moindre. Elle est très marquée, même avec ces faibles tensions qui ne fournissent plus les oxydes de l'azote.

Cette absorption a été vérifiée, soit en isolant les armatures d'argent ou de platine (1) maintenues en contact avec le papier et les gaz ; soit en isolant le papier lui-même de tout contact métallique entre deux surfaces de verre (*fig. 38*).

En même temps que les composés azotés fixes dont j'ai déjà parlé

(1) Les armatures métalliques avaient été chauffées au rouge, à l'air libre, avant chaque expérience, afin de détruire toute trace de matière organique à leur surface. Il faut avoir soin de ne pas les toucher avec les doigts.

Le papier Berzélius et la dextrine employés ne contenaient pas plus de un dix-millième d'azote, d'après un dosage spécial : proportion insensible quand on opère sur quelques centigrammes de papier. Cette vérification doit être faite chaque fois sur des bandelettes prises dans la même feuille de papier et d'une manière alternative, le papier renfermant parfois et accidentellement des matières azotées.

et dans les conditions où j'opérais, il ne s'est formé *ni trace d'ammoniaque, ni trace d'acide azotique ou azoteux, ni trace d'acide cyanhydrique.*

21. En agissant dans des conditions comparatives et avec de très faibles tensions, on a trouvé que la fixation de l'azote était surtout abondante avec le papier, moindre avec l'éther, et bien moindre encore avec la benzine : diversité qui répond à la stabilité inégale de ces principes et à la nature différente des principes azotés qui en dérivent. Avec le papier notamment, il se produit à la fois des composés azotés insolubles, très peu colorés, qui restent fixés sur la fibre ligneuse, et des corps azotés solubles dans l'eau et presque incolores, qui se condensent sur la lame de platine : ces derniers renferment de telles doses d'azote, qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuisant le tournesol, par la seule action de la chaleur, même sans aucune addition de chaux sodée.

22. Les expériences que je viens de décrire définissent les conditions générales des réactions chimiques produites par l'effluve; mais elles ne décident pas d'une manière nette les effets de la tension électrique, dégagée de toute complication. En effet, dans les expériences faites avec le concours de l'appareil de Ruhmkorff ou de la machine de Holtz, la tension change continuellement pendant l'intervalle des étincelles extérieures, et cela entre des limites qui varient de plusieurs milliers de volts.

Quelle est l'influence de ces variations incessantes et des alternatives brusques qui les accompagnent? Les réactions chimiques sont-elles déterminées par le fait même de ces alternatives et des chocs et vibrations moléculaires qui en résultent?

Ou bien les réactions chimiques peuvent-elles être produites par une simple différence de potentiel, par une simple orientation des molécules gazeuses, sans qu'il y ait, ni courant voltaïque proprement dit, comme avec une pile fermée; ni élévation de température, comme avec l'étincelle; ni variations brusques et incessantes de tension, comme avec l'effluve développée sous l'influence des machines de Holtz ou de Ruhmkorff? Les essais suivants ont eu pour objet de répondre à ces questions.

#### CINQUIÈME SECTION. — *Action de l'électricité à très faible tension.*

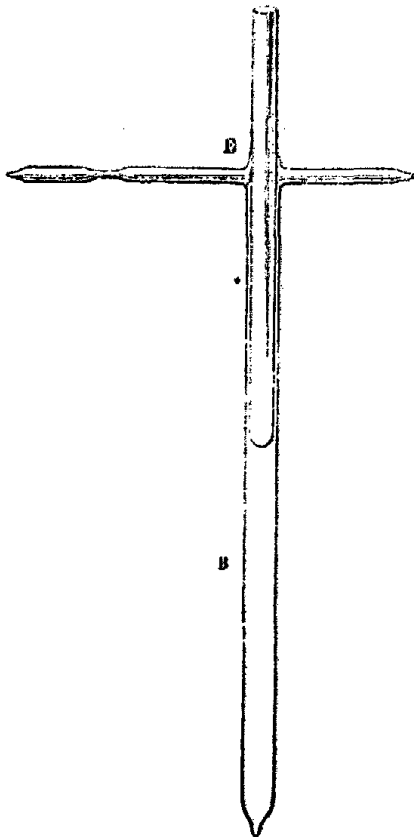
1. Ces nouveaux essais ont été exécutés avec une pile, *sans fermer le circuit*, et dans des conditions telles que tout se réduit à l'éta-

blissement d'une différence constante de potentiel entre les deux armatures : cette différence était mesurée par la force électromotrice de cinq éléments Leclanché (force équivalente à celle de sept Daniell environ) dans la plupart des essais que je vais décrire. Chacun des essais a duré huit à neuf mois consécutifs.

2. J'ai dû renoncer à l'emploi des armatures métalliques, à cause des réactions spéciales qu'elles déterminent, et je me suis astreint à placer les gaz dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes de verre concentriques, soudés l'un à l'autre par leur partie supérieure.

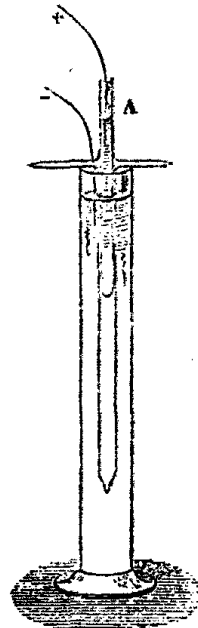
Voici le dessin de cet appareil.

Fig. 37.



Appareil ouvert.

Fig. 38.



Appareil disposé pour l'expérience.

Le tube intérieur est ouvert et rempli d'acide sulfurique étendu ; le tube extérieur est fermé à la lampe et plongé dans une éprouvette contenant le même acide. Les gaz et autres corps sont introduits à

l'avance dans l'espace annulaire, à l'aide de tubulures que l'on referme ensuite à la lampe (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 463).

Le pôle positif de la pile est mis en communication avec le liquide acide du tube intérieur, qui joue le rôle d'armature; et le pôle négatif avec le liquide acide de l'éprouvette, qui joue le rôle d'une seconde armature, séparée de la première par un diélectrique formé de deux épaisseurs de verre et de la couche gazeuse interposée. Celle-ci est ainsi enfermée dans un espace complètement clos par des soudures de verre et sans aucun contact métallique.

3. Voici les résultats observés dans ces conditions.

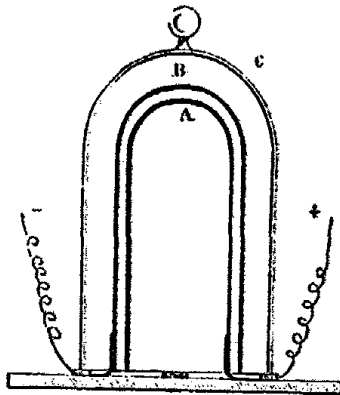
J'ai constaté d'abord la formation de l'ozone, sur laquelle je n'ai pas à m'étendre ici.

Puis j'ai vérifié l'absorption de l'azote libre par le papier, et par la dextrine et la formation de composés azotés particuliers, précisément comme dans les essais de la page 337.

4. Quelques-unes de mes expériences ont été faites dans des conditions quantitatives, de façon à mesurer les poids d'azote absorbés dans un temps donné.

A cette fin, j'ai posé sur la moitié de la surface *extérieure* d'un grand cylindre de verre mince, A, terminé par une calotte sphérique,

Fig. 39.



Fixation lente de l'azote.

une feuille de papier Berzélius, pesée à l'avance et humectée avec de l'eau pure. L'autre moitié de la même surface extérieure a été enduite avec une solution sirupeuse, titrée et pesée, de dextrine, dans des conditions qui permettaient de connaître exactement le

poids de la dextrine sèche employée. La surface *intérieure* du cylindre avait été recouverte à l'avance avec une feuille d'étain (armature interne).

Ce cylindre a été posé sur une plaque de verre; puis on l'a recouvert avec un cylindre de verre mince, B, concentrique, aussi rapproché que possible, enfin dont la surface *intérieure* était libre et la surface *extérieure* revêtue avec une feuille d'étain (armature externe).

Le système des deux cylindres a été recouvert d'une cloche, C, pour éviter la poussière, et posé sur une plaque de verre, aménagée de façon à empêcher toute pénétration de l'air extérieur.

L'armature interne a été mise en communication avec le pôle positif d'une pile formée de cinq éléments Leclanché, disposés en tension; l'armature externe, avec le pôle négatif de la même pile. De cette façon il existait une différence de potentiel constante entre les deux armatures d'étain, séparées par les deux épaisseurs de verre, par la lame d'air interposée, enfin par le papier ou la dextrine appliquée sur l'un des cylindres.

Avant l'expérience, j'ai dosé l'azote dans le papier et dans la dextrine (en opérant sur 25^r de matière sèche); ce qui a fourni, sur 1000 parties :

Papier.....	0,10
Dextrine.....	0,12

Au bout d'un mois (novembre), ayant opéré d'abord avec un seul élément Leclanché, j'ai trouvé :

Papier.....	0,10
Dextrine.....	0,17

Il s'était développé des moisissures.

La variation étant nulle pour le papier, très faible pour la dextrine, j'ai poursuivi l'expérience avec cinq éléments Leclanché, pendant sept mois, la température extérieure s'étant élevée peu à peu jusqu'à atteindre par moments 30°.

On a encore observé des moisissures.

Au bout de ce temps, j'ai trouvé en azote, sur 1000 parties :

Papier.....	0,45
Dextrine.....	1,92

L'intervalle des deux cylindres était d'environ 3^{mm} à 4^{mm}.

Un autre essai, poursuivi simultanément, avec un intervalle à peu près triple entre deux autres cylindres concentriques, semblables

aux précédents, a fourni en azote, sur 1000 parties :

Papier .....	0,30
Dextrine .....	1,14

Toutes ces analyses concourent à établir qu'il y a fixation d'azote sur le papier et sur la dextrine, c'est-à-dire sur les principes immédiats non azotés des végétaux, sous l'influence de tensions électriques excessivement faibles.

Les effets, je le répète, ici sont provoqués par la différence de potentiel existant entre les deux pôles d'une pile formée par cinq éléments Leclanché : différence tout à fait comparable à celle de l'électricité atmosphérique, agissant à de petites distances du sol.

5. L'influence des moisissures, observées dans le cours des expériences, ne saurait être invoquée; car M. Boussingault a prouvé, par des analyses très précises (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXI, p. 363), que ces végétaux ne possèdent pas la propriété de fixer l'azote atmosphérique.

6. La lumière ne jouait aucun rôle dans les essais précédents, où la fixation de l'azote s'effectuait au sein d'une obscurité absolue. D'autres essais, exécutés dans des espaces transparents, ont montré d'ailleurs que la lumière n'entrave point la fixation électrique de l'azote.

7. Les réactions que je viens de décrire sont déterminées par des tensions électriques très faibles et d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celles de l'électricité atmosphérique; ainsi qu'il résulte des mesures publiées par M. Thomson, par M. Mascart et par divers autres expérimentateurs.

8. Pour compléter la démonstration, j'ai cru utile de mettre en œuvre l'électricité atmosphérique elle-même. A cet effet, j'ai opéré au moyen de la différence de potentiel existant entre le sol et une couche d'air située à 2^m au-dessus, dans le jardin de l'Observatoire de Montsouris.

Voici les résultats que j'ai obtenus, pendant des expériences qui ont duré du 29 juillet au 5 octobre 1876, c'est-à-dire un peu plus de deux mois; la tension électrique moyenne ayant été celle de 3½ éléments Daniell environ, et ayant oscillé en valeur absolue depuis + 60 Daniell jusqu'à — 180 Daniell environ, dans mes appareils.

Dans tous les tubes sans exception, qu'ils contiennent de l'azote pur ou de l'air ordinaire, qu'ils fussent clos hermétiquement ou en

libre communication avec l'atmosphère, l'azote s'est fixé sur la matière organique (papier ou dextrine), en formant un composé amidé, que la chaux sodée décompose vers 300° à 400°, avec régénération d'ammoniaque.

Est-il besoin de dire que les mêmes matières, laissées librement en contact avec l'atmosphère d'une salle isolée de mon laboratoire, n'ont pas donné le moindre signe de la fixation de l'azote?

La dose d'azote ainsi fixée sous l'influence de l'électricité atmosphérique est d'ailleurs très faible dans chaque tube; ce qui s'explique à la fois par la petitesse du poids de la matière organique (quelques centigrammes), par la lenteur des réactions, enfin par le peu d'étendue des surfaces influencées (¹).

Cependant, comme le nombre des tubes susceptibles d'être disposés dans le même circuit pourrait assurément être très multiplié, sans restreindre les effets électriques, non plus que les effets chimiques qui en dérivent, on voit que la quantité d'azote susceptible d'être fixée sur une surface recouverte de matières organiques, au bout d'un temps convenable, est susceptible d'être rendue considérable, sans faire intervenir une source de fixation autre que la différence naturelle de potentiel entre le sol et les couches d'air situées 2^m plus haut.

On se trouve ainsi dans des conditions analogues à celles de la végétation, agrandies dans le rapport qui existe entre la distance du tube d'écoulement de l'appareil Thomson au sol et la distance des deux armatures de mes tubes.

9. Deux de mes essais permettent même de pousser plus loin la démonstration. En effet, le papier humide contenu dans deux tubes (azote avec armature d'argent dans le tube intérieur, air avec armature de platine dans l'espace annulaire) s'est trouvé recouvert de taches verdâtres, formées par des algues microscopiques, à filaments fins, entrelacés et recouverts de fructifications. Elles tiraient sans doute leur origine de quelques germes, introduits accidentellement avant la clôture des tubes. Or, dans ces deux tubes, il y a eu une fixation d'azote notablement plus forte que

---

(¹) Je n'ai trouvé aucune trace d'acide azotique, soit dans l'eau qui avait été en contact avec les matières organiques, soit dans des tubes spéciaux, renfermant uniquement de l'air et de l'eau et soumis simultanément à l'influence de l'électricité atmosphérique.

L'effluve, dans ces conditions de faible tension, ne paraît donc pas déterminer l'union de l'azote avec l'oxygène, pour former l'acide azotique.



dans les tubes privés de végétaux. Dans le tube à azote surtout, les gaz avaient pris une odeur aigrelette et légèrement fétide, analogue à celle de certaines fermentations, et la fixation d'azote était beaucoup plus grande que dans aucun des autres.

10. Il résulte de ces faits que la fixation de l'azote dans la nature, fixation indispensable pour la formation des azotates, aussi bien que pour le développement des végétaux, peut avoir lieu d'une manière directe et dans des conditions atmosphériques normales; sans être corrélatrice d'une manière nécessaire, ni de la formation de l'ozone, ni de la production préalable de l'ammoniaque ou des composés nitreux; cette dernière production n'ayant lieu qu'avec le concours de tensions orageuses et exceptionnelles.

On sait cependant qu'en opérant dans un espace clos, M. Bous-singault, dont on connaît toute l'habileté, n'a pas réussi à constater l'absorption de l'azote libre. Mais l'électricité atmosphérique à faible tension n'agissait pas dans ces essais *in vitro*, où le potentiel est le même sur tous les points intérieurs de l'appareil, et son intervention me semble de nature à modifier les conclusions du savant auteur.

11. L'ensemble de mes expériences met en évidence l'influence d'une nouvelle cause naturelle, influence des plus considérables sur la végétation. Jusqu'à ce jour, lorsqu'on s'est préoccupé de l'électricité atmosphérique en Agriculture, ce n'a guère été que pour s'attacher à ses manifestations lumineuses et violentes, telles que la foudre et les éclairs. L'action même dans la nature de ces grandes tensions qui déterminent la formation des composés nitreux par influence n'avait, je crois, guère été mise en question avant mes propres essais (p. 319). Dans toute hypothèse, on avait envisagé uniquement la formation des acides azotique, azoteux et de l'azotate d'ammoniaque. Il n'y a pas eu jusqu'à présent, je le répète et j'y insiste, d'autre doctrine relative à l'influence de l'électricité atmosphérique, en tant que propre à devenir l'origine éloignée et indirecte de la fixation de l'azote sur les végétaux. Avant les expériences qui viennent d'être décrites, on n'avait aucune idée des réactions directes qui peuvent s'exercer entre les végétaux et l'azote atmosphérique, sous l'influence des faibles tensions électriques.

La mise en activité de l'azote sous ces faibles tensions offre au contraire un grand intérêt et ce sont elles qui paraissent les plus efficaces, la petitesse des effets étant compensée par leur durée

et par l'immensité des surfaces influencées. Il s'agit d'une action toute nouvelle, absolument ignorée jusqu'alors, laquelle fonctionne incessamment sous le ciel le plus serein, pour déterminer une fixation *directe* de l'azote sur les principes des tissus végétaux. Dans l'étude des causes naturelles capables d'agir sur la fertilité du sol et sur la végétation, causes que l'on cherche à définir par les observations météorologiques, il conviendra désormais, non seulement de tenir compte des actions lumineuses ou calorifiques, mais aussi de faire intervenir l'état électrique de l'atmosphère.

12. Précisons davantage le caractère de ces réactions dans la nature. Envisagées en un lieu donné et sur une petite surface, elles ne sauraient être, certes, que très limitées. Autrement les matières humiques du sol devraient s'enrichir rapidement en azote ; tandis que la régénération des matières azotées naturelles, épuisées par la culture, est, au contraire, comme on le sait, excessivement lente.

Mais cette régénération est incontestable, car on ne peut expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne (*Annales agronomiques*, t. I, p. 549 et 550; 1875).

Je rappellerai, en outre, que MM. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion : que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sol, dans les engrais, même en y ajoutant l'azote fourni par l'atmosphère sous les formes connues d'azotates et de sels ammoniacaux : résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine d'autre part à l'état libre, pendant les transformations naturelles des produits végétaux. On observe donc seulement la différence entre ces deux effets, c'est-à-dire que la fixation réelle de l'azote est beaucoup plus considérable que la fixation apparente. Dans la plupart des cas, elle doit être masquée par les causes de déperdition.

Les auteurs précités ont conclu de leurs observations qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote, capable d'expliquer l'origine de la masse considérable d'azote combiné, qui se rencontre actuellement à la surface du globe. Mais cette source était demeurée jusqu'à présent inconnue. Or, c'est précisément cette source inconnue d'azote qui me paraît établie dans mes expériences sur les réactions chimiques provoquées par l'électricité à faible tension, et spécialement par l'électricité atmosphérique.

13. Pour compléter cet exposé, comparons encore les données quantitatives de mes expériences avec la richesse en azote des tissus et des organes végétaux qui se renouvellent chaque année.

Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote; la paille de froment, 3 millièmes à peu près.

Or l'azote fixé sur la dextrine, dans mes essais, au bout de huit mois, s'élevait à 2 millièmes environ (p. 340); c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés, que la végétation produit dans le même espace de temps, avec le concours des influences exercées par les tensions électriques naturelles, tensions comparables, je le répète, à celles de mes expériences.

14. En résumé, cette nouvelle cause de fixation de l'azote atmosphérique dans la nature est de la plus haute importance. Elle engendre des produits azotés condensés, de l'ordre des principes humiques, si répandus à la surface du globe. Quelque limités que les effets en soient à chaque instant et sur chaque point de la superficie terrestre, ils peuvent cependant devenir très considérables, en raison de l'étendue et de la continuité d'une réaction universellement et perpétuellement agissante.

#### § 5. — Histoire de l'extraction du salpêtre en France avant le XIX^e siècle.

1. Jusqu'ici les azotates n'ont pas été fabriqués régulièrement dans l'industrie, soit à l'aide de leurs éléments, soit à l'aide de composés plus simples : ils sont retirés en nature du sein de la terre. Avant le XIX^e siècle, chaque État s'efforçait de produire lui-même les quantités de salpêtre nécessaires à la guerre. Depuis lors, le commerce a commencé à faire venir cette substance, d'abord des Indes orientales, déjà exploitées au siècle dernier; puis il a tiré l'azotate de soude de la région déserte qui s'étend le long des Andes, entre le Pérou et le Chili : c'est aujourd'hui la principale source de cette précieuse substance, et il en sera sans doute ainsi tant que les couches naturelles ne seront point épuisées. Alors peut-être faudra-t-il revenir aux anciens procédés, presque entièrement abandonnés aujourd'hui; à moins que la Science ne découvre quelque méthode inattendue pour préparer de toutes pièces l'azotate de potasse.

2. Quoi qu'il en soit, la crainte de voir s'épuiser à la longue les

provisions de poudre dans Paris assiégé conduisit le Gouvernement de la Défense nationale, dès la fin de septembre 1870, à consulter le Comité scientifique de défense sur les méthodes les plus convenables pour extraire du sol parisien les azotates qu'il renferme. La réponse, faite immédiatement par la Commission, est contenue dans un Rapport publié dans la 2^e édition du présent Ouvrage (p. 32); Rapport qu'il n'a pas paru utile de reproduire aujourd'hui, à une époque aussi éloignée des circonstances qui avaient rendu ce travail opportun. Il n'en est pas de même de l'histoire générale de la question. En effet, au mois d'octobre 1870, la Société chimique de Paris ayant désiré connaître quelques détails historiques à ce propos, je les ai exposés devant elle et je demande la permission de les donner ici, tout en réclamant l'indulgence du lecteur pour les résultats incomplets d'une enquête aussi rapidement faite. Les matériaux que j'ai consultés sont d'abord et surtout les collections des Archives nationales, mises à ma disposition par M. A. Maury, directeur; puis le tome XI des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, contenant le Recueil des Mémoires sur la formation et la fabrication du salpêtre (1786): *l'Art du Salpêtrier*, par MM. Bottée et Riffault (1813); le *Traité d'Artillerie*, par Piobert, 3^e édition (1852), et les divers Mémoires et Notices sur ce sujet, qui sont contenus soit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, soit dans les *Traités de Chimie* de Berzélius, Thenard, Regnault, Gmelin, etc.

3. Le mot *natron* ou *nitrum* a désigné dans l'antiquité toute efflorescence saline naturelle, et spécialement le carbonate de soude; à ce titre il comprenait aussi l'azotate de potasse, auquel le nom de *nitrum* n'a été tout à fait réservé qu'au xvii^e siècle. Le nom de *sal petrae* (ou plutôt son équivalent grec) figure, dès le viii^e siècle, pour désigner l'azotate de potasse dans Marcus Græcus: c'était alors un ingrédient indispensable du feu grégeois et de divers artifices. La fabrication, ou plutôt l'extraction de ce sel, ne cessa dès lors de se développer.

4. Les grandes guerres du xv^e siècle répandirent en Europe l'emploi de la poudre et de l'artillerie, et par conséquent celui du salpêtre. Cependant le premier règlement général que l'on trouve dans nos Archives, relativement à la fabrication du salpêtre, est un édit publié en novembre 1540, et régularisant sans aucun doute une industrie préexistante. Il institue des salpêtriers commissionnés, chargés de la recherche et de l'extraction du salpêtre.

Cet édit fut confirmé et renouvelé en 1572; et depuis lors chaque

grande guerre entreprise par la France coïncide avec une série de règlements nouveaux, destinés à préciser les anciens, à remettre en vigueur des obligations, qui tendaient toujours à tomber en désuétude, et à donner à la fabrication une impulsion nouvelle.

5. L'industrie des salpêtriers s'exerçait sur les terres et matériaux salpêtrés des écuries, bergeries, étables, caves, celliers et colombiers, ainsi que sur les plâtras de démolitions. Les salpêtriers avaient le droit d'exploiter partout ces matériaux divers, avec des ratissoires et écouvettes, dans les maisons; avec des marteaux, pelles, pics et hoyaux, dans les lieux non habités.

Ils pratiquaient « la fouille », c'est-à-dire qu'ils enlevaient les terres des caves, étables, bergeries, etc., à la condition de ménager les fondations et de rétablir les lieux en l'état.

Nul ne devait démolir un mur ou une maison sans prévenir les salpêtriers, qui venaient désigner sur place les plâtras et les pierres qu'ils se réservaient, matières qu'il était dès lors interdit de mouiller, gâter ou mélanger avec d'autres débris.

A ces privilèges, on ajouta au xviii^e siècle l'obligation pour les particuliers de livrer leurs cendres à prix réglementé, les salpêtriers ayant le droit de saisir les cendres aux portes des villes (règlements de 1745, 1779, etc.). Ils avaient encore le droit de pénétrer chez les particuliers pour faire leurs recherches, et d'y séjourner de 6^h du matin à 6^h du soir; d'installer leurs cuveaux et appareils dans les halles publiques, dans les cours privées et dans les lieux qui leur paraissaient les plus favorables. Leur visite avait lieu tous les trois ans à peu près.

Les communes devaient leur fournir le bois nécessaire pour leur travail, parfois même le logement, et donner les voitures pour transporter leurs effets et instruments, ainsi que le salpêtre, jusqu'à la raffinerie. Ils fixaient eux-mêmes en Franche-Comté le salaire des journaliers, à savoir cinq sous par jour, ou dix sous, selon la saison. Enfin, les salpêtriers étaient exemptés du logement des gens de guerre, des droits de péage sur les ponts et routes, etc.

6. Ces privilèges et droits divers des salpêtriers n'existaient pas d'ailleurs dans toutes les provinces, ni dans chacune au même degré. La fouille n'était pas pratiquée en Touraine. Dans les grandes villes, elle était souvent restreinte en dehors des lieux d'habitation personnelle. Au contraire, dans la Bourgogne et surtout dans la Franche-Comté, les droits s'exerçaient dans toute leur rigueur, non sans des vexations, abus et exactions faciles à imaginer, et qui

devenaient l'origine d'une multitude de réclamations et même de procès, dont on retrouve la trace dans les actes officiels.

En retour de ces privilèges, le Gouvernement réglait les prix auxquels il prenait livraison du salpêtre, soit à l'état brut, lequel comportait un déchet de 30 pour 100, soit à l'état raffiné.

7. Voici quelques chiffres, pris au hasard, qui donneront une idée de l'exploitation :

En 1701, il existait à Paris 27 salpêtriers, fabriquant par an chacun 22 milliers de livres de salpêtre brut, dans huit à dix cuiviers ; l'État en prenait livraison au prix de 25 livres le quintal ⁽¹⁾.

Entre 1783 et 1791, les salpêtriers de Paris ont produit en moyenne 750 000 livres par an, et ceux de la campagne parisienne 300 000 livres ; le produit des nitrières artificielles n'ayant pas dépassé 24 000 livres. Le salpêtre brut était payé 9 sous la livre en 1775 ; le salpêtre raffiné, 12 sous ; mais les prix réels auraient été plus élevés, si l'on avait tenu compte des charges imposées aux particuliers.

La Franche-Comté, soumise à une réglementation excessive, et qui datait sans doute de la domination espagnole, produisait, vers 1772-1776, 350 000 livres de salpêtre environ par an. Ses 14 villes et les deux tiers de ses 2018 villages étaient exploités par 150 salpêtriers. Le salpêtre brut était payé par le roi 7 sous 6 deniers la livre ; mais le prix de revient réel était évalué un tiers plus haut, eu égard aux charges privées qui résultaient des droits attribués aux salpêtriers.

8. La récolte du salpêtre s'élevait pour la France entière, vers le temps de Louis XIII, à 3500 000 livres ; mais elle avait décliné peu à peu jusqu'à tomber, en 1775, au-dessous de 1 800 000 livres ; on tirait à cette époque une moitié de salpêtre en plus des Indes orientales. De grands efforts furent alors tentés pour relever cette industrie, et l'on avait réussi, en 1789, à porter la récolte à 3 000 000 de livres.

Le déclin survenu dans la production pendant le xviii^e siècle provenait en partie de la routine et de l'affaiblissement de l'initiative, qui s'introduisent inévitablement dans toute grande machine organisée depuis de longues années ; mais il résultait aussi de l'adoucissement des mœurs, lequel ne permettait plus de pousser aussi loin qu'autrefois la rigueur vexatoire des anciens règlements.

En 1777, sous l'influence de Turgot, qui cherchait à supprimer

---

(1) On sait que la valeur pondérale de la livre tournois, c'est-à-dire de l'unité monétaire, a été réduite à moitié environ, depuis cette époque.

partout ou tout au moins à restreindre les entraves des corporations, un édit interdit la fouille dans les caves, celliers à vin et lieux d'habitation personnelle; toute commune qui formait une nitrière artificielle devait être exemptée tout à fait de la fouille, le droit des salpêtriers étant restreint aux matériaux de démolitions.

On comptait dès lors sur le salpêtre tiré des Indes orientales; et l'on avait fondé de très grandes espérances sur les nitrières artificielles, déjà usitées en Suède et dans le nord de l'Allemagne, où elles s'étaient introduites peu à peu pendant le cours du xviii^e siècle.

9. La *nitrière artificielle* consiste essentiellement en un vaste emplacement ou hangar, recouvert d'un toit pour l'abriter de la pluie, et dans lequel on dispose une terre meuble, mélangée avec des débris de matières végétales et animales, de la cendre, des matériaux de démolitions, de la chaux ou de la marne.

Le tout est amassé en petites pyramides, entremêlées de branchages et percées de trous, afin de permettre une circulation lente de l'air dans toute la masse. On remue de temps en temps, pour multiplier les surfaces, et l'on arrose avec de l'urine ou de la lessive de fumier.

Dans ces conditions, la décomposition des débris organiques se complète lentement et son dernier terme est représenté par l'oxydation totale des composés azotés, laquelle, dirigée et activée par la présence des carbonates alcalins et surtout terreux, facilitée en outre par la porosité du milieu et le lent renouvellement de l'air donne lieu à la formation des azotates.

Diverses autres dispositions ont été proposées pour atteindre le but : par exemple, l'établissement des couches nitrifiables sur des claies, entre lesquelles l'air circulait librement; la construction d'un drainage inférieur, dans le même but, etc.

A Malte, la terre calcaire et le fumier étaient placés par lits alternatifs. Dans les carrières de Longpont, en France, on disposait des couches alternées de terre et de fumier, de 0^m, 10 d'épaisseur, arrosées avec le purin des étables. Après deux ans, on exposait ces couches à l'air et on les retournait de temps en temps; deux ans après, on lessivait. On obtenait ainsi de 500^{ks} à 600^{ks} de salpêtre avec le fumier de 25 animaux, vaches ou chevaux. En Prusse, on construisait des murs en terre et matériaux calcaires, entremêlés de paille. Ailleurs on essaya des fosses, des voûtes et même des édifices, destinés à la fois à l'habitation des moutons (*nitrières-bergeries*), ou des chevaux (*nitrières-cavalerie*), et à la production du salpêtre, etc.

Citons encore comme type de nitrière artificielle celle du village de Miko Peres, près de Debreczin (Hongrie) (1).

L'emplacement choisi pour l'exploitation se compose d'une surface légèrement inclinée, dont le sol est formé d'un sable noir, poreux, mélangé de parties argileuses et calcaires. Cette surface aboutit à un marais qui ne se dessèche jamais complètement et dont elle faisait primitivement partie. Tous les liquides qui s'écoulent des fermes du village, liquides chargés de matières organiques, et spécialement les urines des étables et les purins des fumiers, sont dirigés vers ce terrain incliné; dans leur parcours jusqu'à la mare, ils imbibent le sol, sur lequel on répand des cendres de temps à autre. La nitrification est si active que dans les mois où l'air est chaud, sans être trop sec, en mai et en juin par exemple, on peut ramasser du salpêtre chaque soir.

Ce sel se concentre dans les couches supérieures, où s'évapore le liquide qui le tenait en dissolution, et il y forme des efflorescences. On racle la terre avec un outil traîné par des chevaux et l'on enlève six récoltes par an, donnant de 300^{kg} à 400^{kg} de salpêtre par 100^m de surface.

En outre, les maisons du village sont dépourvues de plancher, mais pourvues seulement d'une aire en terre. On l'enlève de temps en temps, pour en extraire le salpêtre.

10. Les nitrières, quand elles sont bien construites, fournissent du salpêtre dès la première année; les terres lessivées, remises en fabrication, en fournissent de nouveau, et même davantage, la deuxième et la troisième année.

Au bout de huit à dix ans, elles sont épuisées; à moins de les renouveler par l'introduction de nouveaux matériaux.

Les terres noires qui existent sous les gazons, les terres des cimetières, celles des magasins à tabac, sont signalées comme les plus disposées à se nitrifier.

En général, comme Dolomieu le fait observer dès 1776, « il existe une grande analogie entre les moyens de produire du salpêtre et ceux dont on se sert pour mettre une terre dans sa plus grande valeur ». Dans un cas comme dans l'autre, on remue et l'on divise la terre, de façon à l'amener en contact avec l'air, et on la mélange avec des substances animales et des substances calcaires ou argileuses. Aussi n'est-il point de terre en plein rapport « qui ne donne

(1) *Traité de la poudre*, par Upmann et Meyer, traduit et augmenté par Désor-tiaux, p. 31.



du nitre par la lixiviation ». La présence du ferment nitrifique (p. 311) dans ces conditions a d'ailleurs été constatée, par suite des récentes découvertes.

11. A l'époque où l'on se préoccupait ainsi de l'aménagement des nitrières artificielles, on s'aperçut qu'il existe des couches calcaires immenses, imprégnées de débris organiques et qui se nitrifient spontanément, partout où elles arrivent en contact avec l'air, dans des lieux abrités.

On a signalé, par exemple, les tuffeaux de Touraine et de Saintonge, les carrières de Villers-Cotterets, les calcaires de la Roche-Guyon aux bords de la Seine, spécialement étudiés par La Roche-foucauld, Clouet et Lavoisier.

Voici quelques chiffres extraits des auteurs du siècle dernier, qui donnent une idée de la richesse en salpêtre de ces diverses matières premières. 1000 parties d'une terre de bergerie, n'ayant jamais été traitée, ont fourni :

Salpêtre brut.....	8,5
Après trois ans de repos, il s'en était reproduit.....	6,3
Après quatre ans de repos.....	8,4
Bergerie récemment bâtie, après trois ans.....	2,1
Cimetière, sous une voûte aérée.....	7,6
Terre nitrifiable sans addition, remuée à la pelle.....	4,0
Craie de la Roche-Guyon, prise au-dessous des habitations.....	2,8
Craie de la Roche-Guyon, au centre de la montagne.....	traces.

Les rendements maximum sont beaucoup plus élevés et montent jusqu'à 3 ou 4 centièmes dans les terres, et jusqu'à 5 centièmes dans les plâtras, mais exceptionnellement.

12. Les ressources destinées à la production du salpêtre augmentaient ainsi chaque jour, et l'on espérait pouvoir affranchir les particuliers des vexations de la fouille et de la visite par les salpêtriers.

Le gouvernement proposa des prix, par l'intermédiaire de l'Académie des Sciences, pour l'étude de la formation du salpêtre, et il propagea les nitrières artificielles à l'aide de toutes sortes d'encouragements.

La production du salpêtre s'accrut, en effet, et fut presque doublée en quinze ans. Mais cet accroissement n'était pas dû aux nitrières artificielles. En raison du prix de la main-d'œuvre, multipliée par les nouveaux procédés, et à cause de quelques vices d'exploitation, mal éclaircis, les nitrières artificielles ne tinrent pas ce qu'on en

attendait. En Franche-Comté et dans le Bugey, où les règlements, plus vexatoires qu'ailleurs, avaient amené un vif désir de s'affranchir de leurs entraves, les nitrières ont ruiné presque tous ceux qui les ont entreprises.

13. Quoi qu'il en soit, les efforts de la Science eurent deux résultats, à savoir : de développer l'exploitation des roches nitrifiées naturellement en Touraine, et de découvrir des méthodes nouvelles pour traiter les eaux mères des salpêtriers. Jusque-là, en effet, ces traitements avaient lieu un peu à l'aventure, et leur succès dépendait des proportions variables de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, qui se trouvaient sous forme d'azotates, de chlorures, et parfois de sulfates, dans le mélange de terres salpêtrées et de cendres soumises au lessivage.

On assigne aux sels contenus dans la lessive des matériaux salpêtrés, pris isolément, la composition moyenne que voici :

Azotate de potasse .....	10
Azotates terreux .....	70
Chlorure de sodium.....	15
Chlorures terreux (calcium, magnésium) ..	5

Mais cette composition varie d'un échantillon à l'autre, et elle est modifiée par l'introduction des cendres.

C'est dans la dernière moitié du XVIII^e siècle que l'on proposa de traiter méthodiquement les eaux mères, après une première séparation de salpêtre, par du carbonate de potasse, employé en proportion exacte pour précipiter les terres et tout changer en sels alcalins. Le sulfate de potasse précipite aussi les sels de chaux. On reconnut encore que le chlorure de potassium, qui peut résulter de la destruction des chlorures terreux, transforme en azotate de potasse les azotates de chaux et même de soude : propriété dont il est facile de tirer parti pour ménager une portion du carbonate de potasse.

14. Cependant la production du salpêtre en France luttait déjà avec difficulté contre l'importation du sel venu des Indes.

La masse des matériaux employés était énorme, comparée à l'exiguïté du rendement. Il fallait ménager le prix des transports, du combustible, de la main-d'œuvre, le loyer des emplacements ; ce dernier d'autant plus onéreux qu'il était nécessaire d'avoir de grands espaces, pour utiliser de nouveau les résidus dans la production du salpêtre, et de conserver les eaux mères pendant de longues semaines, afin d'en extraire toutes les portions cristallisables.

Aussi les salpêtriers tiraient-ils parti de tout : les derniers résidus étant employés comme engrais, les dernières eaux mères étant distillées avec de l'argile pour obtenir de l'eau-forte, etc.

Bref, c'était de plus en plus, suivant une expression du temps, « un métier de gagne-petit ». Le prix de 13 sous et demi par livre, fixé vers 1792, n'était pas regardé comme suffisamment rémunérateur. Dans un Mémoire présenté par les salpêtriers en 1793, ils déclarent que le salpêtre vaudrait réellement 29 sous et demi la livre, si l'on abolissait tous leurs privilèges. Cette évaluation était sans doute fort exagérée; mais il n'en est pas moins vrai que l'industrie des salpêtriers ne pouvait subsister sans des privilèges contraires à l'esprit nouveau.

En 1791, on proposa à l'Assemblée nationale d'abolir tous ces privilèges et de s'en remettre à la liberté du commerce pour pourvoir la France de salpêtre, à plus bas prix et avec moins d'entraves pour les citoyens.

14. Ces espérances, fondées sur les prévisions d'un régime régulier et pacifique, allaient être renversées par de terribles réalités. En 1792, la guerre éclatait de toutes parts, la France était bloquée, les ressources de l'Inde lui étaient interdites et il devenait nécessaire de tirer du sol national toute la poudre et tout le salpêtre nécessaires pour soutenir la lutte.

On revint aussitôt aux anciens errements et l'on fit un appel au concours volontaire de tous les citoyens, pour activer et accroître l'extraction d'une matière devenue indispensable à la défense nationale. Par un décret rendu le 14 frimaire, l'an II de la République, tous les citoyens sont invités à lessiver eux-mêmes la surface de leurs caves, écuries, bergeries, pressoirs, celliers, remises, étables, etc. Les municipalités sont aussi invitées à former un atelier commun pour les lessivages et évaporations; des instructions sont publiées, des agents nommés pour diriger l'initiative des particuliers. Le prix du salpêtre récolté est fixé à 24 sous la livre. Ce prix fut bien dépassé dans les lieux où l'on procéda par voie administrative; on dit même que, dans certaines communes, le salpêtre revint jusqu'à 200 livres (assignats).

15. Quoi qu'il en soit, le but fut atteint; la *fête du Salpêtre* célébra les premiers résultats obtenus. Bientôt il exista dans Paris soixante ateliers nouveaux, fabriquant chacun 800 livres par décade, sans préjudice des travaux continués par les anciens salpêtriers, qui subsistèrent à côté de l'organisation nouvelle. Dans la France entière

le même mouvement se produisit et porta le nombre des ateliers à six mille et la production à 16 millions de livres, en une seule année; l'année suivante, la production fut de 5 millions de livres. Ces quantités n'étaient pas excessives, car elles devaient suffire à l'emploi des bouches à feu nouvellement fabriquées, au nombre de 12000 en fer et de 7000 en bronze, pour la seule année 1793. En même temps les méthodes de purification, devenues plus promptes et plus parfaites, permettaient d'abaisser de 30 à 10 pour 100 le déchet du raffinage.

En l'an V, le prix du salpêtre brut était de 18 à 20 sous la livre. Une organisation unique réunit alors l'ancienne régie et les nouveaux agents de la fabrication révolutionnaire; c'est l'origine de l'Administration actuelle des poudres et salpêtres.

En 1813, il existait seulement huit cents salpêtriers commissionnés et la production annuelle, dans la vaste étendue de l'empire français, s'élevait à deux millions de kilogrammes, sur lesquels Paris fournissait un tiers, la Touraine un dixième, les nitrières artificielles un vingtième environ.

16. A la paix, le rétablissement du commerce avec les Indes orientales porta un premier coup à l'industrie des salpêtriers; cependant elle florissait encore pendant la Restauration. Mais l'affranchissement des colonies espagnoles eut pour résultat l'exploitation régulière des minerais d'azotate de soude du Chili et du Pérou. La concurrence ne tarda pas à devenir impossible, malgré les primes accordées à l'industrie nationale. La suppression et la diminution de ces primes elles-mêmes ont fait disparaître, depuis 1840, les anciens salpêtriers. A grand'peine ai-je pu trouver quelques derniers survivants en 1870, au moment où la Commission scientifique de défense se préoccupait d'assurer les approvisionnements en poudres et salpêtres, dans Paris assiégé. Cependant il paraît que des particuliers continuaient encore, en Champagne, il y a une vingtaine d'années, à extraire et à livrer à la régie quelques milliers de kilogrammes de salpêtre, obtenu dans des conditions de main-d'œuvre exceptionnelles.

Depuis, de nouveaux efforts ont été faits par l'Administration des poudres et salpêtres, spécialement sous la direction de M. Faucher ⁽¹⁾ pour utiliser le salpêtre renfermé dans les betteraves à

---

(1) *Mémorial des poudres et salpêtres*, page 262; 1883.

sucre. La betterave, en effet, contient environ 150^{gr} de salpêtre pour 100^{gr}, salpêtre produit aux dépens des composés azotés contenus dans la terre et dans les engrais, même en l'absence d'azotates parmi ceux-ci. On peut extraire ce salpêtre des mélasses, par exosmose, et par une suite de traitements méthodiques : la chose a été faite industriellement.

## CHAPITRE VII.

### CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'AZOTE.

#### § 1. — Division.

Ce Chapitre comprend :

La chaleur de formation de l'ammoniaque et de ses sels;

Quelques expériences sur la volatilité de l'azotate d'ammoniaque;

La chaleur de formation de l'oxyammoniaque et de ses sels;

Celle de l'éthylamine et de la triméthylamine et de leurs sels;

Celle de quelques amides, et notamment de l'oxamide;

#### § 2. — Chaleur de formation de l'ammoniaque.

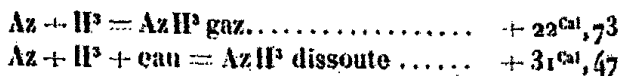
1. La chaleur de formation de l'ammoniaque, celle du bioxyde d'azote, celles de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique constituent peut-être les cinq données les plus importantes de la Thermochemie. Les trois dernières ont été, depuis quarante ans, l'objet de mesures nombreuses et directes de la part des expérimentateurs les plus exercés; elles doivent être regardées comme connues, à 1 ou 2 centièmes près de leur valeur absolue. J'ai donné, dans le Chapitre précédent, la chaleur de formation du bioxyde d'azote; je vais étudier la chaleur de formation de l'ammoniaque. Avant mes dernières recherches, elle n'avait été connue que d'une manière peu satisfaisante: deux mesures seulement en avaient été prises, mais par un procédé indirect et qui n'avait pas été contrôlé.

2. C'est en faisant agir le chlore sur l'ammoniaque étendue et en se bornant à peser le chlore absorbé que MM. Favre et Silbermann, M. Thomsen ensuite, ont cherché à évaluer la chaleur de formation de l'ammoniaque. Ils ont supposé que la réaction s'opère sur la *totalité* du chlore, d'après la formule suivante, admise dans les Traités

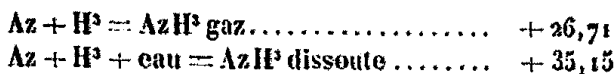
élémentaires, mais dont aucun d'eux n'a vérifié la réalisation quantitative au sein du calorimètre :



MM. Favre et Silbermann ont trouvé ainsi des nombres qui, rapportés à 14^{gr} d'azote, fournissent :



M. Thomsen, ayant répété la même expérience, en a conclu des nombres assez différents :



L'écart est considérable et s'élève à 4^{cal}, soit près de 20 pour 100. M. Thomsen a cherché à concilier cet écart, en recalculant les nombres de Favre et Silbermann, d'après ses propres données sur la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Mais ce genre de corrections est très problématique (¹), attendu que les nombres des auteurs précités forment un ensemble solidaire : la cause des divergences me paraît être toute différente.

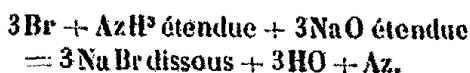
3. En effet, j'ai été amené à mettre en doute l'exactitude de tous ces chiffres, il y a cinq ans, dans le cours de mes études sur la chaleur de formation des acides oxygénés des éléments halogènes (²). Ayant mesuré celle des hypobromites, je pensai qu'elle pourrait servir à déterminer la chaleur de formation de l'urée, conformément au procédé d'analyse généralement suivi pour cette substance. Mais je voulus d'abord vérifier la réaction des hypobromites sur

(¹) Il serait au moins aussi vraisemblable de corriger les nombres de Favre et Silbermann d'après les considérations suivantes. Leurs données ont été presque toutes obtenues avec le calorimètre à mercure; or l'unité employée par eux dans cet instrument paraît avoir été trop forte d'un dixième environ, d'après l'erreur qu'ils ont commise sur les chaleurs de neutralisation des acides azotique, chlorhydrique, etc. Tous les nombres qui entrent dans le calcul de la chaleur de formation de l'ammoniaque devraient donc être réduits dans le même rapport, et, par suite, la chaleur même de formation de l'ammoniaque. Mais je n'insiste pas, si ce n'est pour montrer l'incertitude de semblables corrections.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 333, hypochlorites; t. X, p. 377, chlorates; t. XIII, p. 18 et 19, bromates et hypobromites; p. 20, iodates. Voir le 2^e Volume du présent Ouvrage.

l'ammoniaque elle-même, et je trouvai ainsi des dégagements de chaleur extraordinaires et inconciliables avec ceux qu'on aurait pu calculer, d'après les nombres acceptés relativement à l'ammoniaque.

Les expériences ont été faites à partir du brome liquide, pur, employé sous un poids déterminé. On le dissolvait dans une solution de soude étendue, on mesurait la chaleur dégagée; puis on ajoutait aussitôt de l'ammoniaque étendue, en excès notable, et l'on mesurait le second dégagement de chaleur. Le résultat total doit représenter la transformation du brome, de l'ammoniaque et de la soude en bromure de sodium, eau et azote :



Voici le résultat thermique observé, tel qu'il résulte de l'effet des deux opérations, exécutées l'une après l'autre :

3Br agissant sur 3NaO étendue.....	+ 18,0
AzH ³ étendue, agissant sur l'hypobromite.	+ 88,8
Somme.....	<u>+ 106,8</u>

Si l'on admet la réaction précédente, on prendra :

État initial .....	3Br + 3H + Az + 3NaO étendue
État final.....	3NaBr dissous + 3HO + Az.

*Premier cycle.*

3(H + Br) + eau = 3HBr étendu .....	+ 88,5 (B)
3HBr étendu + 3NaO étendue	
= 3NaBr étendu + 3HO .....	<u>+ 41,1 (B)</u>
	+ 129,6

*Second cycle.*

Az + H ³ + eau = AzH ³ étendue.....	<i>x</i>
Réactions successives du brome sur la soude	
et de l'hypobromite sur l'ammoniaque... + 106,8	

D'où l'on tire :  $x = + 22,8$ ; au lieu de  $+ 35,15$  ou  $+ 31,5$ .

La même expérience, répétée avec la potasse et avec la baryte, a donné des résultats pareils. J'ai d'ailleurs vérifié, en recueillant sur le mercure l'azote mis en liberté, que la réaction ne s'écarte guère de l'équation ci-dessus; en effet, le volume de l'azote dé-



gagé s'élevait environ aux neuf dixièmes du chiffre théorique; un phénomène secondaire (1) ayant soustrait à la transformation fondamentale une portion du brome employé.

Quelle que soit l'hypothèse que l'on fasse d'ailleurs sur le dixième manquant, on ne saurait expliquer l'écart entre 35,15 et 22,8.

En d'autres termes, j'obtenais par ces expériences, qui sont très simples et faciles à exécuter dans le calorimètre, 12^{cal},35 de plus que n'en indiquaient les nombres reçus : excès trop grand pour être explicable par aucune erreur d'expérience. Toutefois, la chaleur même de formation de l'ammoniaque ne résulte pas avec une exactitude suffisante de ces essais; redoutant encore quelque méprise dans une question aussi grave et occupé d'autres travaux, j'en ajournai l'étude définitive.

C'est cette étude que j'ai reprise dans ces derniers temps et dont voici les résultats.

4. J'ai d'abord cherché si le chlore, en présence de l'ammoniaque étendue, la décompose réellement à froid, avec mise en liberté immédiate d'une dose d'azote équivalente au chlore employé. L'expérience est facile à exécuter; car il suffit de faire passer un volume connu de chlore (déplacé dans un gazomètre par un écoulement d'acide sulfurique concentré) au travers de l'ammoniaque étendue, prise à la température ambiante et renfermée dans un petit ballon, de façon à recueillir les gaz dégagés. J'ai trouvé ainsi, dans deux essais faits en présence d'un excès d'ammoniaque, ainsi qu'il est nécessaire pour éviter le chlorure d'azote :

Chlore.....	140 ^{cc}	Azote...	20,5 ^{cc} ; au lieu de	46,7 ^{cc}
Chlore.....	243	Azote...	32; au lieu de	81

Ces chiffres varient d'ailleurs beaucoup avec les conditions des expériences, comme on devait s'y attendre. Il serait facile de les réduire encore, peut-être même de les annuler, en prenant des précautions pour diminuer l'élévation de température développée au premier contact du chlore et de l'ammoniaque, diminution que je n'ai cherché à réaliser par aucun artifice spécial. Tels qu'ils sont, ces nombres se rapportent aux conditions mêmes des mesures calorimétriques, et ils suffisent pour établir le caractère incomplet de la réaction.

Les liqueurs qui ont ainsi subi l'action du chlore renferment de

---

(1) Formation d'un peu de bromate?

L'hypochlorite d'ammoniaque, composé signalé autrefois par Balard et par Soubeyran, qui l'avaient préparé, l'un avec l'acide hypochloreux, l'autre avec le chlorure de chaux. La présence de l'acide hypochloreux peut, en effet, y être manifestée. Peut-être y a-t-il aussi des bases chlorosubstituées, intermédiaires entre le chlorure d'azote et l'ammoniaque.

Les liqueurs précédentes sont dans un état instable : elles dégagent continuellement de l'azote. Il suffit de les transvaser, ou de les agiter avec une baguette, pour y déterminer un développement gazeux. Elles se prêtent fort bien à la reproduction des expériences élégantes de M. Gernez. Même après un jour ou deux de conservation, le dégagement lent de l'azote se poursuit.

J'ai cherché si je pourrais obtenir tout d'un coup l'azote resté dissous, en ajoutant à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique. Le liquide, qui avait fourni d'abord 32^{cc} d'azote, en a dégagé ainsi de nouveau 38^{cc},6; soit en tout : 70^{cc},6, au lieu de 81. Ce dernier déficit résulte, soit de la dissolution d'un peu d'azote, en raison du grand volume de la liqueur finale; soit de quelque dose de chlore employée dans une réaction secondaire, telle que serait la formation d'un peu de chlorate ou de perchlorate.

Quoi qu'il en soit, les faits ci-dessus montrent les causes de l'erreur commise par les premiers expérimentateurs. L'action du chlore sur l'ammoniaque ne saurait, au moins dans les conditions qu'ils ont mises en œuvre, être employée pour mesurer la chaleur de formation de cette substance.

L'action des hypobromites semblerait préférable, d'après la mesure du volume de l'azote dégagé. Cependant cette réaction n'est pas encore tout à fait satisfaisante.

Je suis parvenu au but par un procédé tout autre, d'une grande simplicité et qui me semble irréprochable, à cause de la netteté de la réaction : j'ai opéré la combustion directe du gaz ammoniac au moyen de l'oxygène libre.

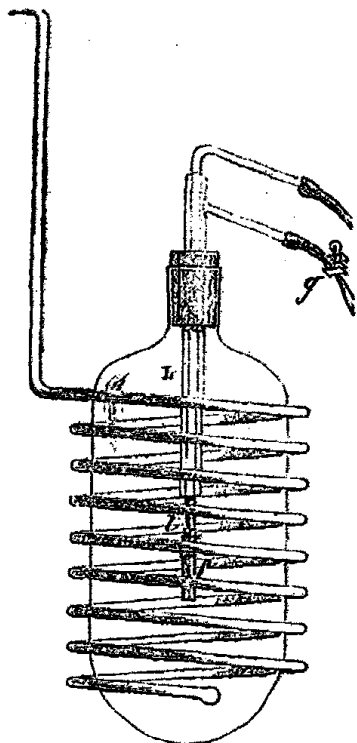
5. *Combustion de l'ammoniaque.* — La combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène libre s'opère avec la même facilité que celle de l'hydrogène. Elle peut être réalisée aisément dans la chambre à combustion de verre que j'ai décrite ailleurs (1) et qui nous a déjà servi, à M. Ogier et à moi, à brûler l'oxyde de carbone pur, l'acétylène, le gaz oléfiant, la benzine, le cyanogène, les hydrogènes phos-

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 246.

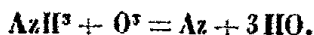
phoré, arsénié, silicé, à former le gaz chlorhydrique, etc., etc.  
En voici la figure :

Fig. 40.



Combustion du gaz ammoniac.

Cette réaction, lorsqu'elle est bien conduite, produit uniquement de l'azote et de l'eau, conformément à l'équation



L'eau se condense en majeure partie dans le tube à combustion ; le surplus sur la potasse solide de deux tubes en U consécutifs. Ce surplus représente une très faible proportion de l'eau formée, proportion correspondant à la saturation normale par la vapeur d'eau des gaz qui se dégagent. On a tenu compte de son état gazeux dans les calculs.

Le poids de l'eau est fourni par la variation de poids de la chambre (remplie d'oxygène pur) et des tubes en U. On en déduit le poids de l'ammoniaque brûlée : 27^{gr} d'eau étant fournis par 17^{gr} d'ammoniaque.

La combustion doit avoir lieu d'un seul coup et sans rallumage,

opération qui exigerait l'ouverture de la chambre et entraînerait des pertes de vapeur d'eau.

En entreprenant la combustion de l'ammoniaque, je redoutais quelque complication, due à la production des composés oxygénés de l'azote. Cette complication ne s'est pas réalisée dans les conditions où j'ai opéré, du moins suivant des proportions appréciables. Si l'eau condensée manifeste quelque indice de la présence de ces composés, la dose n'en surpasse pas quelques dix-millièmes, c'est-à-dire qu'elle est négligeable.

La combustion de l'ammoniaque est d'ailleurs totale ; car on n'en retrouve pas une dose sensible dans l'eau condensée, et un tube à ponce sulfurique, placé comme témoin à la suite des tubes en U à potasse solide, n'a jamais augmenté de poids dans mes expériences.

Ces renseignements fournis, voici les résultats observés sous pression constante vers 12° :

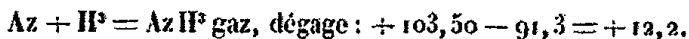
Poids d'eau obtenu.	Chaleur dégagée rapportée à 17° = Az H ³ . Cal
0,880.....	+ 91,5
0,819.....	+ 90,7
1,004.....	+ 91,7
1,110.....	+ 91,4
1,006.....	+ 91,4
Moyenne.....	+ 91,3

La chaleur de combustion de l'ammoniaque dissoute sera dès lors : + 82,5.

6. Il est facile de tirer de là la chaleur de formation de l'ammoniaque par ses éléments, sans s'appuyer sur une autre donnée que sur la chaleur de formation de l'eau. Celle-ci étant admise, d'après les données suivantes :



on en déduit



J'ai trouvé d'ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 526) que la dissolution du gaz ammoniac dans une grande quantité d'eau dégage : + 8,82. Donc



La valeur obtenue avec l'hypobromite (+ 22,8) s'écarte peu de

celle-là; mais elle est nécessairement moins exacte, à cause de la complication des réactions.

J'adopterai donc les nombres respectifs : + 21,0 et + 12,2, pour la formation de l'ammoniaque dissoute et gazeuse.

Entre le nombre + 12,2 et la valeur + 26,7 adoptée précédemment, l'écart s'élève à + 14,5 : c'est la plus forte erreur expérimentale qui ait été commise jusqu'ici en Thermochimie. J'en ai montré l'origine et j'en ai rectifié depuis les conséquences.

7. Quelques mois après la première publication des résultats de mon Mémoire, M. Thomsen en a répété les expériences et il a obtenu pour la chaleur de combustion de l'ammoniaque : + 90,65; valeur qui s'accorde avec 91,3, dans les limites d'erreur de ce genre d'expériences. C'est là une confirmation précieuse de mes expériences. La chaleur de formation de l'ammoniaque paraît donc définitivement fixée à + 12,2 ou à un chiffre très voisin.

§ 2. — Chaleur de formation des sels ammoniacaux depuis leurs éléments.

1. Je vais reproduire maintenant le Tableau de la chaleur de formation des principaux sels ammoniacaux, depuis leurs éléments.

	Sels	
	solide.	dissous.
Chlorhydrate : Cl + H ¹ + Az.....	+ 76,7	+ 72,7
Bromhydrate : Br (gaz) + H ¹ + Az.....	+ 71,2	+ 66,7
» Br (liquide).....	+ 67,2	+ 62,7
» Br (solide).....	+ 67,1	+ 62,6
Iodhydrate : I (gaz) + H ¹ + Az.....	+ 56,0	+ 52,4
» I (solide).....	+ 49,6	+ 46,0
Sulphhydrate : S ² gaz + H ² + Az.....	+ 42,4	+ 39,2
» S ² solide.....	+ 39,8	+ 36,6
Cyanhydrate : C ² diamant + H ¹ + Az ² .....	+ 3,2	+ 1,2
Azotite : Az ² + H ¹ + O ¹ .....	+ 64,8	+ 60,1
Azotate : Az ² + H ¹ + O ² .....	+ 87,9	+ 81,7
Perchlorite : Cl + Az + H ¹ + O ³ .....	+ 79,7	+ 73,3
Sulfate : S solide + Az + H ¹ + O ⁴ .....	+ 141,1	+ 140,5
Bicarbonate : C ² (diam.) + Az + H ¹ + O ⁶ ...	+ 205,6	+ 199,3
Formiate : C ¹ (diam.) + Az + H ¹ + O ³ ...	+ 129,4	+ 126,5
Acétate : C ¹ (diam.) + Az + H ³ + O ⁴ ...	+ 159,6	+ 159,8
Oxalate : C ¹ (diam.) + Az ² + H ² + O ⁴ ...	+ 272,4	+ 264,4

2. La chaleur de formation des mêmes sels solides, depuis le gaz ammoniac et les acides anhydres ou hydratés, pris dans l'état gazeux et dans l'état solide, a été donnée (p. 193).

3. Observons encore que la différence entre les chaleurs de formation, depuis les éléments, des sels anhydres de potasse et d'ammoniaque formés par les acides forts, tels que les azotates, sulfates, perchlorates, est à peu près constante et voisine de  $30^{\text{Cal}}$ . Mais cette différence diminue pour les acides plus faibles; elle tombe vers  $25^{\text{Cal}}$  avec les formiates, les oxalates, les acétates, les bicarbonates, etc.

### § 3. — Sur la volatilité de l'azotate d'ammoniaque.

1. J'ai dit comment l'azotate d'ammoniaque peut se décomposer suivant sept modes différents, d'après le procédé d'échauffement (p. 20). Il me paraît utile de signaler ici quelques expériences indiquant un huitième mode d'action de la chaleur, je veux dire la volatilisation pure et simple de ce sel.

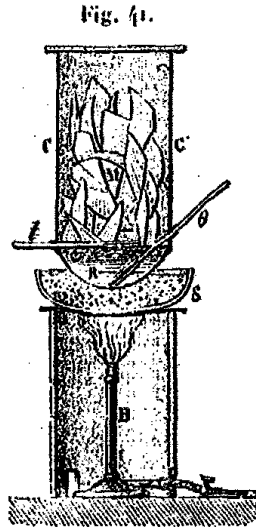
2. L'azotate d'ammoniaque fond vers  $152^{\circ}$ , température que l'eau préexistante, ou formée par la décomposition du sel, ne permet pas de préciser très exactement. C'est seulement à partir de  $210^{\circ}$  qu'il commence à se décomposer, du moins suffisamment pour fournir un volume de gaz appréciable en quelques minutes; car la décomposition commence déjà à une température plus basse. Cette décomposition devient de plus en plus active, à mesure que la température du sel fondu se trouve élevée par une source de chaleur; sans que la température s'arrête cependant à aucun point fixe entre  $200^{\circ}$  et  $300^{\circ}$ . Il se dégage ainsi du protoxyde d'azote pur.

Mais, si l'on continue à pousser le feu, la réaction devient explosive, en même temps qu'apparaissent les produits multiples, dus à plusieurs modes distincts de décompositions simultanées, tels que les modes signalés à la page 20 de cet Ouvrage. Tous ces phénomènes sont de l'ordre de ceux que manifestent en général les réactions exothermiques, et leur variété caractérise les matières explosives.

3. Cependant, d'après mes essais sur la décomposition de l'azotate d'ammoniaque, même ménagée avec soin, la quantité de protoxyde d'azote recueilli demeure toujours fort inférieure à la théorie; ce qui arrive à cause de la volatilité, apparente ou réelle, de l'azotate d'ammoniaque. L'écart est même très considérable, si l'on opère à la température la plus basse et de façon à empêcher, autant que possible, les portions sublimées dans les régions froides

de l'appareil, de retomber à mesure dans les régions échauffées, en même temps que l'eau condensée.

4. On peut en effet sublimer l'azotate d'ammoniaque, sans le détruire notablement (*fig. 41*), en plaçant ce sel fondu à l'avance dans une capsule R, que l'on ferme à l'aide d'une feuille de papier



Sublimation de l'azotate d'ammoniaque.

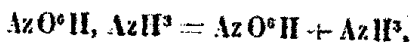
buvard, collée sur son ouverture et surmontée d'un cylindre de carton CC', ce dernier étant rempli lui-même de larges morceaux de verre.

On chauffe sur un bain de sable S, à l'aide d'un bec de Bunsen B, convenablement réglé; en veillant à ce que la température du sel fondu (donnée par un thermomètre  $\theta$  qui y est plongé obliquement) ne dépasse pas  $190^{\circ}$  à  $200^{\circ}$ . Une proportion très considérable du sel se sublime alors en beaux cristaux brillants, qui s'attachent aux parois de la capsule et à la face inférieure du papier. Une portion le traverse même et se condense au delà, sous la forme d'une fumée blanche, très divisée et très difficile à recueillir.

J'avais d'abord soupçonné dans cette fumée l'existence de quelque composé spécial, tel qu'un amide azotique; mais j'en ai constaté l'identité avec l'azotate d'ammoniaque, par une analyse complète.

La température du papier ainsi traversé par la vapeur peut s'élever au delà de  $120^{\circ}$  et même de  $130^{\circ}$  (donnée par un thermomètre horizontal  $t$  posé sur la face supérieure du papier), sans que le papier soit altéré notablement.

J'attache quelque intérêt à cette expérience, comme propre à démontrer que l'azotate d'ammoniaque peut être volatilisé en nature, sans se décomposer au préalable en ammoniaque et acide azotique gazeux :



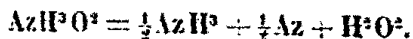
lesquels se recombineraient plus loin, leur mélange dissocié possédant toute l'énergie des composants isolés. En effet, on ne comprend pas comment la vapeur d'acide azotique monohydraté pourrait se trouver en contact avec le papier, à une température qui est nécessairement comprise entre 130° et 190°, sans l'oxyder ou le détruire instantanément.

5. L'azotate d'ammoniaque, au point de vue de sa volatilité, comme sous bien d'autres, doit être regardé comme un type parmi les matières explosives. En effet, la nitroglycérine pure peut aussi être évaporée sans décomposition. L'acide pierique lui-même fournit des vapeurs très sensibles, qui se subliment et se condensent inaltérées, lorsqu'on chauffe ce corps avec beaucoup de précaution.

#### § 4. — Formation thermique de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque.

1. On sait que l'oxyammoniaque est un produit de réduction, intermédiaire entre l'acide hypoazoteux et l'ammoniaque : elle se forme dans une multitude d'oxydations. J'ai cru nécessaire d'en déterminer la chaleur de formation ; ce que j'ai fait en décomposant par la potasse, en solution aqueuse saturée, le chlorhydrate d'oxyammoniaque : j'opérais sur des cristaux très beaux et très purs de ce dernier sel.

2. L'oxyammoniaque, mise à nu dans ces conditions, se décompose aussitôt en azote et ammoniaque, conformément aux observations de M. Lossen :



Après avoir vérifié qu'il ne se formait aucun autre produit (sauf quelques centièmes de protoxyde d'azote), pendant les premiers moments d'une réaction brusque, et après avoir constaté que la proportion d'oxyammoniaque détruite ainsi, à la température ordinaire et en quelques minutes, peut s'élever aux  $\frac{1}{2}$  de son poids total, j'ai effectué la réaction au sein du calorimètre, en opérant avec un poids connu de chlorhydrate et en recueillant sur l'eau,



dans le calorimètre même, les gaz dégagés, de façon à les mesurer exactement.

3. Voici l'appareil employé dans les expériences (*fig. 42*).

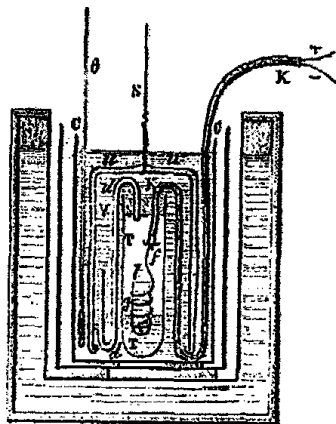
Je procède de la manière suivante :

1° Je place au fond d'un gros tube de verre fermé par un bout, TT, un poids exactement connu d'une solution aqueuse de potasse, saturée à la température de l'expérience.

2° Je suspends au-dessus de la potasse, dans l'intérieur du gros tube, un tube plus petit, *tt*, renfermant 1^{er} de chlorhydrate d'oxy-ammoniaque, exactement pesé.

3° Le petit tube est entouré d'une grosse et lourde spirale de platine, *gg*, destinée à faire enfoncer plus tard le système, au-

Fig. 42.



Décomposition calorimétrique de l'oxyammoniaque.

dessous du niveau de la potasse, et à déterminer ainsi le contact et la réaction entre la solution alcaline et le sel solide.

4° Cette spirale est accrochée à sa partie supérieure par le travers d'un fil de platine, de  $\frac{1}{10}$  de millimètre de diamètre, tendu lui-même entre les deux fils de cuivre d'un petit câble électrique de gutta-percha, KKK. Ce câble est destiné à amener le courant, qui fera rougir et fondre plus tard le petit fil de platine, et par suite qui fera tomber le petit tube dans la solution de potasse, où le sel doit réagir à la suite de son immersion.

5° Le gros tube de verre, TT, est fermé par un bouchon, traversé d'une part par le câble, qui se replie jusqu'au dehors des appareils; et, d'autre part, par un tube à dégagement gazeux, *dd*.

6° Ce gros tube de verre, TT, et le tube à dégagement gazeux, *dd*,

y compris la terminaison recourbée de ce dernier, par laquelle les gaz doivent s'échapper, sont entièrement contenus dans une petite cloche de verre mince, assez large et capable de contenir 200^{cc} à 250^{cc} de gaz, volume notablement supérieur à celui qui va être dégagé par la réaction.

7° La cloche à son tour est posée, toute renversée avec le système des tubes et appareils qu'elle renferme, au sein d'un calorimètre de platine ordinaire, CC, d'une capacité de 1050^{cc}, mais contenant seulement 850^{cc} d'eau distillée.

De gros fils de cuivre, *u, u*, disposés à l'avance en étoile autour d'un point central situé à la surface supérieure et sur l'axe même de la cloche, embrassent cette dernière et permettent de la maintenir sous l'eau dans une position fixe. Ces fils sont reliés à une tige centrale, *S*, qui s'élève verticalement au dehors et permet de manier l'appareil, sans introduire d'instrument spécial dans le calorimètre.

Je n'ai pas besoin de dire que le poids de chacune des portions de ce système compliqué a été déterminé à l'avance, de façon à permettre de réduire en eau les masses immergées. On a mesuré d'ailleurs la chaleur spécifique du câble et celle du bouchon par des essais spéciaux, lesquels peuvent être faits assez grossièrement, parce que le poids du câble immergé ne surpasse pas quelques grammes; le poids du bouchon est bien plus faible encore. Quant au verre, au cuivre et au platine, leur chaleur spécifique est connue.

8° Toutes les pièces étant ainsi disposées, on évacue l'air de la cloche à l'aide d'un siphon renversé.

9° Il ne reste plus qu'à suivre la marche du thermomètre, *0*, pendant dix minutes.

10° On fait alors rougir et fondre le petit fil de platine, à l'aide du courant de 4 éléments Bunsen : le chlorhydrate d'oxyammoniaque tombe dans la potasse et s'y détruit aussitôt. Les gaz produits par sa destruction se dégagent sous la cloche. Pendant quelques minutes on imprime un mouvement de rotation à la cloche, au moyen de la tige *S*, tout en ayant soin de la maintenir entièrement immergée. On lit le thermomètre de minute en minute.

11° Cela fait, on brise le fond du gros tube de verre, à l'aide d'une molette de platine introduite du dehors et fixée à l'extrémité d'une longue tige du même métal (*fig. 43*) : les liquides et autres matières que les tubes renferment se répandent dans le calorimètre et y demeurent complètement mélangés, à la suite d'une agitation convenable, que la tige *S* permet de réaliser aisément.

12° On suit, pendant tout cet intervalle et quelque temps encore, la marche du thermomètre.

Toutes les données thermiques sont ainsi déterminées.

13° Cela fait, il ne reste plus qu'à connaître le volume de l'azote

Fig. 43.



Écraseur à molette de platine.

développé par la décomposition. A cet effet on transporte, sur l'eau contenue dans une très grande terrine, le calorimètre de platine avec sa cloche, de façon à les immerger complètement. On soulève ensuite la cloche, pour la rendre indépendante du calorimètre, et l'on en transvase les gaz dans une éprouvette graduée.

Ces gaz renferment l'azote dégagé (mêlé avec 3 à 4 centièmes de protoxyde d'azote, d'après les analyses), plus l'air contenu primitivement dans le gros tube et dans le tube à dégagement. Le volume de cet air est connu par le jaugeage préalable de ces tubes, pourvu que l'on en retranche les volumes liquides de la potasse et des divers autres objets introduits dans le gros tube pour l'expérience. Ces volumes ayant été mesurés chacun séparément, on arrive, en définitive, à connaître avec une approximation de  $\frac{1}{2}$  centimètre cube environ le volume de l'azote dégagé par la destruction de l'oxyammoniaque.

Ce volume répondait dans mes expériences à 78 et 79 centièmes du poids du sel mis en réaction. Le surplus du sel, ou plus exactement le surplus de l'oxyammoniaque qui en dérive, se retrouve inaltéré dans l'eau du calorimètre, où il est mêlé avec la potasse excédante.

L'appareil qui vient d'être décrit est très compliqué; mais l'expérience en elle-même est simple; elle comporte une mesure fort précise de la chaleur dégagée, et elle est dirigée de façon à partir d'un état initial rigoureusement connu pour parvenir, d'un seul coup, à un état final strictement défini.

4. Pour calculer la décomposition de l'oxyammoniaque pure, il est nécessaire de mesurer :

- 1° La chaleur totale dégagée dans la réaction qui vient d'être décrite;
- 2° La chaleur dégagée par un poids égal de la même potasse, réagissant sur le poids d'eau pure contenu dans le calorimètre;
- 3° La chaleur absorbée par la dissolution d'un poids égal de chlorhydrate d'oxyammoniaque pur dans la même quantité d'eau;
- 4° La chaleur dégagée lorsque le chlorhydrate d'oxyammoniaque en solution étendue est décomposé par la potasse étendue : circonstance dans laquelle l'oxyammoniaque est mise en liberté tout d'abord, sans éprouver aucune destruction.

Toutes ces données étant acquises par des expériences spéciales, il est facile de calculer la chaleur dégagée par la simple destruction d'un équivalent d'oxyammoniaque.

5. Voici les nombres qui se déduisent de mes expériences :

$AzH^3O^2$  dissous =  $\frac{1}{2}Az + \frac{1}{2}AzH^3$  dissoute +  $H^2O^2$ ,  
a dégagé (1)..... + 57,3 et + 56,7;

Soit en moyenne : + 57^{cal}, 0.

J'ai trouvé encore par deux expériences distinctes :

$AzH^3O^2$ dissoute + HCl étendu, à 24°, dégage (2).....	+ 9,2
$AzH^3O^2$ , HCl cristallisé (1 p. de sel + 90 p. d'eau) en se dissolvant, à 24°.....	— 3,31
$AzH^3O^2$ , $SO^2H$ cristallisé + 100 parties d'eau, à 12°, 5...	— 2,90
$AzH^3O^2$ étendu + $SO^2H$ étendu, à 12°, 5.....	+ 10,8

(1) Il a été tenu compte dans le calcul des expériences de la formation d'un peu de protoxyde d'azote : soit 3 à 4 centièmes, dans les conditions où j'opérais. Cette formation élève de + 0,7 le nombre brut de l'expérience.

(2) D'après la décomposition du chlorhydrate pur, dissous dans l'eau, par la potasse étendue.

6. *Formation depuis les éléments :*

$Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^3$ dissoute, dégage.....	+ 19,0
{ $Az + H^3 + O^2 + HCl$ étendu = $AzH^3O^3$ , HCl dissous...	+ 28,2
{ $Az + H^3 + O^2 + Cl$ gazeux = $AzH^3O^3$ , HCl cristallisé...	+ 70,8
{ $Az + H^3 + O^2 + SO^3H$ étendu = $AzH^3O^3, SO^3H$ dissous	+ 29,8
{ $Az + H^3 + O^2 + S = AzH^3O^3, SO^3H$ cristallisé.....	+ 138,8

7. *Divers modes de formation.*

Oxydation de l'ammoniaque :

$AzH^3$ dissous + $O^2 = AzH^2O^3$ dissous, absorberait.....	- 2,0
$AzH^3$ , HCl dissous + $O^2 = AzH^2O^3$ , HCl dissous.....	- 7,2
$AzH^3$ , HCl cristallisé + $O^2 = AzH^2O^3$ , HCl cristallisé....	- 5,9

De même l'oxydation du sulfate :

$AzH^3, SO^3H$ dissous + $O^2 = AzH^2O^3, SO^3H$ dissous.....	- 5,7
$AzH^3, SO^3H$ cristallisé + $O^2 = AzH^2O^3, SO^3H$ cristallisé..	- 4,1

On voit qu'une même fixation d'oxygène absorberait des quantités de chaleur qui varient de - 2,6 à - 7,2; selon qu'elle aurait lieu sur l'oxyammoniaque libre, ou sur ses sels dissous. Il est essentiel de remarquer que cette quantité est négative, contrairement à ce qui arrive pour les oxydes de l'azote (p. 263, bioxyde d'azote; p. 271 et 272, acide azoteux; p. 286, acide hypoazoteux). Aussi, les trois réactions ci-dessus sont-elles purement théoriques; elles méritent cependant d'être notées, parce que leur caractère endothermique les rapproche de la formation de l'eau oxygénée et de celle du protoxyde d'azote.

On a encore, pour la formation de l'oxyammoniaque par hydrogénation du bioxyde d'azote :

$AzO^2 + H^2 + eau = AzH^3O^3$ dissous.....	+ 40,6
---------------------------------------------	--------

Cette dernière réaction s'effectue, en effet, par le moyen de l'hydrogène naissant; c'est-à-dire dans des réactions qui fournissent en plus la chaleur qui aurait été dégagée lors de la formation de l'hydrogène libre, dans les mêmes conditions.

8. *Réactions de l'oxyammoniaque. — Action de l'hydrogène :*

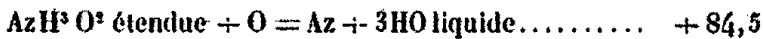
$AzH^3O^3$ dissous + $H^2 = AzH^3, H^2O^2$ dissous.....	+ 71,0
---------------------------------------------------------	--------

On voit par là que l'oxyammoniaque devra être changée aisément en ammoniaque par l'hydrogène naissant; c'est pourquoi

la production du premier corps, dans la réduction des oxydes de l'azote, exige des conditions très particulières.

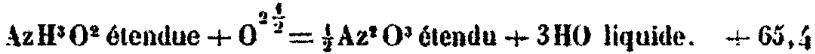
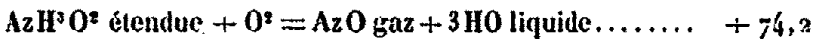
Entre toutes les formations de composés azotés que l'acide azotique peut effectuer en produisant une oxydation, celle de l'oxyammoniaque est celle qui dégage le moins de chaleur. En effet, chaque équivalent d'oxygène cédé par l'acide azotique étendu au corps oxydable, avec formation d'oxyammoniaque, dégage  $-16^{\text{cal}},4$  de moins que l'oxygène libre; tandis que la formation de l'ammoniaque dégage seulement  $-12^{\text{cal}},1$  de moins; celle du bioxyde d'azote,  $-12,0$ ; celle de l'acide hypoazoteux,  $-9,6$ ; celle de l'azote,  $-1,4$ , etc. (voir ce Volume, p. 301).

### 9. Action de l'oxygène. Chaleur de combustion :



La combustion de l'ammoniaque étendue dégage un peu moins, soit :  $+82,5$ ; mais elle exige trois fois autant d'oxygène, pour le même poids d'azote renfermé dans le composé.

On a encore :



Soit pour chaque équivalent d'oxygène fixé ( $8^{\text{e}}$ ) :  $37,1$ ;  $26,1$ ;  $20,1$ ;  $19,8$ .

### 10. Action des alcalis étendus.

La réaction des alcalis sur les sels d'oxyammoniaque mérite d'être définie. Les alcalis étendus se bornent à déplacer l'oxyammoniaque, du moins dans une opération de courte durée : la mesure de chaleur dégagee montre que l'oxyammoniaque est une base beaucoup plus faible que la baryte, que la potasse, et même que l'ammoniaque.

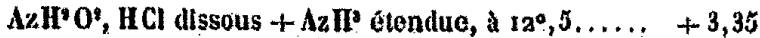
En effet, avec la potasse étendue et le chlorhydrate, j'ai trouvé :



Avec la baryte étendue et le sulfate, à  $12^{\circ},5$  :



De même avec l'ammoniaque et le chlorhydrate, j'ai trouvé :



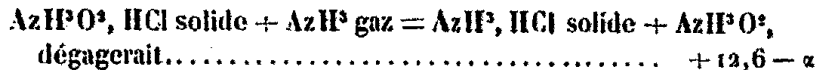
Ces mesures thermiques montrent que le déplacement de l'oxyammoniaque par l'ammoniaque est total, c'est-à-dire proportionnel au poids de cette base. Il en est ainsi, même quand on emploie seulement la moitié de l'ammoniaque nécessaire pour une décomposition complète.

L'oxyammoniaque est donc une base des plus faibles ; aussi ses sels offrent-ils une réaction acide très prononcée. Je me suis assuré que l'acide sulfurique, qui lui est combiné, pourrait être à la rigueur dosé par un essai alcalimétrique ; à peu près comme la soude dans le borax, mais par un essai inverse.

11. Les *alcalis concentrés* se comportent bien différemment ; car ils déterminent la décomposition de l'oxyammoniaque elle-même. C'est ainsi qu'avec la *potasse concentrée* il y a destruction de l'oxyammoniaque, comme il a été dit page 365.

12. *Ammoniaque.* — 1° Avec une solution aqueuse d'ammoniaque saturée vers zéro, l'oxyammoniaque est déplacée dans ses sels, sans éprouver de décomposition, même au bout de plusieurs jours.

2° Avec le gaz ammoniac et le chlorhydrate d'oxyammoniaque solide, il y a décomposition lente de l'oxyammoniaque. La théorie indique que le déplacement proprement dit :



$\alpha$  étant la chaleur de dissolution de  $\text{AzH}^3\text{O}^2$ , composé qui paraît être liquide.

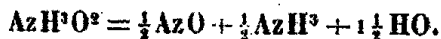
En fait, j'ai observé que le chlorhydrate d'oxyammoniaque sec absorbe le gaz ammoniac immédiatement, dans la proportion d'un équivalent et même un peu plus. Si l'on emploie un excès notable de gaz ammoniac, en opérant sur le mercure, et si l'on enlève aussitôt cet excès au moyen d'une pipette à gaz, le gaz séparé renferme à peine quelques centièmes d'un gaz peu soluble dans l'eau (azote ou protoxyde d'azote) : ce qui montre que la décomposition de l'oxyammoniaque est presque insensible dans ces conditions.

Cependant le gaz ainsi séparé contient quelques centièmes de vapeur d'oxyammoniaque. On peut s'en assurer par le procédé suivant. On traite ce gaz par quelques gouttes d'eau, qui dissolvent

la vapeur d'oxyammoniaque, en même temps que l'ammoniaque; on enlève les gaz non dissous, au moyen d'une pipette à gaz; puis on ajoute à l'eau un gros morceau de potasse (humectée préalablement à la surface, de façon à éliminer les gaz adhérents): dans ces conditions, l'oxyammoniaque qui existait dans l'eau, et par conséquent dans le gaz ammoniacal que cette eau avait dissous, se trouve aussitôt détruite avec formation d'azote, qui se produit réellement et qu'il est facile de constater ensuite.

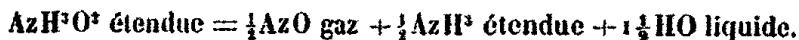
L'oxyammoniaque peut donc être regardée, d'après ces faits, comme existant, en liberté et à l'état liquide, dans l'éprouvette, où elle imprègne le chlorhydrate d'ammoniaque. Sa tension de vapeur, telle qu'elle résulte des essais précédents, indiquerait un point d'ébullition voisin de celui de l'eau.

Mais l'oxyammoniaque ainsi formée ne subsiste pas longtemps à l'état de pureté; elle se détruit peu à peu, en donnant surtout naissance à du protoxyde d'azote et à de l'ammoniaque :



Au bout de quarante-huit heures, près des deux tiers avaient éprouvé cette transformation, comme je m'en suis assuré par une analyse exacte faite sur les produits dérivés d'un poids connu de chlorhydrate; un septième environ s'était changé en même temps en azote et ammoniaque.

La réaction fondamentale, qui produit ici le protoxyde d'azote, dégage, d'après le calcul : + 48^{cal},4; nombre qui se rapporte aux conditions suivantes :



La réaction réelle, AzH³ étant supposé gazeux et  $\alpha$  étant la chaleur de dissolution de AzH³O², dégage : + 39,6 —  $\alpha$ .

On voit que toutes ces quantités sont fort inférieures à la chaleur dégagée par la réaction qui engendre l'azote, soit + 57,0; ce qui explique pourquoi cette dernière réaction devient prépondérante sous l'influence de la potasse concentrée.

13. Il résulte de ces faits que l'oxyammoniaque est stable seulement en présence des acides, agents dont l'union lui enlève une partie de son énergie. C'est là d'ailleurs un résultat général en Chimie : un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable (voir p. 187).



J'ai vérifié de même que le gaz chlorhydrique en excès, aussi bien que le fluorure de bore, ne détermine pas la décomposition de l'oxyammoniaque, malgré leur avidité pour l'eau qui pourrait être formée à ses dépens. Mais cette stabilité relative s'explique par les considérations précédentes, c'est-à-dire en raison de la formation des composés salins.

Au contraire, l'oxyammoniaque libre, ou dissoute dans une très petite quantité d'eau, c'est-à-dire douée de toute son énergie, manifeste une extrême tendance à une destruction spontanée, et cette destruction s'opère suivant un mode qui dégage d'autant plus de chaleur qu'elle s'effectue plus brusquement.

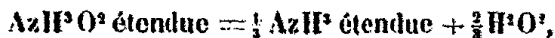
14. Insistons sur ces divers procédés de décomposition :

1° La décomposition la plus simple,



Mais cette réaction n'a pas été observée : l'hydrogène naissant demeure entièrement uni à l'azote, dans ces conditions, et il forme de l'ammoniaque, formation accompagnée par un nouveau dégagement de chaleur.

2° C'est ainsi que l'on voit s'opérer, dans une réaction brusque, la transformation d'un tiers de l'azote en ammoniaque,



réaction qui dégage en plus + 7,0 ; soit en tout : + 57,0.

On remarquera encore l'absence du composé AzH, lequel semblerait devoir apparaître dans ses conditions. Je l'ai spécialement recherché ; mais je n'ai pu en obtenir trace, malgré tous mes efforts.

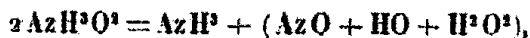
La formation de l'eau elle-même, qui paraît *a priori* devoir s'effectuer de préférence, n'est prépondérante que dans la réaction brusque que détermine la potasse ; probablement en raison de la tendance de cet alcali à former des hydrates, avec dégagement de chaleur. Ainsi, l'influence la plus légère détermine le sens dans lequel se détruit cet édifice instable.

3° Au contraire, dans la décomposition spontanée de l'oxyammoniaque, telle qu'elle a lieu lentement en présence du gaz ammoniac, on voit apparaître surtout le protoxyde d'azote,



avec un dégagement de chaleur moindre (+ 48,4 × 2, au lieu de + 57,0 × 2, tous les corps étant supposés dissous).

13. *Constitution.* — Ce dernier dédoublement, opéré sur 2 molécules d'oxyammoniaque, dont l'une prend l'hydrogène à l'autre, rappelle le dédoublement d'un aldéhyde en alcool (ou plutôt en carbure) et acide correspondants :



analogue à



On remarquera ici que *la décomposition lente de l'oxyammoniaque est à la fois celle qui développe le moins de chaleur et celle qui se produit de préférence, dans les conditions les plus ménagées. Elle a lieu d'ailleurs exactement à la même température que la décomposition qui dégage le plus de chaleur.*

Mais ces diverses relations n'ont rien de nécessaire, et l'on pourrait citer des *exemples* contraires où *une décomposition lente dégage plus de chaleur qu'une décomposition rapide opérée à la même température* (décomposition du bioxyde de baryum par un acide étendu, avec formation rapide d'eau oxygénée, laquelle se décompose lentement en eau et oxygène libre; décomposition d'un hypochlorite par un acide étendu, etc.).

*La température initiale des réactions n'est pas liée davantage d'une manière générale avec leur inégale valeur thermique; ainsi que le montre la comparaison des réactions du chlorate et de l'iodate de potasse. Bref les conditions d'action plus ou moins rapide, ou de température initiale plus ou moins élevée, ne sont pas celles qui règlent les phénomènes.*

Au contraire, *les phénomènes sont déterminés, d'une part, par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial; et, d'autre part, par la tendance de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée. Ce dernier état finit par être réalisé en totalité, toutes les fois que les corps correspondants peuvent commencer à se produire dans les conditions des expériences. C'est précisément pour éviter, autant que possible, la réalisation des conditions favorables à la production de ces derniers corps que l'on évite d'élever la température et de brusquer les réactions. On se maintient ainsi le plus possible au voisinage du type moléculaire primitif.*

Sans insister davantage sur cet ordre de considérations, je me résume en disant que les observations thermiques confirment et précisent les propriétés instables de l'oxyammoniaque, instabilité due au caractère exothermique de ses diverses décompositions.

§ 5. — Chaleur de formation de quelques alcalis organiques.

PREMIÈRE SECTION. — *Notions générales.*

1. L'ammoniaque, en s'unissant avec les composés organiques, tels que carbures d'hydrogène, alcools, aldéhydes, acides, forme des composés de diverses natures, des alcalis et des amides en particulier. On les signale ici d'une manière générale; mais ce n'est pas le lieu d'en retracer le tableau; on le trouvera dans mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, t. II, p. 224 et 313 (1). L'étude thermique de ces composés est à peine ébauchée. Elle présenterait beaucoup d'intérêt pour la connaissance de la force des matières explosives, dérivées des sels ammoniacaux, des cyanures, des composés diazoïques, etc. J'ai mesuré la chaleur de formation des composés cyaniques, de plusieurs composés diazoïques et de quelques alcalis et amides. La série cyanique et les composés diazoïques formant l'objet de Chapitres spéciaux, j'examinerai seulement ici les alcalis et les amides.

2. J'ai entrepris cette détermination pour les alcalis susceptibles de prendre l'état gazeux à la température ordinaire, et j'ai mesuré la chaleur de combustion de deux d'entre eux, par détonation, dans ma bombe calorimétrique (p. 228). Les seuls que j'aie pu obtenir purs sont : l'éthylamine, achetée chez M. Kahlbaum, de Berlin (2);

Et la triméthylamine, que M. Vincent, avec une rare obligeance, avait bien voulu mettre à ma disposition en quantités considérables, lors de la dernière Exposition universelle. J'en ai profité pour pousser plus loin l'étude de cette base, qui m'a fourni des résultats inattendus, quant à son hydratation et à son énergie relative.

DEUXIÈME SECTION. — *Éthylamine.*

1. Cet alcali est gazeux en été; il bout à 18°,5, il est extrêmement soluble dans l'eau et forme des sels bien définis.

2. *Analyse.* — Sa pureté a été vérifiée par l'analyse eudiométrique.

(1) 2^e édition (1881), publiée avec la collaboration de M. Jungfleisch, chez Dunod.

(2) La méthylamine du même fabricant renfermait au contraire 25 pour 100 de diméthylamine dans un échantillon; 39 pour 100 dans un autre acheté à une époque différente; d'après les analyses eudiométriques que j'ai faites sur les corps gazeux.

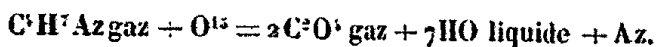
trique, procédé plus sensible que l'analyse pondérale pour de tels composés. Voici les résultats en volume :

*Éthylamine.*

	Volume du gaz.	CO ² produit.	Azote.	Diminution totale après combustion et absorption de CO ² .
Trouvé.....	100	201	50,5	428
Calculé.....	100	200	50	425

3. *Chaleur de combustion de l'éthylamine.* — J'ai procédé en opérant sur un poids connu d'alcali liquide, renfermé dans une ampoule scellée (ce Volume, p. 232). Comme contrôle, on a pesé l'acide carbonique. Dans les détonations, il ne s'est pas formé d'acide cyanhydrique, et seulement des traces négligeables de composés nitreux. On a tenu compte dans les calculs de l'eau vaporisée.

Quatre détonations, faites sur des poids de base compris entre 0^{sr}, 110 et 0^{sr}, 120, ont fourni, vers 20°, 5, avec l'éthylamine gazeuse (C²H⁷Az = 45^{sr}), à volume constant :



D'après le poids initial de l'alcali.	D'après le poids final de l'acide carbonique.
^{Cal} 416,3	^{Cal} 413,0
409,3	403,3
400,7	406,4
<u>402,7</u>	<u>416,4</u>
Moyenne.. 407,2	409,3

La moyenne générale : + 408,5, doit être accrue de 1,2, pour passer à la chaleur de combustion ordinaire, sous pression constante : ce qui fait + 409^{Cal}, 7.

Ce nombre comporte une limite d'erreur voisine de  $\pm 4^{\text{Cal}}$ , incertitude qui se retrouve dans les déductions suivantes.

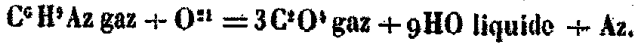
4. *Chaleur de formation.* — La chaleur de combustion des éléments étant + 429,5, on a pour la chaleur de formation :

Depuis les éléments :

C ¹ (diamant) + H ² + Az = C ² H ⁷ Az gaz.....	+ 19,8
C ¹ (charbon) Id. ....	+ 25,8



nations, faites sur des poids de base compris entre 0^{gr}, 112 et 0^{gr}, 186, ont fourni pour C⁶H⁹Az (59^{gr}), à volume constant,



D'après le poids initial : 586,2; 583,5; 601,1; moyenne : + 590,3.

D'après le poids final de l'acide carbonique, en moyenne : + 591,7.

La moyenne générale est + 590,5; ce qui donne, pour la chaleur de combustion à pression constante : + 592,0, avec une limite d'erreur voisine de + 6^{cal}, incertitude qui s'applique aux déductions suivantes.

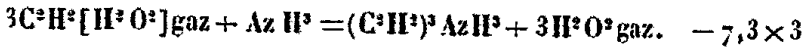
4. *Chaleur de formation.* — Depuis les éléments :

C ⁶ (diamant) + H ⁹ + Az = C ⁶ H ⁹ Az gaz.....	- 9,5
C ⁶ (charbon) Id. ....	- 0,5

Depuis l'ammoniaque :

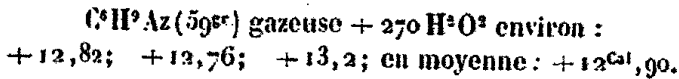
C ⁶ (diamant) + H ⁶ + AzH ³ = C ⁶ H ⁹ Az gaz.....	+ 2,7
C ⁶ (charbon) Id. ....	+ 6,3

Depuis l'alcool méthylique :



J'insiste sur les limites d'erreur que comporte ce genre de calcul, afin de prévenir toute illusion. Les déductions précises, que l'on peut tirer des chaleurs de combustion, ne sont réellement valables que pour des chaleurs de combustion peu élevées, ou pour des différences très considérables.

5. *Dissolution dans l'eau.* — Trois expériences, faites vers 20°, sur des poids de base respectivement égaux : à 4^{gr}, 753, 4^{gr}, 994, 4^{gr}, 633 et dissous séparément dans 400^{gr} d'eau, ont fourni pour



Ce chiffre est égal à la chaleur de dissolution de l'éthylamine, et il accuse dans les deux bases une affinité toute spéciale pour l'eau.

6. *Dilution.* — Cette affinité peut être mise en évidence plus nettement encore pour la triméthylamine, par les expériences de dilution.

Une liqueur saturée vers 19° renfermait 40gr,6 de base par litre ou 478^{gr} par kilogramme. Sa densité était : 0,858 à 16°. Elle répondait à C⁶H⁹Az + 7,17HO.

Étendue avec trente fois son volume d'eau, elle a dégagé :

$$+ 3^{\text{cal}}, 89, \text{ à } 19^{\circ}.$$

Dans d'autres essais de dilution progressive,

(C ⁶ H ⁹ Az + 7,50HO), diluée jusqu'à 250 H ² O ^l , a dégagé...	+ 3,85
(C ⁶ H ⁹ Az + 23,7HO), à 20° (D = 0,944),	Id. + 1,44
(C ⁶ H ⁹ Az + 54HO), à 22°	Id. + 0,41
(C ⁶ H ⁹ Az + 105HO), à 22°	Id. + 0,14
(C ⁶ H ⁹ Az + 210HO), à 22°	Id. + 0,00

On voit que C⁶H⁹Az, en s'unissant à 7,17HO, dégage seulement : + 9^{cal}, 0, et que sa dilution ultérieure dégage près de moitié autant de chaleur.

Comme terme de comparaison, on rappellera ici quelques chiffres obtenus avec l'ammoniaque :

(AzH ³ + 7 HO), par sa dilution ultérieure, dégage : + 0,32
(AzH ³ + 19HO), dégage seulement..... + 0,02

Ces chiffres montrent que l'ammoniaque a bien moins de tendance que la triméthylamine à former des hydrates.

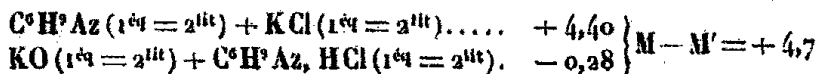
La chaleur de dilution de cette dernière base concentrée est très considérable; et sa grandeur atteint même une valeur double de celle de la potasse et de la soude, prises au degré de concentration équivalent. La chaleur de dilution de la triméthylamine concentrée est tout à fait comparable à la chaleur de dilution des hydracides.

Or, de tels chiffres traduisent la formation de certains hydrates successifs (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 151, 167) : circonstance fort importante dans l'étude des réactions des hydracides, aussi bien que dans celles de la triméthylamine.

7. Formation des sels dissous. — J'ai trouvé, à 21° :

C ⁶ H ⁹ Az (1 ^{ét} = 5 ^{lit} + HCl (1 ^{ét} = 2 ^{lit} ),.....	+ 8,9
» + C ⁶ H ⁹ O ³ (1 ^{ét} = 2 ^{lit} ),.....	+ 8,3
» + SO ³ H (1 ^{ét} = 2 ^{lit} ),.....	+ 10,9

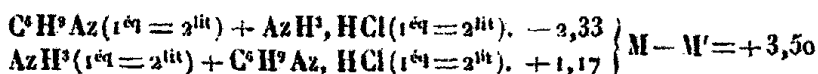
Comme contrôle, par double décomposition réciproque :



Il résulte de ces données que la chaleur dégagée par l'union de la potasse avec l'acide chlorhydrique surpasse de + 4,7 celle que dégage la triméthylamine (p. 181) : ce qui donne, pour l'union de cette base dissoute avec l'acide chlorhydrique étendu, la valeur + 9,0; chiffre concordant avec le précédent.

On voit aussi, par les expériences numériques ci-dessus, que la potasse déplace entièrement, ou à peu près, la triméthylamine dissoute dans ses composés acides. Cependant il semble qu'il y ait quelque indice de partage.

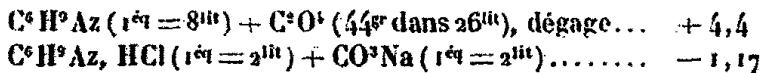
J'ai trouvé encore :



Le partage de l'acide entre les deux bases est ici évident. Il est dû sans doute à la formation des hydrates dissous de la triméthylamine, signalés plus haut, ainsi que de son hydrate, étudié plus loin. Sans nous y arrêter autrement, bornons-nous à dire que l'on déduit de ces nombres, pour la chaleur de neutralisation de la triméthylamine par l'acide chlorhydrique : + 8,95.

Les trois valeurs trouvées : 8,9; 9,0; 8,95 sont concordantes. Elles sont plus faibles d'un tiers à peu près que les chaleurs de neutralisation de la potasse par les acides correspondants; elles sont même inférieures aux chiffres obtenus avec de l'ammoniaque. Leurs valeurs numériques se rapprochent au contraire des chaleurs de neutralisation des mêmes acides par l'oxyammoniaque et par l'aniline, bases beaucoup plus faibles que l'ammoniaque.

On a trouvé encore :



Le dernier chiffre indique la transformation du chlorhydrate de triméthylamine en chlorure de sodium; la base forte, c'est-à-dire la soude, prenant l'acide fort, c'est-à-dire l'acide chlorhydrique, comme il arrive entre le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de sodium, et pour les mêmes motifs. J'ai développé ailleurs la théorie de ce genre de réactions (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 712 et 717).



Si l'on suppose la réaction totale, on en tire que :

$\text{CO}^2$  dissous +  $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}$  dissoute, dégagerait : + 4,1,  
en présence de  $4^{\text{m}}$  d'eau.

En présence de  $17^{\text{m}}$  d'eau, l'expérience a fourni un nombre plus faible : ce qui accuse la dissociation graduelle du carbonate par dilution; toujours comme avec l'ammoniaque (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 477 à 485).

8. *Chlorhydrate de triméthylamine.* — J'ai donné plus haut la chaleur de formation de ce sel dans l'état dissous. Pour l'évaluer dans l'état solide, j'en ai déterminé la chaleur de dissolution sur un bel échantillon, donné par M. Vincent, et que j'ai séché avec soin sur du papier buvard, sous une cloche à côté de l'acide sulfurique.

Son analyse répondait sensiblement à la formule



J'ai dissous  $10^{\text{gr}}$  de ce sel dans  $500^{\text{gr}}$  d'eau, à  $18^{\circ}$ .

Il s'est produit une absorption de chaleur assez faible et qui répondait à  $-0^{\text{cal}},50$  pour



D'après ce chiffre,



Cette valeur est inférieure à la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque solide, à partir de ses composants gazeux, soit : +  $42^{\text{cal}}, 5$ .

Mais le chiffre qui s'en déduit ne représente probablement pas la véritable chaleur de formation du chlorhydrate de triméthylamine, tel qu'il existe dans ses dissolutions étendues. En effet, ce sel attire la vapeur d'eau atmosphérique avec une telle avidité, qu'il tombe presque aussitôt en déliquescence : ce qui est l'indice de la formation d'un hydrate défini dans ses dissolutions; tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque paraît exister dans ses dissolutions sous l'état anhydre.

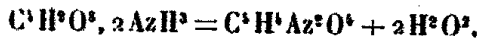
La chaleur de formation du chlorhydrate de triméthylamine anhydre devrait donc être accrue, dans ses dissolutions, de la chaleur de formation de son hydrate; si l'on voulait calculer l'énergie réellement mise en jeu dans la formation du chlorhydrate de

triméthylamine dissous, c'est-à-dire l'énergie véritable qui intervient dans les réactions de ce corps (1).

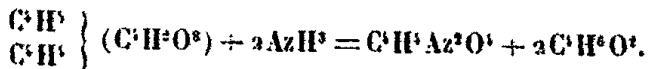
### § 6. — Chaleur de formation de quelques amides.

1. Les amides dérivent, en général, de l'union des acides et de l'ammoniaque, avec séparation d'eau : ce sont des sels ammoniacaux privés des éléments de l'eau. Cette classe comprend une multitude de composés de la plus haute importance ; elle s'étend même jusqu'aux principes albuminoïdes, qui sont la base des tissus et des organes animaux. Beaucoup de matières explosives s'y rattachent également. Mais leur étude thermique est encore peu avancée ; à l'exception de celle de la série cyanique qui sera étudiée dans l'un des Chapitres suivants. En dehors de cette série, je n'ai guère examiné jusqu'ici que deux amides, l'oxamide et le formamide. Je vais en donner la chaleur de formation.

2. *Oxamide.* — L'oxamide est un corps solide, presque insoluble, qui diffère de l'oxalate d'ammoniaque par les éléments de l'eau :



Il peut être obtenu, soit par la décomposition effective du sel ; soit par la réaction de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, réaction plus accessible aux mesures :



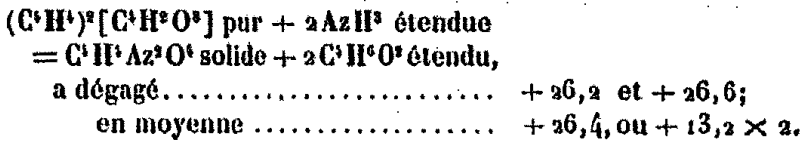
En effet, la réaction de l'ammoniaque sur l'éther oxalique est immédiate. J'ai profité de cette circonstance pour déterminer la chaleur de formation de l'oxamide. Je prends, par exemple, 15^g,9495 d'éther oxalique et 10^{cc} d'une solution très concentrée d'ammoniaque (renfermée dans une ampoule),



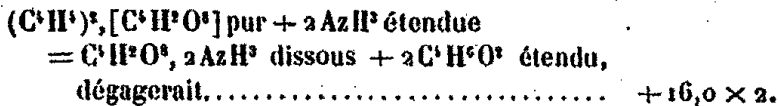
les deux corps étant mis en présence dans un petit récipient immergé dans l'eau du calorimètre. La réaction est complète au bout de trois à quatre minutes. On mêle alors les produits avec l'eau du

(1) Il faut d'ailleurs tenir compte aussi de son état propre de dissociation en hydrate et sel anhydre (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 445).

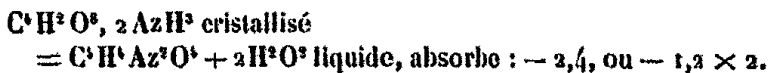
calorimètre, de façon à ramener le tout à l'état de dissolution aqueuse étendue. Tous calculs faits (1) :



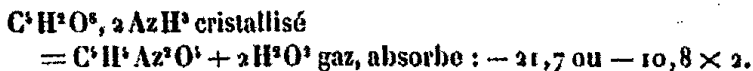
Or la formation de l'oxalate d'ammoniaque, au moyen de l'éther oxalique et de l'ammoniaque, en présence d'une grande quantité d'eau,



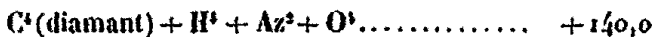
En retranchant de la différence  $(16,0 - 13,2) \times 2$ , la chaleur de dissolution de l'oxalate d'ammoniaque, soit  $-4,0 \times 2$ , on trouve que la formation de l'oxamide depuis le sel solide :



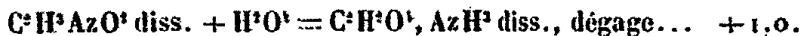
Dans les conditions de la métamorphose directe, par l'action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque, l'eau prend l'état gazeux. Dès lors :



On tire des mesures précédentes la chaleur de formation de l'oxamide, depuis les éléments :



3. *Formamide.* — J'ai trouvé encore que la transformation de l'amide formique en acide formique et ammoniaque (ou plutôt en chlorhydrate d'ammoniaque) s'opère au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. D'après les chiffres obtenus, la réaction



(1) J'ai étudié également l'action de l'ammoniaque étendue sur l'éther oxalique, dissous à l'avance dans une grande quantité d'eau. Cette réaction a dégagé :  $+ 8,2 \times 2$ . Elle ne donne pas naissance à de l'oxamide, tous les corps demeurant dissous, même après plusieurs jours, sans doute sous la forme d'éther oxamique.

La réaction inverse, les deux états étant pareillement comparables, absorbe donc  $-1,6$ ; chiffre très voisin de  $-1,2$  observé avec l'oxamide. Il est très voisin aussi de l'absorption de chaleur produite dans la formation des éthers.

Réciproquement, la fixation de l'eau sur l'oxamide (comme sur le formamide), avec production de sels ammoniacaux, dégage de la chaleur : soit  $+2,4$  pour l'oxamide; toujours comme la fixation de l'eau sur les éthers.

4. On voit par là que *l'hydratation des composés organiques dégage en général de la chaleur*: qu'il s'agisse de la décomposition des éthers dissous en acides et alcools étendus, ou de la transformation des amides en sels ammoniacaux; ou bien encore de la transformation des acides anhydres en acides hydratés, ou des chlorures acides en acide chlorhydrique et acides organiques étendus. C'est là un résultat très général, sur lequel j'ai appelé l'attention dès 1865, et qui se trouve confirmé et précisé par les présentes expériences. Il est facile d'en comprendre toute l'importance dans la théorie de la chaleur animale.

A un point de vue plus technique, cette relation, et particulièrement les valeurs trouvées pour l'hydratation de l'oxamide et du formamide, peut servir à calculer approximativement la chaleur de formation des composés amidés, susceptibles d'être utilisés dans la fabrication des matières explosives.



## CHAPITRE VIII.

### CHALEUR DE FORMATION DU SULFURE D'AZOTE (1).

#### PREMIÈRE SECTION. — Sulfure d'azote.

1. Le sulfure d'azote est un corps explosif, jaune, solide, cristallisé, répondant à la formule  $AzS^2$  et à l'équivalent 46.

On le prépare par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de soufre, dissous dans le sulfure de carbone (2).

L'échantillon employé dans mes essais a fourni à l'analyse

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	69,64	69,56
S.....	30,41	30,44
H.....	0,01	"
	<hr/> 100,06	<hr/> 100,00

2. Le sulfure d'azote est stable à la température ordinaire. Il se conserve sans altération, à l'air sec et à l'air humide. Il peut être mouillé et séché ensuite à 50°, sans altération appréciable; ces opérations étant même répétées plusieurs fois.

Sa densité à 15° a été trouvée égale à 2,22.

Le sulfure d'azote détone avec violence sous le choc du marteau; toutefois sa sensibilité au choc est moindre que celle du fulminate de mercure.

Par échauffement, il déflagre à 207° et au-dessus. Cependant sa décomposition est beaucoup plus lente que celle du fulminate de mercure, ou de l'azotate de diazobenzol. Remarquons que cette température de déflagration est voisine de celle de la combustion du soufre à l'air libre.

(1) Cette étude a été faite en commun avec M. Vieille.

(2) Foniox et Gélus, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXII, p. 385.

3. *Chaleur de détonation.* — On a provoqué la décomposition du sulfure d'azote dans une atmosphère d'azote pur et sec, au milieu d'une bombe doublée de platine.

Le feu était mis par un fil métallique très fin, plongé dans la matière et porté à l'incandescence au moyen d'un courant électrique.

Deux expériences ont donné, à volume constant :

Poids de la matière.	Chaleur dégagée par gramme.	Par équivalent (46 ^{gr} )
2 ^{gr} ,997.....	701,1	
2 ^{gr} ,979.....	<u>700,4</u>	
	700,7	+ 32 ^{Cal} ,2

A pression constante, on aurait eu : + 31,9.

L'expérience a donné pour 1^{er} : 243^{cc},1 de gaz (volume réduit à 0° et 0^m,760);

La théorie exige : 242^{cc},1.

Ces gaz étaient constitués par de l'azote pur, à  $\frac{1}{1000}$  près.

Ainsi la décomposition s'est produite suivant l'équation



c'est-à-dire que le sulfure d'azote s'est décomposé purement et simplement en ses éléments.

4. *Chaleur de formation.* — On conclut de ces résultats que la formation du sulfure d'azote, depuis ses éléments,



à volume constant; soit - 31^{Cal},9 à pression constante.

Cette formation est donc endothermique; ce qui explique pourquoi elle n'a pas lieu directement. Mais elle s'opère en faisant agir le gaz ammoniac sur le chlorure de soufre. Le chlore de ce dernier s'unit à l'hydrogène de l'ammoniaque, pour former de l'acide chlorhydrique et, consécutivement, du chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que le sulfure d'azote prend naissance :



Cette transformation dégage en définitive : + 123^{Cal},0

L'énergie consommée dans l'association du soufre et de l'azote (- 31,9) est ainsi fournie par la formation de l'acide chlorhydrique, ou plutôt par celle du chlorhydrate d'ammoniaque, aux dépens du chlorure de soufre et du gaz ammoniac (+ 230,1 - 75,2).

5. On remarquera que la combinaison de l'azote avec le soufre absorbe de la chaleur ( $- 31^{\text{Cal}},9$ ); précisément comme la combinaison de l'azote avec l'oxygène ( $- 21^{\text{Cal}},6$ ). Le sulfure d'azote est donc analogue au bioxyde d'azote par son caractère endothermique, aussi bien que par sa formule. C'est là une nouvelle preuve de l'analogie générale qui existe entre les conditions de formation des composés oxygénés et celles des composés sulfurés.

Il est difficile de pousser plus loin ces rapprochements entre les chaleurs de formation, attendu que les états des deux composés ne sont pas comparables, non plus que les états des éléments; quoiqu'il puisse se produire une certaine compensation entre l'état solide du soufre et celui du sulfure d'azote.

6. *Chaleur de combustion.* — Si l'on opère à l'air ou dans l'oxygène, le sulfure d'azote brûle



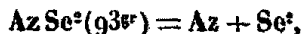
et dégage :  $+ 101,1$ , à pression constante.

#### DEUXIÈME SECTION. — Sélénure d'azote.

1. Ce composé est analogue au sulfure d'azote; il a été récemment l'objet d'une étude approfondie de la part de M. Verneuil (¹), qui en a fixé la formule :  $\text{AzSe}^2$ . Ce savant a bien voulu nous en donner un échantillon, pour les recherches que nous poursuivons, M. Vieille et moi, sur les corps explosifs.

C'est une poudre rouge orangé, amorphe, d'un maniement fort dangereux. Elle détone vers  $230^{\circ}$ , d'après M. Verneuil. Elle détone aussi soit par la friction, soit par un choc très léger de fer sur fer, ou par un choc un peu plus fort de bois sur fer. Le contact d'une goutte d'acide sulfurique la fait détoner.

2. *Chaleur de détonation.* — Nous en avons réalisé l'explosion dans notre appareil ordinaire, par le même procédé que celle du sulfure d'azote. En opérant sur  $3^{\text{e}}$  de matière, deux essais ont fourni, pour la réaction



$+ 42^{\text{Cal}},9$  et  $+ 42^{\text{Cal}},4$  : en moyenne  $+ 42^{\text{Cal}},6$  à volume constant,

---

(¹) *Bulletin de la Société Chimique*, 2^e série, t. XXXVIII, p. 548.

soit  $+ 42^{\text{cal}}, 3$  à pression constante; valeur qui n'est qu'approximative, à cause de la difficulté de purifier entièrement la substance.

3. *Chaleur de formation.* — On en conclut que le sélénure d'azote est formé, depuis ses éléments, avec une absorption de chaleur égale à  $- 42^{\text{cal}}, 3$ , sous pression constante.

4. *La chaleur de combustion*



est égale à  $+ 99^{\text{cal}}, 9$ .

5. Ainsi le sélénure d'azote est une combinaison endothermique ( $- 42, 3$ ). Il vient, sous ce rapport, se ranger à côté de ses congénères, le bioxyde d'azote ( $- 21^{\text{cal}}, 6$ ) et le sulfure d'azote ( $- 31^{\text{cal}}, 9$ ); l'état des corps étant même à peu près comparable pour le sulfure et pour le sélénure d'azote, et les chaleurs absorbées formant une sorte de progression arithmétique, dont la raison est voisine de 10,5. Elles croissent, en tous cas, en valeur absolue avec l'équivalent: conformément à une relation assez générale parmi les séries de composés analogues (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXII, p. 391), telles que la série du chlore, du brome et de l'iode; la série de l'azote, du phosphore et de l'arsenic; la série de l'oxygène, du soufre et du sélénium, etc.

Il en résulte que dans de telles séries le caractère explosif des composés endothermiques devient de plus en plus prononcé, à mesure que leur poids atomique devient lui-même plus considérable



# TABLE ANALYTIQUE

## DU TOME PREMIER.

Pages.	
v....	PRÉFACE.
xiii..	PRÉFACE DE LA SECONDE ÉDITION (1872).
xvii..	Table des divisions du Tome premier.
xix..	Liste des figures.
xxi..	Errata des deux volumes.
1....	Introduction. — Des matières explosives en général. — Force expansive des gaz. — Explosion, détonation; effets mécaniques.
2....	Conditions diverses de la production de ceux-ci. — Réactions chimiques. Mélanges gazeux. — Mélanges solides. — Combustibles oxygénés.
3....	Théorie définissant la force des matières explosives.
4....	Division de l'Ouvrage.

## LIVRE PREMIER.

### PRINCIPES GÉNÉRAUX.

7....	CHAPITRE I ^{er} . — FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN GÉNÉRAL. Définition de la force; deux sens, pression et travaux mécaniques. — Liste des principaux travaux accomplis par les matières explosives.
9....	Travail maximum. — Énergie potentielle; chaleur dégagée; répartition de l'énergie.
10....	Poudres brisantes, fulminate.
11....	Poudres fortes et rapides, dynamite.
12....	Poudres fortes et lentes, poudre noire.
13....	Données nécessaires pour définir la force d'une matière explosive: réaction chimique; chaleur dégagée; volume des gaz; vitesse de la réaction. — Division du Livre.
15....	CHAPITRE II. — COMPOSITION CHIMIQUE. § 1. <i>Composition initiale.</i> — Mélanges. — Composés définis. — Corps explosifs. — Matières inflammables. — Grison. — Combustion interne des principes oxygénés. — Composés exempts d'oxygène. — Mélange avec une substance inerte.
17....	Trois cas fondamentaux, suivant le rapport entre l'oxygène et les éléments combustibles. — Les mélanges à combustion totale ne sont pas toujours préférables.
18....	Mélanges par substitution de corps équivalents.
19....	§ 2. <i>Produits de l'explosion.</i> — Composés renfermant une dose suf-

Pages.

- flsante d'oxygène. — L'oxygène faisant défaut, les produits varient suivant les conditions.
- 20.... Les sept modes de décomposition de l'azotate d'ammoniaque.
- 22.... Échauffement progressif ou réaction brusque. — Produits et effets variés de l'explosion d'un même corps.
- 23.... § 3. *Dissociation*. — Elle modifie la chaleur dégagée et le volume des
- 24.... gaz. — La pression d'un système gazeux est toujours diminuée par la dissociation.
- 26.... La chaleur dégagée par une réaction à volume constant, avec formation exclusive de produits gazeux, augmente toujours la pression.
- 27.... Température calculée et température réelle. — Pression calculée et pression réelle. — Influence sur la dissociation : état limite.
- 28.... Influence de la dissociation sur la loi de la détente.
- 29.... La chaleur totale et le travail maximum développés par une matière explosive sont indépendants de la dissociation.
- 30.... § 4. *Tableau des équivalents chimiques et des poids atomiques*.
- 31.... CHAPITRE III. — CHALEUR DÉGAGÉE.  
La chaleur produite est généralement positive. — Elle peut être négative par exception.  
Calcul de la chaleur dégagée. — Définition de la calorie ordinaire et de la grande Calorie. — Exemple de calcul.
- 32.... Chaleur dégagée à volume constant. — Formule. — Application.
- 33.... Combustions incomplètes. — Air contenu dans la capacité; matière des parois.
- 34.... Effets mécaniques simultanés.
- 35.... Énergie potentielle d'une matière explosive. — Elle est distincte de la chaleur de combustion. — Chaleur ré pondant aux composés dissociés. Comparaison entre le potentiel d'une matière explosive et le travail que peuvent fournir les gaz développés. — Résultats pratiques.
- 37.... CHAPITRE IV. — PRESSION DES GAZ.  
§ 1. *Volume des gaz*. — Le volume des gaz peut être observé ou calculé.
- 38.... Tableau du poids du litre des principaux gaz.
- 39.... Calcul théorique de ce poids. — On déduit directement le volume des gaz de la formule de la réaction.  
Volume et poids moléculaires. — Formules générales.
- 41.... Réserves relatives aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.
- 42.... § 2. *Température*. — Mesures directes. — Calcul théorique.  
Elle est indépendante de la grandeur de la capacité. — Elle est diminuée par la dissociation.
- 43.... Influence des changements d'état. — Calcul pour un mélange d'hydrogène et d'oxygène.
- 44.... § 3. *Chaleur spécifique*. — Ses variations avec la température et la pression. — Hypothèse relative aux gaz composés.
- 46.... § 4. *Pression*. — *Première section*. — *Mesures directes*. — Appareils divers.
- 47.... *Crusher* de la Commission des substances explosives. — Tarage.
- 50.... Théorie des manomètres à écrasement de MM. Sarrau et Vicille. — Cas limites. — Données relatives à la poudre de guerre, au picrate de potasse, au coton-poudre, à la dynamite.

- Pages.
- 52.... La pression n'est pas uniforme dans les explosions.
- 53.... *Deuxième section. — Calculs théoriques. —* Calculs d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. — Formules relatives à l'unité de poids; au poids moléculaire; au cas où une portion des produits est solide ou liquide.
- 55.... Doutes relatifs aux hypothèses employées.
- 56.... Relation de Clausius pour la pression en vase clos.
- 57.... Vérifications fournies par le fulminate de mercure et le sulfure d'azote.
- 59.... *Troisième section. — Densité de chargement et pression spécifique. —* La pression proportionnelle à la densité de chargement.
- 60.... Vérification pour les faibles pressions et pour les très grandes pressions.
- 61.... Définition de la pression spécifique. — Effort maximum pour les matières dont la densité est plus petite ou plus grande que l'unité.
- 62.... Cas où une portion de la matière conserve l'état solide. — Formules diverses. — Dynamite. — Poudre de guerre d'après Noble et Abel.
- 64.... Signification physique de ces calculs pour les faibles densités de chargement.  
Pression permanente.  
*Quatrième section. — Produit caractéristique. —* Sa définition. — Densités de chargement différentes. — Cas où il y a des substances fixes.
- 65.... Ce produit tend à devenir proportionnel à la pression théorique. — Relation avec le nombre des atomes. — Signification empirique.
- 68.... CHAPITRE V. — *Degré des réactions explosives.*  
§ 1. — *Notions générales. —* Vitesse de la transformation chimique dans une masse qui fait explosion; son influence sur les effets développés : broiement, dislocation, ébranlement général, commotion ondulatoire.
- 69.... Division du Chapitre.
- 70.... § 2. *Origine des réactions. —* Mise de feu; origines diverses. — Température initiale. — Nécessité d'un premier échauffement qui se transmet par divers procédés.  
La décomposition d'une même matière peut avoir lieu à des températures très différentes et avec des vitesses corrélatives. — Influence de ce fait sur la formation des composés secondaires.
- 71.... § 3. *Sensibilité des matières explosives. —* Influence de la température, du choc, de la friction, de la structure individuelle de chaque substance.  
La sensibilité est d'autant plus grande pour une même matière qu'on opère à une température plus élevée. — Tension chimique. — Celluloïde.
- 72.... La sensibilité relative au choc et à la pression dépend de la quantité de matière sur laquelle se répartit d'abord le travail; c'est-à-dire de la cohésion. — Influence de la répartition d'une même quantité de chaleur entre des quantités de matière inégales.  
La sensibilité dépend de la température initiale de décomposition commençante; de la quantité de chaleur dégagée parla réaction; de la chaleur spécifique.
- 73.... § 3. *Vitesse moléculaire des réactions. — Première section. —* Phénomènes généraux. — Système homogène soumis à des conditions

Pages.

- identiques dans toutes ses parties. — On distingue la vitesse moléculaire et la vitesse de propagation des réactions.
- 74... Nécessité du temps pour accomplir les réactions, même dans un système homogène. — Acide formique; acétylène; cyanogène.
- 75... Rôle du coefficient relatif au temps dans les effets des matières explosives. — Pressions initiales. — Enveloppes résistantes; hourrage. — Explosion de la matière dans son propre volume. — Influence du refroidissement.
- 76... Corps enfermé dans une capacité résistante; sous une mince enveloppe; sous une couche d'eau; à l'air libre. — Augmentation de la masse des corps explosifs. — Réactions presque instantanées.
- Deuxième section : système homogène, soumis à des conditions uniformes et renfermé dans une enceinte à laquelle il ne peut céder ou prendre de chaleur. — La masse ne joue alors aucun rôle. — La vitesse moléculaire des réactions croît avec la température, et cela suivant une loi très rapide. — La température du système croît, au moins jusqu'à une certaine limite, par l'effet de la réaction. — Accélération de la vitesse avec laquelle s'opère cet accroissement, suivant la température développée par la réaction.*
- 78... La vitesse moléculaire des réactions, dans un système homogène, croît avec la condensation de la matière; c'est-à-dire avec la pression dans les systèmes gazeux. — Elle dépend des proportions relatives des composants.
- Température constante; température variable.
- 79... Influence d'un corps inerte. — Il peut changer le caractère d'une matière explosive. — Dynamites de divers dosages; variations dans la vitesse d'inflammation et la vitesse de combustion.
- 80... *Troisième section : système homogène soumis à des conditions conformes, mais susceptible de perdre de la chaleur. — Rôle de la masse. — Limites de l'élevation de température. — Toute matière fusante peut se transformer en matière détonante. — Influence de la grandeur des orifices.*
- 81... Décompositions spontanées sur de grandes masses de matières. — Dangers que présente une matière explosive ayant éprouvé un commencement de décomposition.
- 81... Explosions générales avec des matières contenues dans des vases peu résistants, ou entassées à l'air libre. — Avec des matières divisées en petites quantités, voisines les unes des autres.
- Les précautions de conservation et d'emploi doivent être prises comme si toutes les portions de la matière explosive étaient rassemblées en une masse unique.
- 82... Expériences de la Chambre de Commerce de Birmingham. — Explosion d'un bateau chargé d'amorces, sur la Tamise. — Catastrophe de la rue Béranger.
- 83... § 5. *Vitesse de propagation des réactions.* — Système homogène soumis dans ses diverses parties à des conditions différentes. — Nécessité de reproduire de couche en couche les conditions qui ont provoqué en un point le phénomène.

- Pages.
- 84... Vitesse de combustion de la poudre ordinaire à l'air libre. — Vitesse d'inflammation de la poudre.  
Influence de la pression. — Combustion de la poudre dans le vide. Coton-poudre, fulminate, dans le vide. — Relation entre la pression et la vitesse de combustion. — Pression constante : la détente des gaz abaisse la température. — Pression variable.
- 86... Vitesse de combustion du coton-poudre. — Mélanges gazeux explosifs. — Influence du procédé d'inflammation.
- 87... Influence du choc. — En général, il ne détermine pas la décomposition d'une substance qui absorbe de la chaleur. — Mais il peut déterminer une décomposition exothermique.  
Chorate de potasse sous le marteau; comparé au sulfate de potasse.
- 88... Communication de la force vive des premières portions décomposées aux parties voisines. — Arrêt brusque d'une matière explosive animée d'une grande force vive.  
Conditions diverses du choc, répondant aux caractères différents de l'explosion de la nitroglycérine.  
§ 6. *Multiplieité des modes de combustion.* — Dynamite. — Détonateurs. — Poudre-coton.
- 89... Explosions de premier et de deuxième ordre.  
Analyse des phénomènes du choc. — Théorie thermodynamique de ses effets. — Transformation de la force vive du choc dans les premières couches en chaleur, laquelle détermine la décomposition, avec production subite de gaz, laquelle développe un nouveau choc. — Onde explosive.
- 90... L'intensité du premier choc règle la vitesse de la réaction et le caractère de l'explosion. — Durée de l'effet d'un coup de marteau.
- 91... Multiplieité des lois de l'explosion d'un même corps. — Influence d'une matière étrangère, suivant sa structure: dynamite siliceuse ou camphrée.  
Poudre-coton mouillée ou paraffinée. — Celluloïde. — Dynamite gomme. — Emploi du camphre. — Influence de la cohésion de la masse, laquelle répartit l'échauffement initial sur des poids inégaux.
- 92... Camphre et poudres discontinues. — Dynamite gomme gelée. — Rôle des amorces. — Détonateurs. — Fulminate de mercure.  
§ 7. *Combustion et détonation.* — Définitions. — Les phénomènes présentent une variété indéfinie entre deux limites :
- 93... 1° La détonation de la matière dans son propre volume. — Vitesse de propagation de la détonation dans la dynamite; dans les cordons détonants au coton-poudre, dans les mélanges gazeux.  
2° La combustion progressive.
- 94... Influence des mouvements des gaz et rôle des enveloppes. — Dispersion partielle de la matière explosive : coton-poudre humide, nitroglycérine, dynamite. — Le bourrage change l'inflammation en détonation.
- 95... Explication de ces effets au point de vue mécanique et au point de vue chimique. — Variation des phénomènes chimiques, toutes les fois que la combustion n'est pas totale, par insuffisance ou mauvaise répartition de l'oxygène.

## Pages

- 95... Les décompositions qui dégagent le plus de chaleur engendrent les effets les plus violents. — Elles ne se produisent pas à la plus basse température possible. — Échauffement progressif et échauffement brusque. — Succession de plusieurs décompositions différentes.
- 96... Effets distincts de la détonation et de l'inflammation; poids des charges de rupture d'obus.
- 97... Poudre-coton comprimée et non comprimée; comparaison avec la nitroglycérine.  
Rôle de l'enveloppe du fulminate employé comme amorce: cuivre, papier, plume. — Inflammation préalable. — Absence de contact avec l'amorce. — Dynamite gelée.
- 98... L'influence du choc dépend à la fois de sa brusquerie et de la grandeur du travail développé. — Inefficacité de l'iodure d'azote.  
§ 7. *Combustions opérées par le bioxyde d'azote.* — Conditions qui déterminent le commencement des réactions. — Rôle comburant du bioxyde d'azote.
- 99... Bioxyde d'azote, hydrogène et oxygène. — Température d'inflammation. — Présence du mercure.
- 100... Réaction entre le bioxyde d'azote et d'hydrogène, par simple inflammation; par une série d'étincelles.
- 101... Formation intermédiaire du gaz hypoazotique.  
Bioxyde d'azote et oxyde de carbone dans diverses conditions.
- 102... Liste des gaz qui brûlent directement aux dépens du bioxyde d'azote, comparés à ceux qui ne brûlent pas. — Inflammation. — Forte étincelle.
- 103... Phosphore. — Soufre simplement enflammé ou bouillant. — Charbon incandescant. — Sulfure de carbone. — Ces diversités sont dues à l'inégalité des températures de combustion. — Calculs théoriques.
- 105... Nécessité d'une très haute température pour décomposer le gaz hypoazotique.  
Gaz ammoniac et bioxyde d'azote.
- 106... § 8. *Détonation des combinaisons endothermiques: Acétylène, cyanogène, etc.* — Chaleur dégagée par leur décomposition.
- 107... Ces corps ne détonent pas par le simple échauffement, ni par l'étincelle ou l'arc, quoiqu'ils soient décomposés.
- 109... Analogie de ces faits avec l'inflammation de la dynamite.  
Théorie de l'onde explosive provoquée par le fulminate.  
Détonation de l'acétylène. — Appareils.
- 113... Détonation du cyanogène. — Nature du carbone précipité.
- 114... Détonation du bioxyde d'azote; de l'hydrogène arsénié.  
Décomposition du protoxyde d'azote brusquement comprimé.  
Observations relatives au sulfure d'azote, au chlorate de potasse, au celluloïde.
- 115... Tentatives sur le chlore. — Sur le glucose.
- 116... Théorie du choc moléculaire.
- 117... CHAPITRE VI. — EXPLOSIONS PAR INFLUENCE.  
§ 1. *Observations expérimentales.* — La dynamite fait détoner les cartouches voisines, en nombre indéfini. — Distances auxquelles se propage l'inflammation sur un sol résistant, ou amoussi; en contact

- Pages
- avec un rail; dans l'air. — Influence du dosage et des enveloppes; assemblages.
- 118.... L'explosion peut s'affaiblir d'une cartouche à l'autre et changer de caractère. — Elle dépend de la pression acquise par les gaz et de la nature des supports.
- 119.... Expériences sous l'eau : dynamite; poudre-coton comprimée. — Égale transmission des pressions en tous sens.
- 120.... Propagation de l'explosion dans un grand nombre d'amorces : catastrophe de la rue Béranger.
- § 2. *Théorie fondée sur l'existence de l'onde explosive.* — Les explosions par influence sont dues à la transmission d'un choc, dont la force vive se change en chaleur au sein de la matière explosive. — L'intensité du choc dépend de la durée de la réaction, du volume des gaz et de la chaleur développée. — Milieux qui le transmettent. — Rôle des assemblages. — Rôle des enveloppes. — Rôle des vides interposés.
- 121.... Distinction entre l'onde explosive, d'ordre physicochimique, développée dans le corps explosif, et l'onde de propagation, d'ordre physique, développée dans le milieu inactif interposé. — Décroissance d'intensité de cette dernière avec la distance.
- 122.... Reproduction du choc aux points où le milieu est interrompu. — Explication des effets obtenus.
- 123.... Ancienne théorie des *Vibrations synchrones*. — Expériences de M. Abel, de MM. Champion et Pellet; miroirs conjugués.
- 124.... Insuffisance des preuves. — Explication de ces expériences d'après la théorie des deux ondes.
- 125.... § 3. *Stabilité chimique de la matière en vibrations sonores.* — Expériences faites sur des substances décomposables avec dégagement de chaleur. — Procédés employés pour faire résonner ces substances : diapason et friction d'un tube horizontal.
- 128.... Ozone; hydrogène arséné; éthylène et acide sulfurique; eau oxygénée; acide persulfurique.
- 130.... Conclusions.
- 131.... La force vive des molécules gazeuses est comprise entre certaines limites. — Conservation indéfinie d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.
- 132.... Résumé final.
- 133.... CHAPITRE VII. — L'ONDE EXPLOSIVE. — § 1. *Caractères généraux.* — Production et propagation d'une surface régulière où se développe la transformation. — Analogies et différences avec l'onde sonore. —
- 134.... Vitesses comparées de ces deux ordres d'ondes.  
Unité de l'onde explosive.  
Ses caractères : propagation uniforme; vitesse indépendante de la matière du tube qui contient le mélange du diamètre du tube (à moins qu'il ne soit très petit); de la pression.
- 135.... Sa relation avec la nature chimique du mélange gazeux.
- 136.... La force vive de translation des molécules du système, renfermant toute la chaleur produite par la réaction, est proportionnelle à la force vive de translation du même système, contenant seulement la chaleur qu'il

Pages.	
	retient à zéro. — Formule générale. — Vitesse comparable à celle des molécules.
137....	§ 2. <i>Dispositions expérimentales.</i> — Tube. — Interrupteur du courant.
141....	Chronographe Le Boulengé.
143....	§ 3. <i>Conditions générales des expériences.</i> — Disposition du tube : tube rectiligne; écarts des expériences; tube en alignements parallèles. — Matière du tube : discussion; tubes en plomb; tubes en verre; tubes en caoutchouc; absence de propagation et rétrogradation.
147....	Diamètre des tubes : tubes de plomb; tubes de verre. Fermeture du tube à l'orifice voisin; à l'orifice éloigné; ou les deux orifices fermés.
148....	Influence des détonateurs : la vitesse en est indépendante.
149....	Longueur du tube : propagation uniforme avec H + O; CO + O; tube capillaire.
150....	Pression : H + O; CO + O; C ¹ Az ² + O ³ : la vitesse en est indépendante.
151....	§ 4. <i>Vitesse spécifique de l'onde explosive.</i> — Résultats d'expériences comparés aux calculs théoriques.
153....	Tableau I : Un seul gaz combustible associé à l'oxygène.
155....	Tableau II : Deux gaz combustibles.
	Tableau III : Un gaz combustible et un gaz comburant composé.
157....	Tableau IV : Mélanges isomères.
159....	Tableau V : Gaz combustibles, oxygène et gaz inertes.
160....	§ 5. <i>Sur la période d'état variable qui précède le régime de détonation et sur les conditions d'établissement de l'onde explosive.</i> — Procédé du cylindre tournant; enregistrement des expériences.
162....	Accroissement progressif des pressions et des vitesses.
163....	Limites de détonation.
165....	Distinction entre la combustion ordinaire et la propagation de l'onde explosive. Rôle de la dissociation.
166....	C'est le mouvement ondulatoire qui se propage et non la matière qui se transporte. Conditions du phénomène. Régime de détonation et régime de combustion ordinaire. — Vitesses intermédiaires. — Régimes analogues pour les solides et les liquides.

## LIVRE DEUXIÈME.

### THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.

171....	CHAPITRE I ^{er} . — DIVISION DU LIVRE. — L'énergie potentielle des matières explosives est mesurée par la chaleur dégagée. — Nécessité des études thermochimiques, spécialement pour les composés azotés.
172....	Division du Livre.
174....	CHAPITRE II. — PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THERMOCHEMIE. § 1. <i>Les trois principes fondamentaux.</i>



Pages.	
175. . . .	§ 2. <i>Premier principe ou principe des travaux moléculaires.</i> — Travaux chimiques et travaux physiques. — Chaleur de combinaison moléculaire. — Réactions des gaz parfaits à volume constant.
176. . . .	Réactions des corps rapportées à l'état solide. — Réactions exothermiques et endothermiques.
176. . . .	§ 3. <i>Deuxième principe ou principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, autrement dit principe de l'état initial et de l'état final.</i> — 1° Théorèmes généraux sur les réactions. — Relations entre la chaleur de décomposition et la chaleur de combustion, entre la chaleur totale dégagée dans une suite de transformations et la chaleur de chaque transformation isolée; états initiaux ou finaux distincts; substitution; réactions indirectes; actions lentes.
179. . . .	2° Théorèmes sur la formation des sels : sels solides; hydrates salins; sels doubles et sels acides; précipités; dilution.
181. . . .	Actions réciproques des acides, des bases, des sels.
182. . . .	3° Théorèmes sur la formation des composés organiques.
182. . . .	4° Théorèmes relatifs à la variation de la chaleur de combinaison avec la température. — État gazeux. — État solide. — Dissolution.
184. . . .	5° Théorèmes relatifs à la variation de la chaleur de combinaison avec la pression.
185. . . .	§ 4. <i>Troisième principe ou principe du travail maximum.</i> — Conditions qui président à son application.
187. . . .	Théorèmes sur la possibilité des réactions; sur la stabilité des systèmes; sur les équilibres chimiques; sur le rôle auxiliaire du travail dû à l'échauffement ou aux réactions simultanées; sur la vitesse relative des réactions; sur les transformations successives; sur la nécessité des réactions.
188. . . .	§ 5. <i>Tableaux numériques.</i> — Indications générales.
190. . . .	Tableau I : Formation des gaz par l'union des éléments gazeux.
191. . . .	Tableau II : Sels solides depuis l'acide et la base anhydres et solides.
192. . . .	Tableau III : Depuis l'acide anhydre gazeux et la base solide.
193. . . .	Tableau IV : Depuis l'acide hydraté et la base hydratée, solides. —
193. . . .	Tableau V : Formation des sels ammoniacaux solides.
194. . . .	Tableau VI : Principales combinaisons chimiques. — Métalloïdes.
198. . . .	Tableau VII : Oxydes métalliques.
199. . . .	Tableau VIII : Sels halogènes.
200. . . .	Tableau IX : Sulfures. — Relations générales.
201. . . .	Tableau X : Composés cyaniques.
202. . . .	Tableau XI : Principaux oxydes solides.
204. . . .	Tableau XII : Divers agents oxydants.
205. . . .	Tableau XIII : Décompositions multiples de l'azotate d'ammoniaque.
206. . . .	Tableau XIV : Principaux sels dissous ou précipités. — Relations générales.
208. . . .	Tableau XV : Formation des composés organiques.
212. . . .	Tableau XVI : Aldéhydes et acides organiques.
213. . . .	Tableau XVII : Divers composés organiques.
214. . . .	Tableau XVIII : Dérivés nitriques.
214. . . .	Tableau XIX : Chaleurs de fusion.
215. . . .	Tableau XX : Chaleurs de volatilisation.

Pages.	
216....	Tableau XXI : Chaleurs spécifiques des gaz.
217....	Tableau XXII : Chaleurs spécifiques des solides et liquides. — Calcul théorique.
220....	Tableau XXIII : Densités et volumes moléculaires.
221....	CHAPITRE III. — APPAREILS CALORIMÉTRIQUES.
	§ 1. <i>Généralités.</i> — Calorimètres divers. — On préfère le calorimètre à eau.
222....	§ 2. <i>Description du calorimètre de M. Berthelot.</i> — Agitateur.
225....	§ 3. <i>Détonateur ou bombe calorimétrique.</i> — Méthode. — Mesure de la chaleur de formation des gaz combustibles et des gaz comburants. — Appareils et disposition des expériences. — Combustion à volume constant.
234....	Explosions spontanées. — Exemple des calculs. — Liste des gaz mis en expérience.
239....	CHAPITRE IV. — CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.
	§ 1. <i>Preliminaires.</i> — Le salpêtre. — Emploi empirique. — Ce corps réputé magasin d'oxygène. — Explication de l'énergie des azotates. — Premiers calculs précis établis en 1870.
240....	
241....	§ 2. <i>Chaleur de formation du bioxyde d'azote.</i> — Série des oxydes de l'azote. — Première méthode fondée sur la décomposition de l'azotite d'ammoniaque. — Erreurs commises par les observateurs antérieurs sur la chaleur de formation de l'ammoniaque. — Imperfections de la méthode.
243....	Nouvelle méthode plus rigoureuse, fondée sur deux données expérimentales seulement, et tout à fait autonome. — Combustions comparées du cyanogène par l'oxygène libre et par le bioxyde d'azote. — Combustions de l'éthylène.
246....	§ 2 bis. <i>Chaleur de formation du protoxyde d'azote.</i> — Combustions comparées de l'oxyde de carbone par l'oxygène et par le protoxyde d'azote.
247....	§ 3. <i>Chaleur de formation de l'acide azoteux dissous, de l'acide azoteux anhydre et des azotites.</i> — Règles générales. — Le bioxyde d'azote changé en azotite de baryte.
249....	Étude de ce dernier sel. — Sa chaleur de neutralisation. — Décomposition par les acides.
251....	Azotite d'ammoniaque : préparation ; propriétés ; chaleur de formation. Azotite d'argent.
254....	Formation des azotites depuis l'acide et la base étendus ; relations avec les chlorures.
255....	Formation de l'acide azoteux étendu. — Acide azoteux anhydre. — Azotites depuis les éléments.
256....	§ 4. <i>Chaleur de formation de l'acide hypoazotique.</i> — Procédés divers. : Bioxyde d'azote et oxygène.
258....	Acide hypoazotique, chlore et eau.
259....	Acide hypoazotique et bioxyde de baryum.
261....	Valeur adoptée. — Sa variation avec la température ; chaleurs spécifiques du gaz hypoazotique.
262....	Formation de l'acide azoteux anhydre.
263....	Chaleur dégagée par les fixations successives d'oxygène.

Pages.	
264....	§ 5. <i>Chaleur de formation de l'acide azotique étendu, monohydraté et anhydre.</i> — Trois méthodes : 1° Par les azotites : quatre procédés : chlore gazeux ; bioxyde de baryum ; brome ; permanganate de potasse.
271....	Moyenne des résultats. — Changement de l'acide azoteux, gazeux, dissous, ou uni aux bases, en acide azotique.
271....	2° Par le bioxyde d'azote et le bioxyde de baryum.
273....	3° Par l'acide hypoazotique. — Valeur adoptée.
274....	Formation de l'acide azotique étendu depuis les éléments. Formation de l'acide azotique monohydraté liquide et solide, depuis les éléments. — Acide à diverses concentrations.
275....	Acide azotique anhydre ; préparation ; chaleur d'hydratation, de fusion, de vaporisation ; formation thermique depuis les éléments.
277....	Formation des cinq oxydes de l'azote sous la forme gazeuse. — Ils absorbent tous de la chaleur depuis les éléments.
280....	§ 5 bis. <i>Acide hypoazoteux et hypoazotites.</i> — Origine. — Hypoazotite d'argent ; analyses et formules ; décomposition par la chaleur.
284....	Acide hypoazoteux ; oxydation par le brome, par le permanganate de potasse. — Mesures calorimétriques.
285....	Chaleur de formation de l'acide hypoazoteux. — Chaleur de neutralisation.
288....	§ 6. <i>Stabilité et transformations réciproques des composés oxygénés de l'azote.</i> — Protoxyde d'azote. — Action de la chaleur ; compression brusque ; réactions oxydantes et autres. — Action de l'étincelle électrique.
290....	Bioxyde d'azote : action de la chaleur ; formation initiale du protoxyde : action de l'étincelle plus ou moins prolongée. — Propriétés oxydantes et réactions diverses. — Faible stabilité.
294....	Caractères du bioxyde d'azote, analogues à ceux d'un radical composé, dus à sa formation endothermique.
295....	Acide azoteux. — État dissocié. — Action du bioxyde d'azote et de l'oxygène dans diverses conditions. — Action de l'eau sur l'acide azoteux.
298....	Acide hypoazotique. — Action de l'étincelle ; équilibres. — Action de l'eau : deux modes distincts.
301....	Chaleur dégagée dans les différentes oxydations effectuées au moyen de l'acide azotique. — Tableau.
302....	Oxydations par l'acide azoteux. Transformations de l'acide azotique en ammoniacque.
303....	CHAPITRE V. — CHALEUR DE FORMATION DES AZOTATES. — Azotate de potasse cristallisé, dissous.
304....	Azotates de soude, d'ammoniacque, de chaux, de strontiane, de baryte.
306....	Autres azotates : azotates de plomb, d'argent. Relation entre la formation thermique des sels de diverses bases, dans l'état solide. Combustion des mélanges explosifs constitués par les azotates.
307....	La poudre de guerre utilise imparfaitement l'énergie de ses composants. — Le salpêtre est un agent de combustion peu favorable. — Théories nouvelles.

Pages

309	CHAPITRE VI. — ORIGINE DES AZOTATES.
	§ 1. <i>Division du Chapitre.</i>
	§ 2. <i>Sur la nitrification naturelle.</i> — Formation du nitre dans la nature. — Elle est universelle. — Plantes à salpêtre. — Mines d'azotate de soude. — Acide azotique des pluies d'orage. — Oxydation lente des composés azotés.
310	Hypothèses diverses : corps poreux ; corps oxydables contenus dans le sol ; oxydation par entraînement ; corps oxydants proprement dits : ozone ; microbes.
311	Expériences de MM. Schloësing et Müntz. — La nitrification des composés organiques a lieu sous l'influence de corpuscules organisés. — Formation d'azotates et d'azotites. — Limites de température. — Ces microbes périssent à 100°. — Ils ont besoin d'humidité et d'oxygène. — Influence de la lumière. — Nécessité d'une légère alcalinité. — Relations diverses. — Ensemencement du ferment nitrique. — Les mycodermes lui sont contraires et détruisent les azotates.
313	§ 3. <i>Conditions chimiques et thermiques de la nitrification.</i> — Conditions chimiques. — Leur concordance avec les conditions biologiques.
314	Interprétation de ces conditions. — Le milieu alcalin facilite le dégagement de l'ammoniaque. — Nécessité de l'oxygène. — Influence accélératrice de l'alcali fixe. — Rôle des carbonates alcalins.
315	Phénomènes thermiques corrélatifs : Chaleur dégagée par les divers modes d'oxydation de l'ammoniaque.
317	L'oxygène de l'air n'oxyde pas directement l'ammoniaque.
318	Changement intégral de l'azotate d'ammoniaque en azotate de potasse — La chaleur dégagée est indépendante de la nature de l'alcali fixe.
319	Rôle de l'oxydation simultanée du composé organique, surtout en présence d'un alcali.
320	Oxydation des principes organiques azotés : calcul pour les cyanures.
321	§ 4. <i>Sur la transformation de l'azote libre en composés azotés.</i> — Première section : <i>Problème de la fixation de l'azote dans la nature.</i> — Formation d'un composé azoté initial. — Destruction incessante des composés azotés naturels. — Étude des engrais. — Durée indéfinie de la végétation spontanée.
322	Fixation de l'azote dans certaines oxydations lentes. — Phosphore. — Ozone : il n'oxyde pas l'azote à froid.
327	Rôle des corps poreux : Théorie de Longchamp ; expérience de M. Cloëz : pas de conclusion certaine. Hydrogène naissant ; oxydation lente des métaux ; doutes. Matières humiques : Théorie de Mulder. Les réactions purement chimiques sont insuffisantes.
327	Deuxième section : <i>Actions de l'électricité en général.</i> — Ses modes d'action divers. — L'azote ne contracte pas de modifications isomériques permanentes par l'électricité. — L'hydrogène non plus. — Tube à effluve.
328	Troisième section : <i>Action de l'arc voltaïque et de l'étincelle électrique.</i> — Appareil. — Azote et oxygène. — Expérience de Cavendish. — Pluies d'orage.
328	Quatrième section : <i>Action de la décharge silencieuse ou effluve à</i>

- Pages.
- haute tension.* — Azote et oxygène. — État orageux de l'atmosphère.
- 329.... Acide perazotique.  
Azote et eau : azotite d'ammoniaque.  
Pôles alternatifs ou pôles de signe constant.  
Ces actions cessent au-dessous d'un certain potentiel.
- 330.... Azote et hydrogène. — Étincelle. — Effluve. — Appareil à effluve.
- 33a.... Cette combinaison cesse au-dessous d'un certain potentiel.
- 333.... Azote libre et composés hydrocarbonés; synthèse de l'acide cyanhydrique par l'étincelle ou par l'arc voltaïque. — Elle n'a pas lieu par la décharge silencieuse.
- 334.... Azote et composés organiques par l'effluve. — Carbures d'hydrogène; composés polymériques et condensés sous l'influence de l'effluve; essence de térébenthine, éther, formène, acétylène. — Azote et hydrates de carbone par l'effluve. — Papier. — La présence de l'oxygène n'empêche pas l'action. — Il ne se forme ni ammoniaque, ni acides azotique ou azoteux, mais des composés azotés complexes.  
L'absorption de l'azote a lieu également sous l'influence des deux électricités; avec les tensions fortes et avec les tensions faibles, mais plus lentement; elle a lieu même avec des tensions qui ne fournissent plus les oxydes de l'azote.
- 337.... Résultats avec les divers composés organiques. — Produits formés.  
— Quelle est le rôle des variations incessantes de potentiel et des alternatives brusques?
- Cinquième section : Action de l'électricité à très faible tension.* — Pile non fermée. — Absence d'armatures métalliques. — Appareils. — Potentiel de 7 daniells environ. — Formation d'ozone et fixation lente d'azote. — Expressions quantitatives : le papier fixe en sept mois un demi-millième d'azote; la dextrine 2 millièmes. — Influence des moisissures; de la lumière.
- 340....
- 341.... Cette fixation se produit aussi avec l'électricité atmosphérique à faible tension.
- 343.... Elle n'a pas lieu dans un espace clos et dans des expériences *in vitro*, parce que l'électricité n'y intervient point.  
Nouvelle cause naturelle, ignorée jusqu'à présent, de fixation d'azote dans la nature. — Son action incessante et universelle. — Prairies des hautes montagnes.
- 345.... § 5. *Histoire de l'extraction du salpêtre en France avant le XIX^e siècle.* — Sources actuelles du salpêtre. — Recherches faites pendant le siège de Paris, en 1870.
- 346.... Le mot *natron* ou *nitrum*.  
Rôle du nitre dans la fabrication de la poudre. — Édit de 1540.
- 347.... Industrie des salpêtriers. — Privilèges et réglemens. — Pratique des diverses provinces. — État des choses au XVIII^e siècle.
- 349.... Nitrière artificielle : dispositions diverses. — Village de Mike Perces, en Hongrie. — Conditions de production des nitrières.
- 351.... Tuffeaux de Touraine et de diverses autres régions. — Prix proposés pour la production du salpêtre. — Composition de la lessive des matériaux salpêtrés. — Concurrence du sel des Indes. — Décadence de l'industrie des salpêtriers.

Pages.	
353....	Guerres de la Révolution. — Décret sur l'extraction du salpêtre. — Fête du salpêtre. — Production surexcitée.
354....	Organisation en 1813. — Disparition de l'industrie des salpêtriers. — Études récentes.
354....	CHAPITRE VII. — CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'AZOTE.
	§ 1. <i>Division.</i>
	§ 2. <i>Chaleur de formation de l'ammoniaque.</i> — Son importance. — Anciennes déterminations de Favre et de Thomsen. — Erreurs commises.
355....	Action des hypobromites sur l'ammoniaque. — L'action du chlore forme de l'hypochlorite et donne des résultats variables.
360....	Combustion du gaz ammoniaque par l'oxygène.
362....	Chaleur de formation de l'ammoniaque par les éléments.
363....	§ 2. <i>Chaleur de formation des sels ammoniacaux depuis leurs éléments.</i>
364....	§ 3. <i>Sur la volatilité de l'azotate d'ammoniaque.</i> — Décomposition partielle et volatilité partielle du sel en nature.
366....	Volatilité de la nitroglycérine et de l'acide picrique.
366....	§ 4. <i>Formation de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque.</i> — Décomposition par la potasse. — Appareil calorimétrique. — Description de l'expérience.
368....	Données diverses. — Formation depuis les éléments. — Divers modes de formation.
371....	Réactions : hydrogène ; oxygène ; alcalis étendus et concentrés ; ammoniaque gazeuse.
374....	Stabilité en présence des acides. — Divers procédés de décomposition. — Constitution.
376....	La décomposition lente de l'oxyammoniaque est celle qui développe le moins de chaleur ; mais elle a lieu à la même température que celle qui en dégage le plus. — Exemple de décompositions lentes dégageant plus de chaleur que les décompositions rapides. — La température initiale n'est pas liée en général avec l'ordre de grandeur du dégagement thermique. — Les phénomènes sont déterminés, d'une part, par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial et, d'autre part, par la tendance vers l'état qui répond au maximum de chaleur.
377....	§ 5. <i>Chaleur de formation de quelques alcalis organiques.</i> <i>Première section : Notions générales.</i>
	<i>Deuxième section : Éthylamine.</i> — Combustion. — Chaleur de formation. — Dissolution. — Sels dissous.
379....	<i>Troisième section : Triméthylamine.</i> — Combustion. — Chaleur de formation. — Dissolution ; dilution. — Sels dissous. — Décomposition. — Partage des acides avec l'ammoniaque. — Chlorhydrate.
384....	§ 6. <i>Chaleur de formation de quelques amides.</i> — Oxamide. — Formamide.
386....	L'hydratation des composés organiques dégage en général de la chaleur.

Page.

387, . . .	<b>CHAPITRE VIII. — CHALEUR DE FORMATION DU SULFURE D'AZOTE.</b>
	<i>Première section : Sulfure d'azote. — Propriétés. — Chaleur de détonation. — Chaleur de formation. — Chaleur de combustion.</i>
389, . . .	<i>Deuxième section : Séléniure d'azote. — Chaleurs de détonation, de formation, de combustion. — Relation entre les chaleurs de formation et les équivalents.</i>

**BERTHELOT, MARCELIN**

*Sur la force des matières  
explosives d'après la  
thermochimie*

**Tome 2**

*Paris 1883*



**SUR LA FORCE**

**DES**

**MATIÈRES EXPLOSIVES**

**D'APRÈS**

**LA THERMOCHEMIE.**

---

**II.**

## AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR.

---

**Chimie organique fondée sur la Synthèse**; 2 forts volumes in-8°, 1860 (épuisée); publiée chez Mallet-Bachelier.

**Leçons sur les principes sucrés**, professées devant la Société chimique de Paris, en 1862; in-8°, chez Hachette.

**Leçons sur l'Isomérisie**, professées devant la Société chimique de Paris, en 1863; in-8°, chez Hachette.

**Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique**, professées au Collège de France en 1864; in-8°, chez Gauthier-Villars.

**Leçons sur la Thermo-chimie**, professées au Collège de France en 1865; publiées dans la *Revue des Cours publics*, chez Germer-Baillièrè.

Même sujet, en 1880. *Revue scientifique*, chez Germer-Baillièrè.

**Leçons sur la Synthèse organique et la Thermo-chimie**, professées au Collège de France en 1882-1883. publiées dans la *Revue scientifique*, chez Germer-Baillièrè.

**La Synthèse chimique**, 5^e édition, 1883, in-8°, chez Germer-Baillièrè.

**Traité élémentaire de Chimie organique**, 2 volumes in-8°, 2^e édition, en collaboration avec M. Jungfleisch; 1884; chez Dunod.

**Essai de Mécanique chimique**; 2 forts volumes in-8°, 1879; chez Dunod.

---

103418

**SUR LA FORCE**

DES

**MATIÈRES EXPLOSIVES**

D'APRÈS

**LA THERMOCHIMIE,**

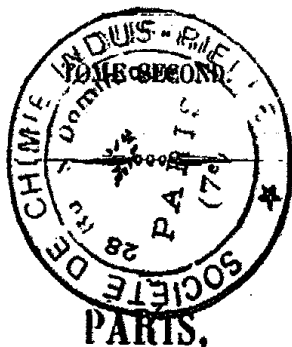
**PAR M. BERTHELOT,**

Membre de l'Institut, Président de la Commission des substances explosives.

**TROISIÈME ÉDITION**

(AVEC FIGURES).

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.



**GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE**

**DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,**

**SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,**

**Quai des Augustins, 55.**

**1883**

(Tous droits réservés.)

**212E00**

# TABLE DES DIVISIONS

## DU TOME SECOND.

### LIVRE DEUXIÈME.

#### THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS (SUITE).

Pages	
3.....	CHAPITRE IX. Chaleur de formation des composés qui dérivent de l'acide azotique associé avec les principes organiques.
34.....	CHAPITRE X. Composés diazoïques. — Azotate de diazobenzol.
42.....	CHAPITRE XI. Chaleur de formation du fulminate de mercure.
45.....	CHAPITRE XII. Chaleurs de formation de la série cyanique.
99.....	CHAPITRE XIII. Chaleur de formation des sels produits par les composés oxygénés du chlore et des autres éléments halogènes.
123.....	CHAPITRE XIV. Oxalates métalliques.

### LIVRE TROISIÈME.

#### FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN PARTICULIER.

129.....	CHAPITRE I ^{er} . Classification des explosifs.
134.....	CHAPITRE II. Données générales relatives à l'emploi d'un explosif déterminé.
149.....	CHAPITRE III. Gaz explosifs et mélanges gazeux détonants.
173.....	CHAPITRE IV. Composés explosifs définis non carbonés.
192.....	CHAPITRE V. Éthers azotiques proprement dits.
207.....	CHAPITRE VI. Dynamites.
226.....	CHAPITRE VII. Poudre-coton et celluloses azotiques.
247.....	CHAPITRE VIII. Acide picrique et picrates.
256.....	CHAPITRE IX. Composés diazoïques et divers.
267.....	CHAPITRE X. Poudres à base d'azotates.
317.....	CHAPITRE XI. Poudres à base de chlorates.
327.....	CHAPITRE XII. Conclusions.
352.....	APPENDICE. Des origines de la poudre et des matières explosives.
365.....	TABLE ANALYTIQUE.
381.....	INDEX ALPHABÉTIQUE DES NOMS ET DES LIEUX.
388.....	INDEX ALPHABÉTIQUE DES FAITS.

# LIVRE DEUXIÈME.

THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.

(SUITE.)



**SUR LA FORCE**  
DES  
**MATIÈRES EXPLOSIVES**

D'APRÈS  
**LA THERMOCHIMIE.**

---

**LIVRE DEUXIÈME.**

**THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS.**  
(SUITE.)

---

**CHAPITRE IX.**

**CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS QUI DÉRIVENT  
DE L'ACIDE AZOTIQUE ASSOCIÉ AVEC LES PRINCIPES ORGANIQUES.**

---

**§ 1. — Notions générales.**

1. Un grand nombre de composés artificiels résultent de l'association des principes organiques avec l'acide azotique. Ces composés sont, pour la plupart, explosifs et ils jouent un rôle important, soit dans la guerre, soit dans l'industrie des mines. Pour en évaluer la force explosive, il faut connaître la chaleur dégagée dans leur décomposition. En effet, la force explosive des composés nitrocarbonés résulte d'une sorte de combustion interne, analogue à celle de la

poudre ordinaire, dont elle se distingue cependant par ce que les éléments de l'acide azotique et ceux du principe combustible sont intimement unis, au lieu d'être simplement mélangés comme dans la poudre ordinaire (*voir* t. I, p. 3 et 16). Cette force est d'autant plus grande que la combustion développe plus de gaz et plus de chaleur. Or la chaleur dégagée par la combustion sera d'autant plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que l'union préalable de l'acide azotique avec le principe organique aura dégagé elle-même moins de chaleur; c'est-à-dire que l'énergie du système formé par l'acide comburant et le principe combustible aura été moins diminuée dans l'acte de la combinaison.

2. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans la *formation par l'acide azotique et les composés organiques* des dérivés azotiques les plus importants, tels que : éther azotique, nitroglycérine, nitromannite, poudre-coton, amidon azotique ou xyloïdine; benzines nitrée, binitrée, chloronitrée, acide nitrobenzoïque. J'en avais déduit la chaleur de formation du phénol trinitré, autrement dit acide picrique, et de ses sels, en me fondant sur certaines analogies, qui viennent d'être confirmées par des déterminations expérimentales proprement dites, exécutées par MM. Sarrau et Vieille. Dès 1871, MM. Troost et Hautefeuille avaient publié, quelques jours après moi, des mesures relatives à la chaleur de formation de divers dérivés azotiques : leurs mesures concordent fort bien avec les miennes.

3. On connaît donc ainsi la chaleur dégagée par la formation des dérivés azotiques, au moyen de l'acide azotique pur et des composés organiques générateurs, tels que l'alcool, la benzine, le phénol, la glycérine, la mannite, la cellulose, etc. Mais cette quantité ne suffit pas pour pouvoir calculer la chaleur dégagée par la décomposition explosive du corps nitrogéné : même si l'on sait exactement les produits de cette décomposition. Il faut encore avoir la chaleur de formation de ces produits depuis les éléments, ainsi que celle de l'acide azotique, celle de l'eau et celle du composé initial, qui a engendré le corps nitrogéné.

Les produits de la décomposition explosive des dérivés azotiques sont d'ordinaire assez simples; par exemple: l'eau, l'acide carbonique, l'azote, seuls corps qui prennent naissance dans une combustion totale, comme celle de la nitroglycérine ou celle de la nitromannite. Mais dans les combustions incomplètes où l'oxygène fait défaut, telles que celles de la poudre-coton, il vient s'y joindre de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène, du formène,



parfois les oxydes de l'azote, etc. : tous corps dont la chaleur de formation doit être connue à l'avance.

Nous avons en effet donné plus haut la chaleur de formation de tous ces composés (t. I, p. 194 et suiv.); nous avons donné également la chaleur de formation de l'acide azotique depuis ses éléments. Quant au générateur initial du corps nitrogéné, sa chaleur de formation peut être déterminée par sa combustion totale dans l'oxygène, ou par divers autres procédés : pour tous les corps énumérés plus haut, elle figure dans les tableaux thermochimiques (t. I, p. 208 à 211).

Citons un exemple, pour préciser les idées. Évaluons la chaleur dégagée dans la réunion des éléments de l'éther azotique. A cet effet, nous ajouterons la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool,  $C^2H^6O^2$  (+ 70^{cal}, 5), avec la chaleur dégagée dans la formation de l'acide azotique monohydraté,  $AzO^6H$  (+ 41^{cal}, 6), et nous y joindrons la chaleur dégagée dans l'action réciproque de ces deux corps (+ 6^{cal}, 2), action qui fournit l'éther azotique. La somme de ces trois quantités, diminuée de la chaleur de formation de l'eau éliminée dans la réaction, ( $H^2O^2$ ), c'est-à-dire de 69^{cal}, 0, donne la valeur + 49^{cal}, 3 : valeur qui représente la chaleur dégagée par la réunion des éléments de l'éther azotique.

En retranchant cette valeur de la chaleur dégagée par la combustion pure et simple desdits éléments, au moyen de l'oxygène libre, on trouve la chaleur de combustion totale de l'éther azotique par l'oxygène libre : soit + 311^{cal}, 2.

4. Voilà comment j'ai pu calculer la *chaleur de formation depuis les éléments* de l'éther azotique, de la nitroglycérine, de la poudre-coton, de la nitrobenzine, et leur *chaleur de combustion totale*.

La *chaleur dégagée par leur décomposition explosive* s'en déduit aussitôt, pourvu que l'on connaisse exactement l'équation réelle de cette décomposition. Il convient d'ailleurs de tenir compte dans les calculs des conditions de la décomposition ; car les nombres ne sont pas les mêmes si l'on opère à pression constante, à l'air libre ; ou bien à volume constant, dans un obus ou dans toute autre capacité close. J'ai donné ailleurs (t. I, p. 32) la règle qui détermine ce genre de *corrections*.

5. Réciproquement, si l'on connaît la chaleur dégagée par la décomposition d'une matière explosive, en vase clos, ainsi que la nature exacte des produits, il est facile de tirer de là la chaleur de formation du composé azotique depuis ses éléments. MM. Sarrau et Vieille ont suivi cette marche. Elle fournit un précieux contrôle

des nombres obtenus par la méthode directe : les deux ordres de données devant concorder, au moins dans la limite d'erreur que ce genre d'expériences comporte.

6. Parfois les produits de la décomposition sont mal connus, ou trop compliqués, ou imparfaitement définis dans leur état physique ; comme dans le cas où il se forme des matières charbonneuses, retenant encore de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc. C'est ce qui arrive, par exemple, pour l'azotate de diazobenzol et pour les pierates.

Dans les cas de ce genre, la chaleur développée par l'explosion demeure toujours une donnée utile à mesurer; mais elle ne peut plus être calculée *a priori*.

7. Cependant il n'en est pas moins nécessaire pour un grand nombre d'applications de mesurer la chaleur de formation de tels composés explosifs, depuis leurs éléments. On a recours alors à une méthode générale, qui consiste à faire détoner le corps dans une atmosphère d'oxygène pur : ce qui le change entièrement en eau, azote et acide carbonique. Le calcul devient aisé. J'ai employé cette méthode pour l'azotate de diazobenzol; MM. Sarrau et Vieille l'ont suivie également pour les pierates.

8. Au lieu de brûler le corps par l'oxygène libre, on peut le brûler à l'aide d'un corps oxydant. Cet artifice est fréquemment employé dans les applications, lorsque l'on mélange le fulmicoton ou les pierates avec de l'azotate de potasse, de l'azotate d'ammoniaque, du chlorate de potasse, parfois même avec certains oxydes métalliques.

Dans ces circonstances, il convient de calculer la chaleur de combustion du composé hydrocarboné, en tenant compte de la chaleur propre de formation du corps oxydant, conformément au Tableau du tome I^{er}, page 204.

Le calcul est facile, si l'oxydant est du chlorate de potasse : chaque équivalent d'oxygène fourni, apportant avec lui un dégagement supplémentaire de  $1^{\text{cal}}, 83$ .

Avec l'azotate d'ammoniaque, l'énergie additionnelle est énorme, soit  $+ 25^{\text{cal}}, 65$  par équivalent d'oxygène.

Avec l'azotate de potasse, le calcul est un peu plus compliqué, à cause de la présence de l'alcali qui se change en carbonate, ou en sulfate, suivant les circonstances. Soit, par exemple, un composé renfermant du carbone, en dose suffisante pour transformer toute

la potasse en carbonate de potasse. Les 5 équivalents d'oxygène fournis par l'azotate de potasse dégageront alors  $27^{\text{cal}},0$  de moins que s'ils étaient libres et s'ils donnaient naissance avec le carbone à de l'acide carbonique libre : soit  $5^{\text{cal}},4$  pour chaque équivalent d'oxygène. Ajoutons même que cette évaluation n'est pas tout à fait exacte, toutes les fois que le refroidissement s'opère dans une atmosphère d'acide carbonique et de vapeur d'eau, lesquels transforment le carbonate neutre,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KO}$ , l'acide carbonique,  $\text{CO}_2$ , et l'eau,  $\text{HO}$ , en bicarbonate :  $\text{C}^{\text{O}}, \text{KO}, \text{HO}$ ; non sans un dégagement complémentaire de  $12^{\text{cal}},4$  (à partir de l'eau liquide). Par suite, l'excès thermique développé pendant la combustion d'un corps hydrocarboné, produite par l'oxygène libre, sur la même combustion produite par l'azotate de potasse, se trouve ramené à  $15^{\text{cal}},0$  seulement pour  $\text{AzO}^{\text{K}} = 101^{\text{sr}}$ ; c'est-à-dire à  $3^{\text{cal}},0$  pour chaque équivalent d'oxygène employé.

9. Ajoutons que, dans les cas où la combustion du corps explosif est rendue totale par l'addition d'un agent oxydant, on ne doit pas oublier que le poids de cet agent s'ajoute à celui de la matière explosive : de telle façon qu'un gramme du mélange destiné à une combustion totale peut dégager moins de chaleur qu'un gramme du corps explosif, se décomposant isolément en vertu d'une oxydation moins complète. Diverses compensations peuvent être observées à cet égard.

Par exemple, lorsqu'il s'agit de constituer  $1^{\text{sr}}$  d'un mélange explosif, l'oxyde de cuivre est le plus efficace des oxydes usuels, à cause de la petitesse de son équivalent ( $39^{\text{sr}},6$ ) et de la grandeur relativement faible de sa chaleur ( $19^{\text{cal}},2$ ) de formation.

L'oxyde de plomb offre le double inconvénient d'un équivalent triple ( $111^{\text{sr}},5$ ) et d'une chaleur de formation plus grande ( $25^{\text{cal}},5$ ): ce qui diminue d'autant la chaleur dégagée dans les combustions dont il est l'agent.

Les oxydes de mercure et d'argent offrent, au contraire, des chaleurs de formation moindres ( $15^{\text{cal}},5$  et  $3^{\text{cal}},5$ ). Mais l'accroissement thermique résultant est compensé, sous l'unité de poids, par la grandeur de leurs équivalents ( $108^{\text{sr}}$  et  $116^{\text{sr}}$ ).

Les oxydes d'étain et d'antimoine, un peu plus riches en oxygène à poids égal que l'oxyde de cuivre, ont des chaleurs de formation presque doubles pour chaque équivalent d'oxygène.

J'ai cru devoir donner ces nombres, parce qu'ils précisent et rectifient beaucoup de notions courantes sur la combustion par les

oxydes métalliques. On voit que l'oxyde de cuivre est préférable, à cause de la petitesse de son équivalent. Si l'oxyde de plomb, et spécialement les oxydes de mercure et d'argent, passent pour plus énergiques, c'est sans doute parce qu'ils réagissent et se décomposent à une température plus basse : circonstance qui permet à la réaction de commencer et de se propager d'une manière plus vive. Les poudres qu'ils forment peuvent dès lors être plus brisantes. Mais les effets utiles, soit comme travail, soit comme pression, seront bien moindres, même avec l'oxyde d'argent, si facile à décomposer, et avec l'oxyde de mercure, qui fournit cependant un métal gazeux.

10. Terminons par une dernière remarque : lorsque la matière explosive est acide, comme l'acide picrique, ses sels formés à l'avance donneront un effet utile moindre que les simples mélanges d'acide picrique et d'oxyde métallique; attendu que leur formation entraîne, au moment de l'union de l'acide avec l'oxyde, un dégagement de chaleur, c'est-à-dire une perte d'énergie. Mais par compensation les simples mélanges seront plus dangereux, moins stables et exposés à des explosions spontanées, en raison de la combinaison possible de l'acide avec l'oxyde métallique.

11. Nous venons de calculer la chaleur de formation du dérivé azotique, en supposant connue celle du générateur. Réciproquement, la chaleur de formation du corps nitrogéné étant connue depuis les éléments, ainsi que celle de l'acide azotique, celle de l'eau et la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide azotique sur le générateur primitif du corps nitrogéné, on peut calculer la chaleur même de formation de ce générateur primitif. Observons que ce procédé est moins direct que la combustion immédiate du dernier composé; aussi les résultats en sont-ils moins exacts. Cependant ils fournissent d'utiles vérifications.

12. Telles sont les conséquences générales que l'on peut tirer de la mesure de la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide azotique avec les composés organiques. Ces conséquences étant signalées, je vais exposer mes expériences, qui remontent à 1871.

Je rappellerai d'abord que l'action de l'acide azotique sur les composés organiques donne naissance à deux ordres de composés distincts, formés en vertu d'une équation pareille et avec séparation semblable des éléments de l'eau : les uns sont de véritables *éthers*, décomposables par les alcalis avec régénération d'acide azotique et d'alcool; tandis que les autres, désignés spécialement sous le nom de *corps nitrés*, ne peuvent plus être dédoublés par des

réactions nettes, de façon à reproduire les corps générateurs, c'est-à-dire, dans les cas les plus simples, l'acide azotique et un carbure d'hydrogène. J'expliquerai plus loin la cause de cette opposition dans les réactions.

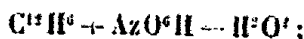
Les éthers eux-mêmes se partagent en deux groupes, suivant qu'ils sont formés par des alcools véritables, à fonction simple; ou par des alcools à fonction mixte, tels que la cellulose, éther condensé, dérivé de plusieurs molécules du glucose, qui est lui-même un alcool aldéhyde.

J'ai mesuré la chaleur de formation de plusieurs corps appartenant à ces trois groupes; elle présente des différences, correspondant à la diversité même des fonctions.

## § 2.

### PREMIÈRE SECTION. — Composés nitrés en général.

Les composés nitrés résultent de l'action de l'acide azotique sur les substances organiques, avec séparation d'eau. Par exemple :



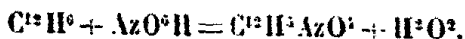
1, 2, 3, 4 équivalents d'acide azotique peuvent ainsi entrer en combinaison soit avec un carbure d'hydrogène, soit avec un acide, un alcool, un alcali, etc.

Cet ordre de composés se produit spécialement dans la série aromatique; c'est-à-dire dans la série des corps dérivés de la benzine, ou plutôt de l'acétylène condensé. Les termes de cette série sont les seuls usités jusqu'ici dans l'ordre des matières explosives; ce sont aussi les seuls que j'ai étudiés.

Je rappellerai que les corps nitrés traités par les alcalis ne reproduisent pas l'acide azotique, mais divers corps d'un caractère spécial, azotés comme les générateurs eux-mêmes. Traités par les agents réducteurs, les corps nitrés ne régénèrent pas non plus le corps primitif, mais à sa place un alcali azoté.

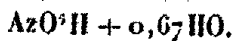
### § 3. — Benzine nitrée : $C^{12}H^5AzO^5$ .

1. La réaction qui forme ce composé est la suivante :



2. Je l'exécute au sein d'un petit cylindre de platine, flottant au sein d'un calorimètre de platine qui renferme 500^{gr} d'eau; j'opère dans les mêmes conditions que pour mes autres expériences calorimétriques.

L'acide employé n'était pas tout à fait monohydraté. Sa densité égalait 1,50 et sa composition répondait aux rapports



Je place 15^{gr} de cet acide dans le petit cylindre de platine, que je recouvre à l'aide d'un bouchon enduit de paraffine. Je mesure la température de l'eau du calorimètre avec un thermomètre donnant les  $\frac{1}{100}$  de degré ; et la température de l'acide azotique avec un thermomètre plus petit donnant les  $\frac{1}{20}$  de degré.

Les deux températures étant amenées à être les mêmes, on enlève le bouchon et on laisse tomber la benzine dans l'acide azotique, au moyen d'une pipette à bec très effilé et disposé de façon à obtenir des gouttelettes excessivement fines. Pendant cet écoulement, on agite continuellement l'acide, afin de mélanger à mesure l'acide et la benzine ; on agite également l'eau du calorimètre. On introduit ainsi un poids connu de benzine : soit 1^{gr},835 et 3^{gr},670 dans deux expériences, l'introduction durant en tout deux minutes.

On recouvre alors le cylindre et on le promène à travers l'eau du calorimètre, en le poussant à l'aide du grand thermomètre calorimétrique, qui sert en même temps d'agitateur. On suit la marche de ce thermomètre, ainsi que celle du petit thermomètre immergé dans l'acide. Au bout de six minutes, les deux thermomètres s'accordent à  $\frac{1}{10}$  de degré près (chiffre qui représente l'excès de la température de l'acide sur celle de l'eau du calorimètre) ; la variation de température étant de 1^o,70 et 3^o,45 dans les deux expériences respectives. On termine en étudiant la vitesse du refroidissement.

On possède alors les données suivantes : d'une part, les poids de l'eau, du platine et des thermomètres réduits en eau, ainsi que leur variation de température ; et, d'autre part, les poids de l'acide et de la benzine, ainsi que la variation thermique éprouvée par leur mélange, lequel a changé la benzine en nitrobenzine, avec une formation d'eau simultanée.

La chaleur communiquée à l'eau, au platine et aux thermomètres peut être calculée aisément. Quant à la chaleur communiquée à l'acide et à la nitrobenzine mélangés, son calcul rigoureux exigerait la connaissance de la chaleur spécifique de ce mélange. Mais en fait il suffit de savoir que cette chaleur spécifique ne doit pas s'éloigner beaucoup de 0,47, qui est celle de l'acide employé. Dès lors la masse de l'acide et de la nitrobenzine réduite en eau ne s'écartera guère de 8^{gr},5 à 9^{gr},5 dans les deux expériences citées ; ce qui fait un soixantième environ de la masse échauffée totale. Cette fraction

est assez petite pour n'intervenir que pour une faible part dans le calcul de la chaleur dégagée : dès lors celle-ci peut s'évaluer, dans les limites d'erreur des expériences, sans qu'il soit nécessaire de mesurer plus exactement la chaleur spécifique du mélange.

On peut ainsi calculer complètement la chaleur dégagée dans la réaction qui a eu lieu dans le calorimètre. On la rapporte, par le calcul, à un équivalent de nitrobenzine; soit  $Q$  pour le poids  $C^{12}H^5AzO^3 = 125^r$ .

Le composé formé dans ces conditions est bien de la nitrobenzine. Pour m'en assurer, je l'ai précipité par l'eau après l'expérience, et j'en ai pris la densité, qui a été trouvée égale à 1,194 à 14°. Or M. Kopp a indiqué, à cette température, 1,187. L'écart est assez faible pour que la réaction puisse être acceptée comme véritable.

Cependant cette réaction, dans les conditions de mon expérience, se complique de deux circonstances, dont il importe de tenir compte. D'une part, la nitrobenzine demeure dissoute dans l'excès d'acide; et, d'autre part, il se forme, par la réaction même, de l'eau, qui doit dégager une certaine proportion de chaleur, en s'unissant avec le surplus de l'acide.

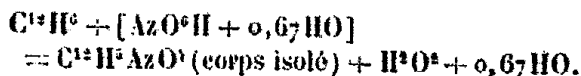
Pour tenir compte de cette dernière circonstance, j'ai fait une série spéciale d'expériences, destinées à mesurer la chaleur dégagée par le même acide, lorsqu'on y ajoute des proportions d'eau, croissant depuis une limite inférieure à la précédente, jusqu'à une limite un peu supérieure. J'opérais à la même température, dans les mêmes conditions, le même jour, en répétant chaque essai deux fois. J'ai ainsi obtenu deux couples de résultats, dont l'ensemble a permis de tracer la courbe des chaleurs d'hydratation de l'acide, pendant un intervalle qui comprenait l'hydratation correspondant à la nitrobenzine. La chaleur  $q$ , correspondant à la proportion d'eau formée en même temps que la nitrobenzine, peut être ainsi calculée.

Enfin, j'ai choisi celui de ces mélanges qui se rapprochait le plus des données finales de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine. J'y ai dissous de la nitrobenzine pure, dans les mêmes proportions relatives : la chaleur de dissolution obtenue est très petite. Je l'ai rapportée par le calcul aux données mêmes de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine; ce qui a fourni une valeur  $q_1$  pour le poids  $C^{12}H^5AzO^3$ .

En définitive, le nombre

$$Q - q - q_1$$

représente la chaleur dégagée dans la réaction suivante :

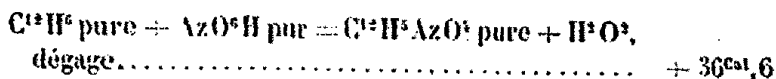


J'ai trouvé, dans les deux expériences citées :

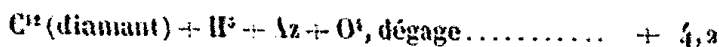
$$+ 35,0 \text{ et } + 35,2; \text{ en moyenne : } + 35,10$$

Pour rapporter ce nombre à l'acide monohydraté vrai,  $\text{AzO}^6\text{H}$ , il convient d'y ajouter la chaleur dégagée dans la réaction de  $0,67\text{HO}$  sur ce dernier acide : soit  $+1,5$  d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 448).

3. On a donc, en définitive :



4. Il est facile de déduire de là la *chaleur même de formation de la nitrobenzine, depuis ses éléments* :



En effet, j'ai trouvé :

Benzine : $\text{C}^{12} (\text{diamant}) + \text{H}^2 = \text{C}^{12}\text{H}^6 \text{ liquide} \dots \dots$	— 5,0
Acide azotique : $\text{Az} + \text{O}^6 + \text{H} = \text{AzO}^6\text{H liquide} \dots \dots$	+ 41,6
Réaction. $\dots \dots \dots$	+ 36,6
	<hr style="width: 100%;"/>
Somme $\dots \dots \dots$	+ 73,2

D'autre part :

$\text{C}^{12} + \text{H}^2 + \text{Az} + \text{O}^1 = \text{C}^{12}\text{H}^5\text{AzO}^1 \text{ liquide} \dots \dots$	$x$
$\text{H}^2 + \text{O}^2 = \text{H}^2\text{O}^2 \text{ liquide} \dots \dots \dots$	+ 69
	<hr style="width: 100%;"/>
Somme $\dots \dots \dots$	+ 69 + $x$

d'où :  $x = + 4,2$  pour  $123^{\text{e}}$ .

5. *Décomposition pyrogénée.* — On sait que la nitrobenzine n'est pas, à proprement parler, un corps explosif; elle peut être distillée à point fixe. Cependant, si on la surchauffe fortement, on détermine une réaction vive entre l'oxygène de la molécule nitreuse et les éléments hydrocarbonés de la molécule benzénique. Mais les produits de cette réaction sont mal connus.



6. La chaleur de combustion totale de la nitrobenzine se calcule d'après les données précédentes. Celle des éléments étant

$$\begin{array}{r}
 12 \text{ C}^{12} + 24 \text{ O} = 12 \text{ CO}^2 \dots\dots\dots + 564 \\
 5 \text{ H} + 5 \text{ O} = 5 \text{ HO} \dots\dots\dots + 172,5 \\
 \hline
 + 736,5
 \end{array}$$

en retranchant la chaleur de formation de la nitrobenzine + 4,2, on a :

$$\begin{array}{r}
 \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{AzO}^1 \text{ liquide} + 25 \text{ O} = 12 \text{ CO}^2 + 5 \text{ HO liq.} + \text{Az} \\
 \text{dégage} \dots\dots\dots + 732^{\text{cal}}, 3
 \end{array}$$

Ce poids se rapporte à 123^{gr}. Pour 1^{gr} on aurait 5954^{cal}.

§ 4. — Benzine binitrée : C¹² H⁵ (AzO¹)².

1. J'ai préparé ce corps en dissolvant un poids connu de nitrobenzine dans l'acide nitrosulfurique. L'appareil était le même, et l'expérience se faisait exactement de la même manière que pour la nitrobenzine; à cela près qu'on a placé dans le cylindre de platine 35^{gr} d'un mélange obtenu à l'avance, au moyen de 1500^{gr} de l'acide azotique précédent et de 2944^{gr} d'acide sulfurique bouilli.

Dans ces 35^{gr} d'acide nitrosulfurique, on a dissous une première fois 1^{gr},262 et, dans une autre expérience, 2^{gr},534 de nitrobenzine : les élévations respectives de température ont été 0°,73 et 1°,44.

On a vérifié que la nitrobenzine était entièrement changée en binitrobenzine. Les calculs et les corrections ont été faits comme précédemment (p. 10), de façon à obtenir la quantité Q.

Le calcul de q (p. 11) est un peu compliqué. En effet, la formation de la binitrobenzine produit ici deux phénomènes : elle change l'hydratation de l'acide nitrosulfurique et elle altère le rapport entre l'acide azotique et l'acide sulfurique, en faisant prédominer ce dernier; attendu qu'une portion de l'acide azotique disparaît par le fait de la combinaison. Pour tenir compte de ces deux circonstances, qui étaient destinées à se représenter dans le cours de mes autres expériences, j'ai procédé à plusieurs séries d'essais.

D'abord, j'ai mesuré, directement et par couples d'essais, la chaleur dégagée par le mélange de l'acide azotique



avec l'acide sulfurique bouilli, en quatre proportions différentes,

choisies de façon à comprendre entre leurs limites tous les cas possibles de mes essais. J'ai obtenu ainsi la courbe des quantités de chaleur, produites pour toute la série des mélanges intermédiaires.

Puis, chacune de ces liqueurs étant préparée en proportion considérable, j'y ai ajouté des proportions d'eau croissant suivant quatre rapports distincts, et qui comprenaient également entre leurs limites tous les cas possibles de mes essais. J'ai mesuré chaque fois la chaleur dégagée, et j'ai construit les courbes des chaleurs d'hydratation de ces divers systèmes de mélanges.

J'ai obtenu ainsi les éléments nécessaires pour calculer par interpolation la quantité  $q$ , dans tous les cas compris dans les limites de mes expériences.

Cette marche est un peu pénible; elle m'a paru la plus convenable pour le but que je me proposais, c'est-à-dire pour l'étude d'une série de formations analogues. Cependant, si l'on n'avait à faire qu'une expérience de ce genre, il serait préférable de mesurer la chaleur dégagée seulement dans trois circonstances, savoir: le mélange des deux acides, suivant les proportions initiales; le mélange des deux acides, suivant les proportions finales, qui subsistent après l'expérience réalisée; enfin l'addition de l'eau (suivant la proportion même que fournit cette expérience) au mélange qui répond aux proportions finales des deux acides.

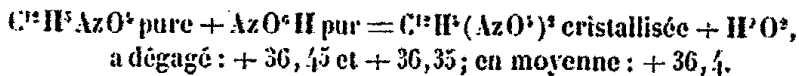
Enfin la quantité  $q_1$  (p. 11) a été mesurée directement, en dissolvant un poids connu de binitrobenzine cristallisée dans un mélange des deux acides et d'eau, identique avec celui qui répond à l'état final de la liqueur, au sein de laquelle la binitrobenzine prend naissance. Cette quantité est négative, comme il arrive en général pour la dissolution des corps solides. Je l'ai trouvée égale à  $-2,69$  pour  $C^{12}H^5(AzO^3)^2$ .

On obtient ainsi en définitive la quantité

$$Q - q - q_1.$$

Mais cette quantité se rapporte à la formation de la binitrobenzine, au moyen de l'acide nitrosulfurique des expériences. Pour rapporter la réaction à l'acide azotique pur, il convient de tenir compte en outre de la chaleur dégagée par la réaction préalable des deux acides, et de la chaleur dégagée par l'union de  $AzO^6H$  avec  $0,67HO$ .

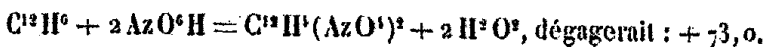
2. Je trouve, tous calculs faits, que la réaction théorique



Ce nombre est sensiblement le même que pour la formation de la benzine mononitrée : + 36,6.

Soit en d'autres termes, *la chaleur dégagée est proportionnelle au nombre d'équivalents d'acide fixés sur le carbone d'hydrogène.*

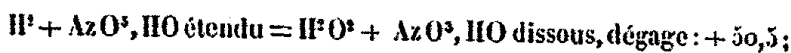
La formation totale de la binitrobenzine, à partir de la benzine,



3. Ces valeurs numériques montrent que la formation des corps nitrés entraîne une perte d'énergie considérable. Elle est bien plus grande que la perte d'énergie accomplie dans la formation des éthers azotiques, comme on le montrera tout à l'heure.

On comprend dès lors pourquoi l'énergie explosive des derniers composés est plus grande et leur stabilité moindre. On comprend aussi pourquoi les corps nitrés ne se comportent pas comme des éthers, ceux-ci étant décomposables par la potasse avec reproduction d'alcool et d'acide. La potasse, dont l'union avec l'acide azotique étendu dégage seulement 13^{cal}, 7, ne peut fournir, par une réaction simple, l'énergie nécessaire pour reconstituer l'acide et la benzine, dont l'union sous forme de nitrobenzine a dégagé 36^{cal}, 5. Au contraire, cette énergie existe pour l'éther azotique et la nitroglycérine, qui réclament seulement 4^{cal} à 6^{cal}, pour la régénération de chaque équivalent d'acide.

4. Le chiffre + 36, 5, relatif à la nitrobenzine, mérite encore d'être remarqué sous un autre point de vue. En effet, c'est à peu près les trois quarts de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'hydrogène sur l'acide azotique étendu, avec formation d'acide azoteux qui demeure dissous :



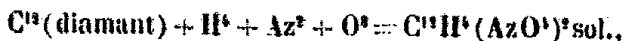
L'hydrogène joue, dans cette réaction, un rôle analogue à certains égards à celui de la benzine dans la formation de la nitrobenzine.

Cette remarque montre que la formation de la nitrobenzine et des corps analogues peut être assimilée à une oxydation.

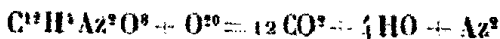
Au contraire, la formation de l'éther azotique et de la nitroglycérine, dégageant beaucoup moins de chaleur, représente une simple substitution des éléments de l'acide aux éléments de l'eau.

6. La *décomposition pyrogénée* de la nitrobenzine peut être provoquée par un échauffement brusque; mais les produits n'ont pas été étudiés.

## 7. La formation de la binitrobenzine depuis ses éléments,



dégage..... + 12,7 pour 168^{gr.}

8. La chaleur de combustion totale de la binitrobenzine (168^{gr.}):

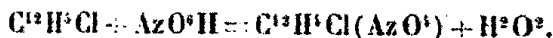
dégage..... + 689^{cal.}, 3 pour 168^{gr.}

Ce qui fait pour 1^{gr.}: 4103^{cal.}

Tous ces calculs ont été faits pour la binitrobenzine obtenue à froid, dans la réaction de la binitrobenzine sur l'acide azotique, et sans se préoccuper du mélange d'isomères qui se produit dans cette circonstance. Les observations que j'ai publiées (1) tendent d'ailleurs à établir que les divers isomères de même fonction chimique sont formés avec des dégagements de chaleur à peu près identiques.

§ 5. — Benzine chloronitrée :  $C^{12}H^4Cl(AzO^4)$ .

La formation du composé a lieu en vertu de l'équation suivante :



J'ai trouvé que cette réaction dégage : + 36,40.

On sait qu'elle donne lieu à plusieurs corps isomères : j'en ai déterminé la chaleur de dissolution sur le mélange même formé dans la réaction. Je supprime les détails des expériences, détails qui sont semblables aux précédents.

La chaleur de chloruration de la benzine étant inconnue, il n'est pas possible de calculer la formation des corps précédents depuis les éléments.

§ 6. — Acide nitrobenzoïque :  $C^{12}H^2(AzO^4)O^4$ .

La formation de ce composé a lieu en vertu de l'équation suivante :



Cette réaction dégage + 36,4.

On voit que ce chiffre se retrouve avec une valeur à peu près constante dans la nitrification de la benzine et de tous ses dérivés immédiats.

La formation de l'acide nitrobenzoïque depuis ses éléments est

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XXVIII, p. 530.

facile à calculer, si l'on admet pour la chaleur de formation de l'acide benzoïque le chiffre + 54 (Rechenberg). On a dès lors



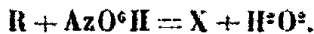
3. La chaleur de combustion totale du même corps est égale à  $761^{\text{cal}}$ ,5 pour  $167^{\text{gr}}$ ; soit pour  $1^{\text{gr}}$  :  $3772^{\text{cal}}$ .

§ 7. — Dérivés nitrés de la série aromatique en général.

1. Je viens de montrer que la formation d'un composé nitré, appartenant à la série aromatique, est accompagnée en général par un dégagement de chaleur voisin de  $+36^{\text{cal}}$ ; ce nombre a été retrouvé également par MM. Troost et Hautefeuille pour les dérivés du toluène et de la naphaline. Je montrerai tout à l'heure qu'il s'applique aussi à la formation du phénol trinitré, autrement dit acide picrique.

2. Ceci étant admis, il est facile de donner des formules générales pour calculer *a priori* la chaleur de formation d'un corps nitré depuis les éléments, ainsi que sa chaleur de combustion; pourvu que l'on possède ces données pour le générateur primitif.

En effet, soit A la chaleur de formation du générateur;  $+41^{\text{cal}}$ ,6 étant celle de l'acide azotique;  $+36,4$  la chaleur de nitrification; enfin  $+69$  la chaleur de formation de l'eau; l'équation de nitrification est la suivante :



Elle conduit à l'expression de la chaleur de formation du composé nitré X, soit

$$[A + 41,6 + 36,4 - 69 = A + 9^{\text{cal}}.$$

Pour un composé binitré, trinitré, etc., on aura :  $A + 18^{\text{cal}}$ ;  $A + 27^{\text{cal}}$ , et en général :  $A + 9n$ .

3. La chaleur de combustion totale du corps nitré se déduit de même de celle du corps générateur. Celle-ci étant supposée égale à Q; celle du corps mononitré, qui renferme un équivalent d'hydrogène de moins, sera  $Q - 34,5 - 9 = Q - 43,5$ .

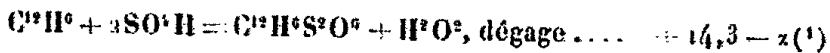
Pour un corps binitré ..... Q — 87,0

Pour un corps trinitré ..... Q — 130,5

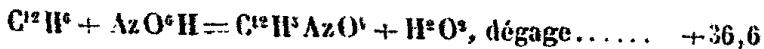
Ces formules ne doivent être regardées que comme approchées, parce que l'effet de la nitrification se complique souvent d'un changement d'état physique, dont il conviendrait de tenir compte séparément.

4. Le dégagement de chaleur considérable qui se produit dans la formation des corps nitrés, au moyen de l'acide azotique pur, permet de rendre compte de la formation de ces mêmes composés, au moyen d'un mélange d'acide azotique et sulfurique. On sait en effet que ce mélange est employé, de préférence à l'acide azotique pur, dans la préparation des dérivés nitrés : mais c'est là un fait empirique.

Je vais en donner l'explication théorique : elle résulte de la comparaison entre les chaleurs de formation des dérivés sulfuriques et des dérivés azotiques. En effet, pour prendre un exemple, la formation de l'acide benzosulfurique



tandis que celle de la nitrobenzine

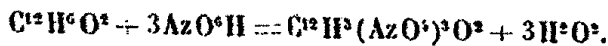


L'écart de ces deux nombres, soit :  $+ 22,2 + z$ , est énorme et ne saurait être compensé : soit par la différence des quantités de chaleur dégagées par l'union de  $H^2O^2$  avec l'excès d'acide nitrosulfurique, dans les deux expériences ; soit par la différence des chaleurs de dissolution respectives de la nitrobenzine et de l'acide benzosulfurique, au sein de la même liqueur.

Ainsi la formation de la nitrobenzine dégage beaucoup plus de chaleur que celle de l'acide benzosulfurique : la nécessité de la formation du dérivé nitré, de préférence au dérivé sulfurique, est donc une conséquence des principes généraux de la Thermochemie.

### § 8. — Phénol trinitré, ou acide picrique et ses sels.

1. Faisons l'application de ces formules à l'acide picrique. Cet acide dérive du phénol par une triple substitution nitrée :



Or la chaleur de formation du phénol peut être évaluée à  $+ 34C^2$ ,

(¹)  $z$  représente la chaleur de dissolution de l'acide benzosulfurique dans l'eau ; quantité positive et voisine de quelques Calories.

ou à + 28^{cal}; selon que l'on adopte la chaleur de combustion de Favre et Silbermann (737) ou celle de M. Réchenberg (743), lesquelles ne diffèrent pas tout à fait d'un centième.

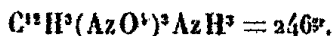
Prenons la moyenne, soit + 31^{cal} pour un équivalent, 229^{gr}.

Ceci posé, la *chaleur de formation de l'acide picrique depuis les éléments* :

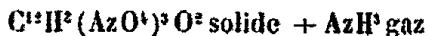
$C^{12}(\text{diam.}) + H^3 + Az + O^{14}$ , sera : + 31 + 27 = + 58^{cal}, pour 229^{gr};  
la *chaleur de combustion totale* étant : + 609^{cal},5, d'après nos formules.

2. Il est facile de passer de là à la chaleur de formation des picrates.

Soit en effet le *picrate d'ammoniaque* :



D'après mes déterminations (Tableau V, t. I, p. 193), la formation de ce corps, au moyen de l'acide pur et du gaz ammoniac,



dégage : + 22^{cal}, 9;

ce qui fait, pour la *chaleur de formation du sel, depuis les éléments*, rapportée à 246^{gr} :

$$C^{12} + H^6 + Az^2 + O^{14} : + 58 + 12,2 + 22,9 = + 83^{\text{cal}}, 1.$$

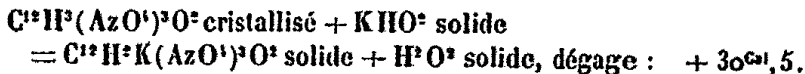
MM. Sarrau et Vieille (1) ont trouvé + 80^{cal}, 1, d'après la combustion dans l'oxygène; nombre dont la concordance surpasse la limite des erreurs d'expériences; car la différence ne s'élève pas à un demi-centième sur la chaleur de combustion.

En effet, la *chaleur de combustion totale de ce sel* est, d'après le calcul : + 688^{cal}; d'après l'expérience : + 691; pour 246^{gr}.

Soit pour 1^{gr} : 2797^{cal}.

3. Venons au *picrate de potasse* :  $C^{12}H^3(AzO^4)^3KO^2 = 267^{\text{gr}}$ .

D'après le Tableau IV, t. I, p. 192, la réaction de l'acide sur la base



En admettant que  $K + H + O^2 = KHO^2$  dégage + 104,3, on a pour

(1) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 270.

la chaleur de formation du picrate de potasse depuis les éléments, pour 267^{gr} :

$$C^{12} + H^2 + K + Az + O^{16} : + 58 + 104,3 + 30,5 - 70,4 = + 122^{\text{Cal}},4$$

MM. Sarrau et Vieille ont donné, d'après la combustion dans l'oxygène : + 117^{Cal},5; nombre dont l'écart s'élève à moins d'un centième de la chaleur totale de combustion. Ce qui ne surpasse pas les limites d'erreur; surtout si l'on remarque que la réaction de l'eau, formée dans la combustion, sur le bicarbonate de potasse a été négligée dans le calcul des auteurs, ainsi que la dissociation partielle de ce dernier sel.

4. La chaleur de combustion totale du picrate de potasse, avec formation de bicarbonate de potasse, s'élève à 619^{Cal},7;

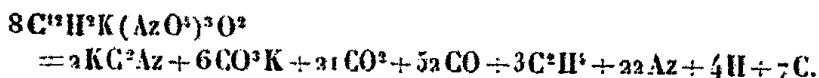
Soit pour 1^{gr} : 2321^{Cal}.

5. La décomposition explosive du picrate de potasse fournit des produits complexes : acide carbonique, oxyde de carbone, acide cyanhydrique, hydrogène libre, azote, gaz des marais. La proportion relative de ces corps varie avec les conditions.

Aussi l'acide carbonique et le formène augmentent avec la pression, aux dépens de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Quant au résidu solide, il est formé de carbonate de potasse et de cyanure de potassium, renfermant le tiers du métal alcalin, avec de petites quantités de charbon, d'après MM. Sarrau et Vieille.

Sous la densité de chargement 0,5, les résultats observés par ces auteurs se rapprochent de l'équation empirique que voici :



D'après cette équation, un équivalent de picrate de potasse (267^{gr}) dégagerait : + 208^{Cal},4 en se décomposant;

Soit pour 1^{gr} : 780^{Cal}.

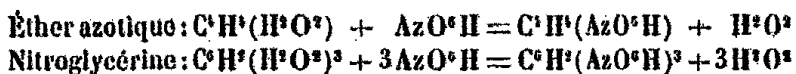
## DEUXIÈME SECTION. — Éthers azotiques des alcools proprement dits.

### § 9. — Notions générales.

1. Les éthers azotiques sont obtenus par l'action de l'acide azotique sur les alcools, avec substitution des éléments de l'eau à ceux de l'acide; 1, 2, 3, . . . , 6, et même davantage, équivalents d'acide peuvent aussi remplacer H²O², 2H²O², 3H²O², . . . , 6H²O², etc., dans la mo-



lécule alcoolique. Par exemple,



2. Les équations de formation des éthers azotiques sont analogues à celles des corps nitrés. Mais il est une réaction fondamentale qui distingue les éthers azotiques : c'est qu'ils reproduisent l'acide et l'alcool générateur, sous l'influence prolongée de l'eau et des alcalis étendus; ce qui n'arrive pas avec les corps nitrés. Les agents réducteurs décomposent également les éthers azotiques, en reproduisant l'alcool primitif; tandis qu'avec les corps nitrés, les mêmes agents forment des alcalis organiques.

3. Ces différences sont corrélatives de l'inégale quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'acide azotique sur les composés organiques, suivant qu'il forme un dérivé nitré (p. 17), ce qui dégage en moyenne  $+36^{\text{cal}}$ ; ou bien qu'il produit un éther, ce qui dégage de  $+5$  à  $+6^{\text{cal}}$ , avec les alcools proprement dits; et  $+11^{\text{cal}}$  au plus, avec les corps complexes à fonction analogue, tels que la cellulose.

De là résulte l'instabilité plus grande des éthers azotiques. Les alcalis, l'humidité même suffisent pour les altérer à la longue.

Mais il résulte aussi de cette circonstance une énergie plus grande des éthers azotiques dans leur emploi comme explosifs; l'énergie comburante de l'acide azotique étant bien moins affaiblie, lors de sa première combinaison avec le composé organique.

Ceci posé, examinons la formation thermique des éthers azotiques, en commençant par celui de l'alcool ordinaire.

§ 10. — Éther azotique :  $\text{C}^1\text{H}^1(\text{AzO}^0\text{H}) = 91^{\text{gr}}$ .

1. J'ai effectué la formation de cet éther dans mon calorimètre, directement au moyen de l'alcool absolu et de l'acide azotique pesant 1,50; sans addition d'aucun autre corps auxiliaire. Le rendement est à peu près théorique. L'expérience, je le répète, peut être exécutée directement; mais elle est fort délicate.

Elle se réalise dans l'appareil décrit précédemment (p. 10), en faisant tomber l'alcool absolu par gouttelettes excessivement fines, dans l'acide azotique pur et exempt de composés nitreux. Au moment même de chaque addition, on agite vivement l'acide, afin d'éviter toute élévation locale de température. On fait mouvoir en même temps le récipient qui renferme l'acide, au sein de l'eau du calorimètre, afin d'absorber à mesure la chaleur dégagée.

Ce sont là des conditions essentielles. Quand on les observe très exactement, on parvient à éviter toute réaction secondaire, tout dégagement de vapeur nitreuse, et à changer entièrement ou à peu près l'alcool en éther azotique; ainsi qu'on peut s'en assurer, en précipitant aussitôt le mélange par l'eau, et en récoltant et pesant l'éther formé.

L'addition de l'urée à l'acide azotique monohydraté n'augmente pas les chances de succès; contrairement à ce qui arrive avec un acide moins concentré, comme dans la préparation classique de l'éther azotique.

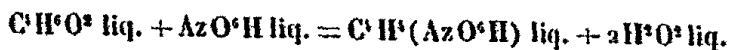
La seule condition essentielle, c'est d'opérer sur des gouttelettes d'alcool très fines et très rapidement mélangées à la masse, de façon à éviter l'élévation de température locale qui provoque les actions secondaires.

L'expérience ne réussit pas toujours; mais on tient compte seulement des mesures calorimétriques qui s'appliquent à une réaction régulière.

J'ai opéré tantôt sur 7^{gr}, 5, tantôt sur 15^{gr} d'acide azotique, et sur 0^{gr}, 840 d'alcool.

La réaction achevée, il convient de verser aussitôt les produits dans l'eau; autrement une réaction secondaire ne tarde pas à se déclarer. La même réaction se développe d'ailleurs au bout de peu de temps, lorsqu'on dissout dans l'acide azotique monohydraté l'éther azotique pur, préparé à l'avance: opération que j'ai dû exécuter dans le calorimètre, pour pouvoir compléter les données des calculs relatifs à la formation de l'éther azotique.

2. Tous calculs faits, je trouve que la formation de l'éther azotique

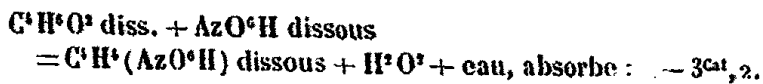


dégage + 6^{cal}, 2; les corps étant supposés purs, séparés les uns des autres, et pris à la température ordinaire.

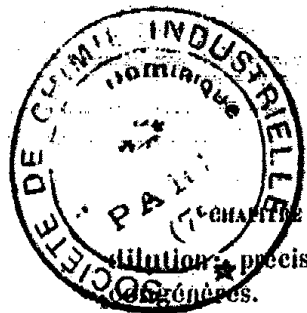
J'ai encore mesuré la chaleur de dissolution de l'éther azotique dans l'eau,



d'où je tire :



On voit qu'il y a inversion thermique du phénomène avec la

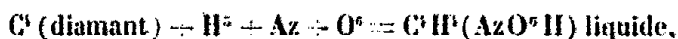


CHAPITRE IX. — COMPOSÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE AZOTIQUE. 23  
 dilution, précisément comme pour les acides éthylsulfurique et  
 généraux.

La formation de l'éther azotique se rapproche par là de celle des éthers formés par les acides organiques, lesquels sont produits avec absorption de chaleur, soit qu'il s'agisse des corps dissous, ou bien des corps purs (1).

Au contraire, la formation de l'éther azotique, à partir de l'acide concentré, dégage de la chaleur : cette opposition résulte de la grande différence d'énergie qui existe entre l'acide azotique pur et le même acide étendu d'eau.

### 3. La formation de l'éther azotique depuis les éléments

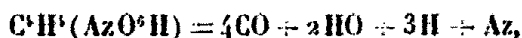


dégage : + 49^{cal},3 pour 91^{gr}; soit pour 1^{gr} : 542^{cal}.

4. *Décomposition.* — L'éther azotique peut être distillé très régulièrement; mais il faut éviter toute surchauffe locale. Au contact d'une flamme, ou même à une température voisine de 300°, l'éther détone avec violence. Un terrible accident, survenu dans une fabrique de produits chimiques à Saint-Denis, a montré quels dangers présente le maniement en grand de cet éther.

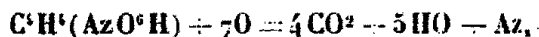
Les produits de cette explosion n'ont pas été analysés : l'oxygène du composé est d'ailleurs insuffisant pour brûler le carbone et l'hydrogène, même en supposant ce premier corps changé uniquement en oxyde de carbone.

En admettant la réaction suivante :



la décomposition de l'éther liquide avec formation d'eau liquide dégagerait : + 71^{cal},3 pour 91^{gr}. L'éther et l'eau étant supposés gazeux, le chiffre doit être peu différent; cela serait pour 1^{gr} : 787^{cal}.

5. *La chaleur de combustion totale* de l'éther azotique, par l'oxygène pur



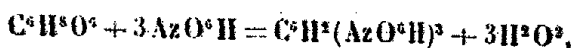
dégage : + 311^{cal},2 pour 91^{gr}; soit pour 1^{gr} : 3420^{cal}.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IX, p. 345.

§ 11. — Nitroglycérine :  $C^6H^2(AzO^6H)^3 = 227^{\text{gr}}$ .

1. J'ai préparé la nitroglycérine dans mon calorimètre, au moyen de l'acide nitrosulfurique et dans des conditions analogues à celles décrites récemment par M. Champion; conditions dans lesquelles le rendement s'élève aux  $\frac{2}{3}$  de la valeur théorique, les oxydations secondaires étant évitées. J'ai opéré sur 1^{gr},301 et sur 1^{gr},934 de glycérine. Celle-ci était contenue dans une petite capsule, pesée exactement et versée goutte à goutte, au centre du mélange nitrosulfurique. Quand on jugeait suffisante la proportion de glycérine versée, on pesait de nouveau la capsule; la différence des pesées indiquait le poids de la glycérine introduite.

2. Tous calculs faits, j'ai trouvé que la réaction normale, rapportée aux corps pris dans leur état actuel,



dégage + 14,7; soit + 4,9 par équivalent d'acide entré en combinaison.

Ce chiffre, un peu plus faible que celui de l'éther azotique, montre que l'acide et la glycérine ont conservé presque toute leur énergie réciproque dans la combinaison; circonstance qui explique la décomposition si facile de la nitroglycérine et les effets redoutables de cette décomposition.

3. On trouve encore



absorbe : — 8,8 ou — 2,9 × 3.

Il y a donc inversion thermique, à partir des corps dissous; précisément comme pour l'éther azotique : ce qui rapproche également la nitroglycérine des éthers à oxacides organiques.

4. La chaleur de formation de la nitroglycérine, depuis les éléments, peut être calculée d'après la chaleur même de formation de la nitroglycérine, déduite de sa chaleur de combustion observée par M. Louguinine. On trouve ainsi :



soit pour 1^{gr} : 432^{cal}.

5. La chaleur de combustion totale et la chaleur de décomposition.

complète se confondent ici, puisque la nitroglycérine renferme un excès d'oxygène :



MM. Sarrau et Vieille ont vérifié la réalité de cette réaction.

D'après les données précédentes, la chaleur de combustion est égale à + 356^{cal},5; soit pour 1^{er} : 2452^{cal}.

MM. Sarrau et Vieille (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 269) ont trouvé + 360^{cal},5; valeur aussi concordante qu'on peut l'espérer.

La nitroglycérine se décompose autrement, lorsqu'on enflamme la dynamite, c'est-à-dire un mélange intime de silice et de nitroglycérine, et qu'on laisse les gaz s'écouler librement, sous une pression voisine de la pression atmosphérique. MM. Sarrau et Vieille ont obtenu, dans ces conditions, sur 100 volumes de gaz :

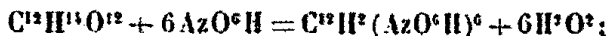
AzO ² .....	18,2
CO.....	35,9
CO ² .....	12,7
H.....	1,6
Az.....	1,3
C ² H ⁴ .....	0,3

Ces conditions se rapprochent de celles où une charge de mine, simplement enflammée par l'amorce, fuse lentement sous de faibles pressions : c'est ce que l'on appelle un *raté de détonation*.

§ 12. — Nitromannite : C¹²H²(AzO⁶H)⁶ = 432^r.

1. J'ai préparé ce corps avec l'acide nitrosulfurique. La réaction est lente et se prolonge pendant assez longtemps. J'ai opéré sur 1^{er} de mannite et sur 30^{es} de liqueur acide.

En admettant une réaction totale, les nombres que j'ai observés conduisent à + 23^{cal},5 pour la réaction



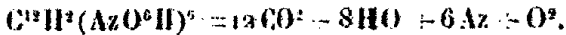
soit + 3^{cal},92 par équivalent d'acide azotique fixé.

2. La chaleur de formation de la nitromannite depuis ses éléments se calcule d'après le chiffre précédent, joint à la chaleur de formation de la mannite, déduite elle-même de sa chaleur de combustion (760^{cal}) mesurée par M. Rechenberg. On trouve ainsi :

C¹² (diamant) + H² + Az⁶ + O¹⁰, dégage..... + 156^{cal},5 pour 452^r

MM. Sarrau et Vieille déduisent de la chaleur de combustion de la nitromannite elle-même la chaleur de formation  $+ 165^{\text{cal}}, 1$  pour  $452^{\text{gr}}$ ; nombre suffisamment voisin du précédent, si l'on remarque la grandeur des chaleurs de combustion qui vont être données : car l'écart entre les chaleurs de combustion calculées et trouvées ne s'élève pas à un centième.

3. La *chaleur de combustion* de la nitromannite est la même que sa *chaleur de décomposition*, ce corps renfermant, comme la nitroglycérine, un excès d'oxygène :



Cette réaction dégage, d'après le calcul :

$$564 + 276 - 156, 1 = + 683^{\text{cal}}, 9 \text{ pour } 452^{\text{gr}}.$$

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé directement :  $678^{\text{cal}}, 5$ .

Soit, pour  $1^{\text{gr}}$  :  $1501^{\text{cal}}$ .

### § 13. — Chaleur de formation des éthers azotiques en général.

1. Je veux parler ici des éthers formés au moyen des alcools véritables, n'ayant aucune autre fonction simultanée (p. 9). D'après les données précédentes, la formation d'un éther azotique, au moyen de l'alcool et de l'acide azotique, dégagerait en moyenne :  $+ 5^{\text{cal}}, 0$ , par équivalent d'acide azotique fixé. Ce chiffre peut être employé pour calculer la chaleur de formation et la chaleur de combustion des éthers azotiques non étudiés jusqu'à présent.

2. Soit un éther formé par un alcool de formule R; l'éther étant



La chaleur de formation de l'éther, depuis les éléments, se déduira de la chaleur A de formation de l'alcool par la formule suivante :

$$\text{A} + 41,6n + 5n - 69n = \text{A} - 22,4n.$$

Elle est inférieure à la chaleur de formation du générateur; contrairement à ce qui arrive pour les corps nitrés (p. 17), lesquels surpassent au contraire la chaleur de formation du générateur de  $+ 9n^{\text{cal}}$ . L'écart, qui est de  $31^{\text{cal}}, 4$ , par chaque équivalent d'acide azotique fixé, mesure l'excès d'énergie d'un éther azotique, comparé à un corps nitré isomère et dérivé des mêmes générateurs :

l'éther benzylazotique par exemple, comparé à l'alcool nitrobenzylrique.

3. La *chaleur de décomposition* d'un éther azotique pourra dès lors être calculée *a priori*; si l'on en connaît les produits; comme il arrive lorsque le corps renferme un excès d'oxygène.

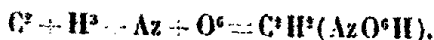
4. La *chaleur de combustion totale* d'un éther azotique se déduit dans tous les cas de celle de l'alcool générateur. Celle-ci étant égale à Q, la formule de l'éther dérivé de n équivalents azotiques renfermera nH de moins et sa chaleur de combustion sera

$$Q - 34,5n + 22,4n = Q - 12,1n.$$

Soit, par exemple, la nitroglycérine ( $n = 3$ ); on aura  $Q = 392^{\text{cal}}, 5$ , d'après les données de M. Louguinine sur la glycérine. La *chaleur de combustion totale* de la nitroglycérine, calculée par la formule, sera dès lors:  $+ 356, 2$ .

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé par expérience:  $+ 360, 5$ . L'écart est d'un centième; et il doit être réparti entre les erreurs faites sur la chaleur de combustion de la glycérine et sur celle de la nitroglycérine.

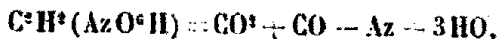
5. Calculons d'après cette formule, et pour préciser les idées, la formation de l'*éther méthylazotique*.



La formation de l'alcool méthylique depuis les éléments,  $A = 62$ ; donc on aura:  $+ 39, 6$  pour la *formation de l'éther méthylazotique depuis les éléments*.

La *chaleur de combustion totale* de cet éther sera:  $+ 157, 9$  pour  $77^{\text{gr}}$ ; pour  $1^{\text{gr}}$ , soit  $2050^{\text{cal}}$ .

En admettant pour la *décomposition explosive* de cet éther



cette décomposition dégagerait:  $+ 123^{\text{cal}}, 8$  pour  $77^{\text{gr}}$ .

Si l'on préfère admettre que la décomposition répond à la formule  $2\text{CO}^2 + \text{Az} + \text{H} + 2\text{HO}$ , on aura  $+ 124^{\text{cal}}, 1$ ; ce qui est sensiblement la même chose. Cela fait pour  $1^{\text{gr}}$ :  $1602^{\text{cal}}$ .

6. Soit encore la formation du *glycol biazotique*



$A = 111, 7$ ; d'après la chaleur de combustion du glycol observée par M. Louguinine. Le chiffre:  $+ 66^{\text{cal}}, 9$  pour 1 équivalent =  $152^{\text{gr}}$  exprime dès lors la *chaleur de formation depuis les éléments*.

La *chaleur de décomposition* sera ici identique à la *chaleur de combustion totale*,

$C^4H^2(AzO^2H)^2 = 4CO^2 + 4HO + Az^2$ , dégage : + 358^{cal},8, pour 152^{gr} ; cela fait pour 1^{gr} : 1956^{cal}.

Il n'y a pas d'excès d'oxygène ; le nitroglycol doit donc être un corps explosif fournissant le maximum d'effet.

#### § 14. — Dérivés azotiques des alcools complexes.

1. Je passe aux dérivés azotiques des alcools à fonction complexe. Les seuls qui aient été étudiés au point de vue thermique sont la cellulose et ses isomères, lesquels sont probablement des éthers-alcools, dérivés eux-mêmes d'un alcool aldéhyde, le glucose (1).

2. Ces composés ne se décomposent pas simplement sous l'influence de l'eau ou des alcalis, c'est-à-dire de façon à reproduire l'acide azotique et la cellulose générateurs ; mais ils donnent lieu à des réactions complexes, mal connues et dans lesquelles la fonction aldéhyde semble jouer un rôle.

Par contre, si l'on détruit l'acide azotique dans la combinaison elle-même, au moyen d'un agent réducteur, on reproduit la cellulose avec ses propriétés initiales.

3. La stabilité plus grande de cet ordre de dérivés azotiques, à l'égard des agents d'hydratation, répond, comme on va le montrer, à une chaleur de nitrification plus grande, c'est-à-dire à une perte d'énergie plus forte dans la combinaison (1).

Deux dérivés de cet ordre seulement ont été étudiés au point de vue thermique, savoir : la poudre-coton et la xyloïdine.

#### § 15. — Amidon azotique (xyloïdine).

1. Ce corps répond à la formule



ou plutôt à un multiple de cette formule, si l'on admet que l'amidon est lui-même un corps condensé, dérivé de plusieurs molécules de glucose :



(1) Voir mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, t. I, p. 371; 1881, chez Dunod.

(1) Voir le théorème de la p. 187 : t. I du présent Ouvrage.



La valeur de  $n$  n'étant pas connue jusqu'ici avec certitude, je rapporterai les données à  $n = 1$  pour simplifier.

2. J'ai préparé l'amidon azotique avec l'amidon sec et l'acide azotique pesant 1,50. J'ai trouvé que la réaction



dégage  $+ 12^{cal}$ , 4, l'amidon azotique étant isolé sous forme solide.

C'est à peu près la même valeur que pour la poudre-coton, par chaque équivalent d'acide fixé.

On remarquera que cette valeur est double du chiffre observé pour l'éther azotique et la nitroglycérine : tout en demeurant seulement le tiers de la chaleur dégagée dans la formation de la nitrobenzine. La poudre-coton et la xyloïdine se comportent comme des substances intermédiaires entre les corps nitrés et les éthers azotiques normaux ; aussi résistent-elles bien mieux aux alcalis que les éthers azotiques.

3. La *chaleur de formation de l'amidon azotique, depuis ses éléments*, peut être calculée, si l'on admet avec M. Rechenberg que la chaleur de combustion totale de l'amidon est égale à  $+ 726^{cal}$  ; par suite la chaleur de formation de ce corps sera égale à  $+ 183^{cal}$ .

On aura dès lors

$$C^{12} + H^9 + Az + O^{11}, \text{ dégage : } + 183 + 41,6 + 12,4 - 69 \\ = + 168^{cal}, \text{ pour } 207^{gr} ;$$

soit, pour  $1^{gr}$  :  $812^{cal}$ .

4. La *chaleur de décomposition* ne pourrait être calculée que si les produits de cette décomposition étaient donnés ; or ils n'ont pas été étudiés jusqu'ici et la dose d'oxygène est loin de suffire pour une combustion totale.

5. La *chaleur de combustion totale* est égale à  $706^{cal}$ , 5 pour  $207^{gr}$  ; soit, pour  $1^{gr}$  :  $3413^{cal}$ .

#### § 16. — Cellulose perazotique ou poudre-coton.

1. Ce corps résulte de la réaction de l'acide azotique sur la cellulose ; celle-ci étant spécialement prise sous la forme de coton. L'acide azotique se substitue à l'eau, dans la cellulose, sans en changer l'apparence physique.

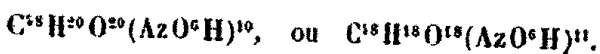
Plusieurs composés peuvent ainsi prendre naissance, distincts par leur richesse en acide azotique. Pour simplifier, on les rapporte

d'ordinaire à trois types :

La cellulose monoazotique.....	$C^{12}H^{10}O^8(AzO^6H)$ ;
La cellulose diazotique.....	$C^{12}H^6O^6(AzO^6H)^2$ ;
La cellulose triazotique.....	$C^{12}H^3O^3(AzO^6H)^3$ ;

mais ces indications ne sont pas rigoureuses. En réalité la formule du coton est plus élevée que  $C^{12}H^{10}O^{10}$ ; elle en est un multiple. En outre la dose d'acide azotique indiquée par la dernière formule est un peu plus élevée que la dose maximum réellement fixée sur le coton : celle-ci lui est sensiblement inférieure, d'après les analyses et les synthèses les plus exactes. Comme il n'a été fait d'ailleurs d'expériences thermiques que sur le coton-poudre, nous nous occuperons ici surtout de ce composé.

En admettant pour la formule de la cellulose  $C^{18}H^{10}O^{20}$ , celles de la poudre-coton qui répondent le mieux aux expériences sont les suivantes :



L'incertitude entre ces deux formules résulte de la petite quantité de carbone retenu dans les cendres sous forme de carbonate et que l'on néglige dans la deuxième formule. Cependant celle-ci semble en somme préférable.

2. J'ai préparé la poudre-coton dans mon calorimètre, avec l'acide nitrosulfurique, et en opérant comme pour la nitroglycérine (p. 10). J'ai employé 1^{er}, 188 et 1^{er}, 241 de coton sec. La réaction se prolongeant, j'ai arrêté chaque fois l'expérience au bout de vingt minutes; puis j'ai lavé, séché et pesé la poudre-coton; ce qui faisait connaître la proportion de l'acide fixé. Cette proportion a été trouvée un peu moindre que celle qui répondrait à une nitrification complète, parce que l'expérience n'a pas duré assez longtemps. Elle s'est élevée chaque fois à 9 équivalents d'acide azotique, fixés sur  $C^{18}H^{10}O^{10}$ , au lieu de 10 ou 11.

D'après les nombres obtenus, on peut calculer la chaleur dégagée, soit 102^{Cal} pour 9AzO⁶H; ou + 11^{Cal}, 4 pour chaque équivalent d'acide azotique fixé. On peut admettre dès lors que la fixation de 11AzO⁶H aurait dégagé + 125^{Cal}, 4 pour la formule



ou bien  $+ 11,4^{\text{cal}}$  pour la formule



suivant la convention adoptée pour la formule du coton-poudre.

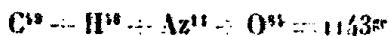
3. Le chiffre  $+ 11,4$  est fort voisin du chiffre  $- 12,4$  trouvé pour l'amidon azotique; ce qui autorise, jusqu'à un certain point, à admettre que chaque équivalent azotique fixé sur un hydrate de carbone dégage, en moyenne, environ  $+ 12^{\text{cal}}$ . Ce chiffre, je le répète, est double de la chaleur de formation des éthers azotiques proprement dits.

4. Pour tirer de là la chaleur de formation du coton-poudre depuis les éléments, il faudrait connaître la chaleur de formation du coton lui-même, laquelle est inconnue.

5. MM. Sarrau et Vieille ont mesuré la *chaleur dégagée dans la décomposition du coton-poudre*. Celle-ci variant avec les conditions, ils ont rapporté leurs résultats à la décomposition qui fournit les produits suivants :



On en déduit, pour la chaleur de combustion totale du coton-poudre :



le chiffre  $+ 633^{\text{cal}}$ .

En brûlant le fulmicoton par l'azotate d'ammoniaque, ils ont obtenu un nombre qui conduit à  $- 698^{\text{cal}}$ . Cette divergence montre combien est difficile un tel genre d'expériences, fondées sur des réactions complexes. Cependant les chiffres ci-dessus peuvent servir comme données approximatives, jusqu'à ce qu'on ait trouvé un procédé plus certain.

D'après la première donnée, la *chaleur de combustion totale du coton-poudre* par l'oxygène libre, rapportée à  $1^{\text{sr}}$ , serait :  $562^{\text{cal}}, 5$ .

La *formation depuis les éléments* serait :  $624^{\text{cal}}$ , pour  $1143^{\text{sr}}$ .

6. Quelques mots sur les produits de la décomposition explosive du coton-poudre, en vase clos et à volume constant; ce sujet a été l'objet d'une étude très soignée et très intéressante de la part de MM. Sarrau et Vieille (1). Ils ont trouvé que le volume des gaz

(1) *Comptes rendus*, t. XC, p. 1058.

(réduits à 0° et 0^m,760), aussi bien que leur proportion relative, varie avec la densité de chargement, c'est-à-dire avec la pression développée au moment de l'explosion. Voici quelques résultats :

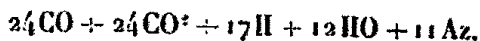
Densité de chargement .....	0,01	0,023	0,2	0,3		
Volume des gaz (réduits) produits par 1 ^{re} de matière .....	658 ^{cc} ,5	670 ^{cc} ,8	682 ^{cc} ,4	»		
Composition des gaz, 100 volumes .....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \dots\dots \\ \text{CO}^2 \dots\dots \\ \text{H} \dots\dots \\ \text{Az} \dots\dots \\ \text{C}^2\text{H}^2 \dots\dots \end{array} \right.$	CO.....	49,3	43,3	37,6	34,7
		CO ² .....	21,7	24,6	27,7	30,6
		H.....	12,7	17,2	18,4	17,4
		Az.....	16,3	15,9	15,7	15,6
		C ² H ² .....	0,0	traces	0,6	1,6

Il résulte de ce Tableau que l'acide carbonique et l'hydrogène augmentent avec la densité de chargement; tandis que l'oxyde de carbone diminue. On remarque en outre la production d'une dose sensible et croissante du gaz des marais. En la négligeant, les formules suivantes traduisent ces circonstances.

$$\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^{18}(\text{AzO}^6\text{H})^{11} =$$

Densité 0,1.....	33CO + 15CO ² + 8H + 21HO + 11Az
» 0,023...	30CO + 18CO ² + 11H + 18HO + 11Az
» 0,21....	27CO + 21CO ² + 14H + 15HO + 11Az
» 0,2.....	26CO + 22CO ² + 15H + 14HO + 11Az

Ainsi, sous de faibles densités de chargement, la réaction répond sensiblement à cette relation simple 4 : 2 : 1 entre le volume de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'hydrogène; tandis que sous de fortes densités elle se rapproche de plus en plus de la limite



On peut admettre que cette dernière formule représente sensiblement le mode de décomposition réalisé dans les conditions ordinaires de la pratique, qui utilisent le fulmicoton sous de fortes densités de chargement.

On remarquera qu'il ne se produit ni bioxyde d'azote, ni vapeur nitreuse dans la décomposition explosive du fulmicoton fait en vase clos.

7. Il en est autrement lorsqu'on se borne à enflammer le coton-poudre, à l'aide d'un fil rougi, en laissant un libre écoulement aux gaz, et sous une pression très voisine de la pression atmosphé-

rique, de façon à les empêcher de s'échauffer. Dans ces conditions, qui sont celles d'un raté de détonation, les auteurs précités ont obtenu, sur 100 volumes :

AzO ² .....	24,7
CO.....	41,9
CO ² .....	18,4
H.....	7,9
Az.....	5,8
C ² H ³ .....	1,3

Ceci met de nouveau en évidence la multiplicité des décompositions qu'un même corps explosif peut éprouver (voir t. I, p. 22-23).



## CHAPITRE X.

### COMPOSÉS DIAZOIQUES. — AZOTATE DE DIAZOBENZOL.

#### § 1. — Notions générales.

1. Les composés organiques azotés dérivent des composés minéraux de l'azote par voie de combinaison avec des corps non azotés, cette combinaison étant accompagnée par la séparation des éléments de l'eau (1). On obtient ainsi :

Soit les dérivés des composés hydrogénés de l'azote, tels que les dérivés de l'ammoniaque, alcalis et amides, dont nous avons parlé dans le Chapitre VII; et les dérivés de l'oxyammoniaque, jusqu'ici sans application pour les présentes études;

Soit les dérivés des composés oxygénés de l'azote, tels que les dérivés azotiques, c'est-à-dire les éthers azotiques et les corps nitrés, étudiés dans le Chapitre IX; on peut y joindre en principe les dérivés azoteux, les éthers azoteux, les corps nitrosés, jusqu'ici sans application aux matières explosives; et les dérivés hypoazoteux, à peine connus.

2. Les composés hydrogénés et les composés oxygénés de l'azote peuvent être également associés deux à deux, trois à trois, etc., dans la formation d'un même dérivé organique : ils forment des corps à fonction mixte, que l'on désigne sous le nom de *dérivés diazoïques, triazoïques*, etc.

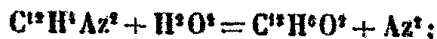
Or cet ordre de composés paraît appelé à jouer quelque rôle dans les applications des matières explosives.

Soient en effet les plus simples d'entre eux, à savoir : les corps qui dérivent de l'ammoniaque et de l'acide azoteux, associés simultanément au sein d'un même composé organique : tel est le diazobenzol, dérivé du phénol et des deux composants azotés que je viens de citer



(1) *Traité élémentaire de Chimie organique*, par MM. Berthelot et Jungfleisch, t. II, p. 313; 1881, chez Dunod.

un tel corps renferme les résidus azotés de l'ammoniaque et de l'acide azoteux. Sous diverses influences, il fixe en sens inverse les éléments de l'eau, en reproduisant du phénol et de l'azote libre



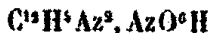
l'azote résulte ici de l'action réciproque des deux composants azotés, précisément comme il résulterait de l'action directe de l'ammoniaque et de l'acide azoteux, générateurs primitifs.

3. La chaleur dégagée dans la formation d'un composé diazoïque est très inférieure à celle que produiraient l'ammoniaque et l'acide azoteux, développant de l'azote par leur action directe. En d'autres termes, l'eau éliminée dans la réaction originelle qui engendre le corps diazoïque n'a pas dégagé, au moment de sa formation, la même quantité de chaleur que si elle avait pris naissance directement, aux dépens des deux générateurs azotés pris à l'état de liberté. Dès lors, le composé diazoïque renferme un excès d'énergie, qui le rend apte à se décomposer brusquement : c'est un corps éminemment explosif.

Cette théorie fait prévoir les propriétés explosives des composés diazoïques. Un seul d'entre eux a été étudié jusqu'à présent à ce point de vue : c'est le diazobenzol, et ses caractères confirment complètement les prévisions de la théorie. On doit envisager spécialement dans les applications l'azotate de diazobenzol, composé cristallisé, plus maniable que le diazobenzol isolé et renfermant d'ailleurs une dose d'énergie plus considérable, à cause de la présence additionnelle de l'acide azotique, qui peut exercer une action comburante sur le carbone. Nous en avons étudié, M. Vieille et moi, les propriétés thermiques et mécaniques.

## § 2. — Azotate de diazobenzol.

1. L'azotate de diazobenzol est une matière explosive, solide, cristallisée. Il répond à la formule



son équivalent est égal à 167.

Ce corps a été proposé comme amorce. En raison de sa grande aptitude à se transformer de diverses manières, il est employé aujourd'hui dans l'industrie pour la fabrication des matières colorantes.

Nous en avons étudié la préparation, la stabilité, la densité, la détonation (au double point de vue de la chaleur dégagée et de la

nature des produits), les chaleurs de combustion et de formation depuis les éléments, enfin les pressions développées par la détonation en vase clos : mais l'examen de ces dernières sera réservé pour le Livre III.

2. *Préparation.* — L'aniline est la matière première de la préparation du diazobenzol ; celle qui a servi à nos expériences nous a été fournie fort obligeamment par M. Coupier, dans un grand état de pureté : nous le prions de vouloir bien accepter ici nos remerciements.

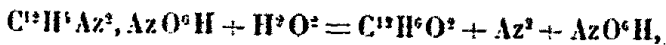
3. Nous avons préparé l'azotate de diazobenzol par le procédé connu (Griess), en traitant l'azotate d'aniline par l'acide azoteux. On prenait 5^{gr} à 6^{gr} d'azotate d'aniline pur ; on le broyait avec un peu d'eau, de façon à former une bouillie, que l'on plaçait dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. On y faisait arriver un courant lent d'acide azoteux, en agitant sans cesse et en évitant avec soin tout échauffement. La liqueur rougit d'abord fortement, puis reprend une teinte plus claire : on s'arrête, dès qu'elle commence à dégager de l'azote. On ajoute à la liqueur son volume d'alcool, puis un excès d'éther, qui précipite l'azotate de diazobenzol. On lave celui-ci sur une toile avec de l'éther pur ; on le presse et on le sèche dans le vide sec. Nous avons obtenu ainsi 67 pour 100 du rendement théorique.

4. *Stabilité.* — L'azotate de diazobenzol, placé dans l'air sec et à l'abri de la lumière, a pu être conservé pendant deux mois et au delà, sans altération.

Exposé à la lumière du jour, il devient rosé, puis s'altère de plus en plus, quoique lentement.

Cette altération est bien plus marquée sous l'influence de l'humidité : le composé prend d'abord une odeur de phénol, avec une nuance spéciale, puis il se boursoufle à la longue, en devenant noir et en dégageant des gaz. Il suffit de projeter l'haleine sur le composé pour le voir rougir.

Au contact de l'eau, il se détruit immédiatement, en dégageant de l'azote, du phénol,



et divers autres produits.

L'azotate de diazobenzol est aussi sensible au choc que le fulminate de mercure : il détone sous le choc du marteau, ou par un



frottement un peu énergique. Mais il est bien plus altérable que le fulminate sous l'influence de l'humidité et de la lumière.

5. Par échauffement, l'azotate de diazobenzol détone avec une violence extrême, à partir de 90°. Au-dessous de cette température, il se décompose peu à peu et sans détonation, du moins lorsqu'il est chauffé par petites portions. On voit par là que l'azotate de diazobenzol est bien plus sensible à l'échauffement que le fulminate de mercure, composé dont le point de déflagration, dans les mêmes conditions, est situé vers 195°.

6. *Densité.* — La densité de l'azotate de diazobenzol a été trouvée égale à 1,37, au moyen du volumétre; soit un tiers de celle du fulminate. Une compression énergique et lentement exercée amène ce corps à une densité apparente voisine de l'unité.

7. *Composition.* — 0^{sr},500, brûlés par détonation dans une atmosphère d'oxygène pur, ont fourni la dose théorique d'acide carbonique, à  $\frac{1}{300}$  près (en moins). Il n'y avait ni oxyde de carbone, ni gaz combustible quelconque dans le résidu.

On a opéré avec 0^{sr},500, suspendus à l'aide d'un fil métallique, susceptible de rougir sous l'influence d'un courant électrique, au centre d'une enceinte de platine remplie d'oxygène pur. Deux expériences ont donné, en moyenne, 0^{sr},426 d'acide carbonique : calculé : 0^{sr},430.

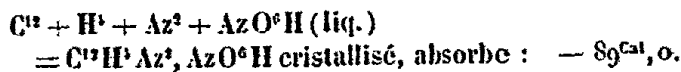
8. *Chaleur de formation depuis les éléments.* — D'après la chaleur de combustion totale, qui sera donnée plus loin :



La formation de l'acide azotique,



dégageant d'ailleurs + 41^{cal},6, on en conclut depuis le carbone, l'azote et l'hydrogène, en opposant l'acide azotique préexistant,

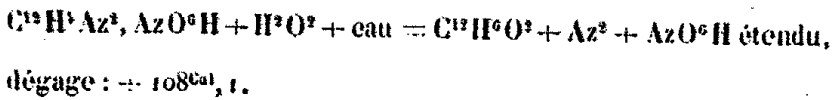


Ce chiffre donne une notion plus exacte de la chaleur de formation du diazobenzol lui-même. Encore faudrait-il le diminuer de la chaleur dégagée par la combinaison du diazobenzol avec l'acide azotique.

Mais le diazobenzol libre lui-même est un corps liquide, trop mal défini pour que nous ayons cru pouvoir l'étudier.

Quoi qu'il en soit, de tels chiffres négatifs répondent très clairement aux propriétés explosives si caractérisées du composé.

La décomposition de l'azotate de diazobenzol sous l'influence de l'eau, avec régénération de phénol dissous et d'acide azotique étendu :



9. *Chaleur de détonation.* — Nous désignons par là la chaleur dégagée par l'explosion pure et simple de l'azotate de diazobenzol, explosion qui donne lieu à des produits complexes.

On a opéré cette explosion au sein d'une atmosphère d'azote, dans une bombe d'acier doublée de platine : le feu était communiqué par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. L'azotate était placé dans une petite cartouche d'étain et suspendu au centre de la bombe, de façon à éviter les actions locales, dues au contact des parois.

On a trouvé (deux expériences faites sur 1^{er}, 600) : 688^{cal}, 9 et 686^{cal}, 6 ; en moyenne : 687^{cal}, 7 par kilogramme ; ou 687^{cal}, 7 par 1^{er}. Cela fait pour un équivalent 167^{gr} : + 114^{cal}, 8, à volume constant.

10. Le volume des gaz produits (volume réduit) était 815^{lit}, 7 et 820^{lit}, 0 ; en moyenne 817^{lit}, 8 par kilogramme ; ou 136^{lit}, 6 par équivalent (167^{gr}).

11. Ces gaz ont offert la composition suivante, dans les conditions de nos expériences, qui étaient celles d'une faible densité de chargement :

C ² AzH...	3,2,	soit pour 136 ^{lit} ,6....	4,4
CO.....	48,65	».....	66,4
C ² H ² .....	2,15	».....	2,9
H.....	27,7	».....	37,9
Az.....	18,3	».....	25,0
	<u>100,0</u>		<u>136,6</u>

On peut remarquer que, dans cette décomposition explosive :  
1° Il se forme une dose considérable d'acide cyanhydrique.

2° La totalité de l'oxygène, à un centième près, se retrouve sous forme d'oxyde de carbone; c'est-à-dire que le carbone prend tout l'oxygène et qu'il ne se forme pas d'eau en quantité sensible dans la détonation.

3° Les trois quarts de l'azote seulement se dégagent à l'état libre, un quinzième à l'état d'acide cyanhydrique. Le surplus demeure confiné dans les produits charbonneux de l'explosion: une fraction, la cinquième partie environ du surplus de l'azote, s'y trouve condensée sous forme d'ammoniaque, comme il sera dit plus loin; mais, tout compte fait, la majeure partie (un demi-équivalent environ) demeure unie au charbon, sous la forme d'un composé azoté fixe et spécial.

4° L'hydrogène libre atteint presque trois équivalents et demi, sur les cinq équivalents que renfermait la matière; un demi-équivalent forme du gaz des marais; un demi-équivalent forme de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, et un demi-équivalent environ demeure uni au charbon.

5° La moitié du carbone, exactement, forme de l'oxyde de carbone. Un neuvième du surplus concourt à former l'acide cyanhydrique et le formène.

6° Le résidu solide renferme près de la moitié ( $\frac{1}{2}$ ) du poids du carbone. Un neuvième du surplus entre dans l'acide et le formène. La composition brute du résidu n'est pas fort éloignée des rapports  $C^{10}H^2Az^2$ : c'est donc un charbon riche en azote et en hydrogène, combinés sous forme de corps condensés et polymérisés de l'ordre du paracyanogène.

7° Les gaz produits contiennent, d'après le calcul des analyses précédentes: 75,9 pour 100 du poids de la matière. L'expérience directe, faite par différence, c'est-à-dire d'après la perte de poids de l'appareil, observée en donnant une livre issue aux gaz après l'explosion, a donné 75,6.

8° Le résidu solide pèse dès lors 24,1 centièmes. Il se présente sous la forme d'un charbon réduit en poussière impalpable, très volumineux, à odeur ammoniacale.

L'ammoniaque libre a été dosée à froid dans ce résidu par le procédé Schloësing; elle représentait 0^{sr},011 par gramme d'explosif. Dans les gaz eux-mêmes, on a trouvé: 0^{sr},00042 d'ammoniaque.

12. Le Tableau suivant résume ces résultats, rapportés à 1000 parties en poids :

Azote.....	libre.....	189,7	} 215,5	} 251,2	
		sous forme de $CyH$ .....			16,7
		" $AzH^3$ .....			9,2
	combiné dans le charbon		35,6		
Oxygène	sous forme de $CO$ .....			287,6	
Hydrogène...	libre.....	20,5	} 26,9	} 29,9	
		sous forme de $C^2H^2$ .....			3,2
		" $CyH$ .....			1,2
		" $C^2H^3$ .....			2,0
		combiné dans le charbon			
Carbone.....	sous forme de $CO$ .....	215,8	} 239,6	} 431,3	
		" $CyH$ .....			14,3
		" $C^2H^2$ .....			9,5
		sous forme de mat. fixe..			
Produits gazeux.....	769,7	} 1000,0			
Résidu.....	230,3				

Le nombre 769,7 l'emporte sur le poids de gaz donné plus haut (758,6), parce qu'il comprend en plus l'ammoniaque.

13. *Équation de décomposition.* — On voit, d'après ce Tableau et d'après la discussion présentée à l'occasion de l'étude des gaz, que, si l'on néglige les perturbations dues aux formations secondaires (acide cyanhydrique, ammoniaque, formène), la réaction principale se réduit à la suivante :



Dans la réalité, un dixième environ du carbone non combiné avec l'oxygène demeure uni à l'hydrogène et à l'azote, sous la forme gazeuse, en constituant du formène et de l'acide cyanhydrique. Un tiers de l'hydrogène concourt à former ces mêmes gaz, ainsi que l'ammoniaque et des composés fixes. Enfin un quart de l'azote concourt à former de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et un charbon azoté.

14. La décomposition pure et simple de l'azotate de diazobenzol en oxyde de carbone et éléments libres



aurait dû dégager : + 201^{cal},6, à pression constante; c'est-à-dire

+ 204^{cal},7 à volume constant, d'après la chaleur de combustion totale; au lieu de + 114,8 trouvés effectivement. Cela prouve que la formation des produits secondaires a absorbé — 89^{cal},9.

Une telle absorption de chaleur résulte principalement de la formation du charbon azoté; la formation exothermique de l'ammoniaque et du formène compensant à peu près la formation endothermique de l'acide cyanhydrique.

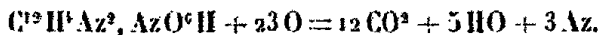
Ce fait est conforme au résultat général, d'après lequel les carbures peu hydrogénés et les matières charbonneuses retiennent une portion notable de l'énergie de leurs générateurs complexes; ils surpassent dès lors plus ou moins l'énergie des éléments eux-mêmes.

Cette remarque, que j'avais faite d'abord sur l'acétylène, est d'une application très étendue dans les décompositions pyrogénées; elle explique les conditions singulières dans lesquelles certains composés endothermiques prennent naissance, au moment même où l'échauffement détruit les composés organiques.

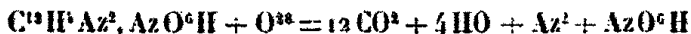
13. *Chaleur de combustion totale.* — La combustion a été provoquée par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine, en opérant dans une atmosphère d'oxygène pur. Elle a dégagé, pour 167^{gr} (1^{er}): + 783^{cal},9 à volume constant (deux expériences); ce qui fait + 782^{cal},9 à pression constante;

Soit pour 1^{er} : 469^{cal} à volume constant.

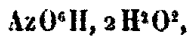
L'oxydation étant complète, la réaction est représentée par l'équation suivante :



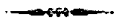
*La chaleur de combustion par l'oxygène, avec reproduction d'acide azotique*



dégagerait en plus la chaleur de formation de l'acide azotique uni à 4^{cal} d'eau



soit + 46,6; en tout : + 829^{cal},5.



## CHAPITRE XI.

### CHALEUR DE FORMATION DU FULMINATE DE MERCURE.

1. On sait le rôle du fulminate de mercure dans la fabrication des amorces. Ce composé appartient probablement à la classe des composés diazoïques. Nous en avons étudié, M. Vieille et moi, la chaleur de décomposition : d'où résulte la chaleur même de formation.

2. Le fulminate employé dans nos expériences a été extrait des capsules réglementaires, usitées dans le service du Génie. Ces capsules renferment 1^{er}, 5 de fulminate et sont fabriquées à l'École d'Arras.

3. L'analyse a donné :

			Théorie.
C.....	8,35	C.....	8,45
O.....	11,05	O.....	11,30
Az.....	9,60	Az.....	9,85
Hg.....	71,30	Hg.....	70,4
H.....	0,04		"
	<u>100,34</u>		<u>100,0</u>

Le mercure a été dosé sous forme de sulfure, après avoir oxydé la matière au moyen de l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse. Il est en léger excès; cet excès provenant d'une trace de mercure métallique, mélangé mécaniquement. L'azote a été dosé en volume, après détonation, ainsi que l'hydrogène; ce dernier est d'ailleurs négligeable et dû à quelque circonstance accidentelle.

Le carbone et l'oxygène ont été dosés ensemble, sous forme d'oxyde de carbone, après la détonation, laquelle fournit seulement des traces d'acide carbonique. En effet, cinq expériences ont donné,

pour 1^{er} de matière : 234^{gr}, 2, contenant sur 100 volumes :

CO ² .....	0,15
CO.....	65,70
Az.....	32,26
H.....	1,8

La théorie exige : 235^{gr}, 6.

La détonation doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter la combustion partielle de l'oxyde de carbone.

4. *Chaleur de décomposition.* — La détonation, effectuée dans la bombe calorimétrique, a donné pour 1^{er} = 284^{gr} : + 116^{cal} à volume constant ; ce qui répond à la décomposition suivante :

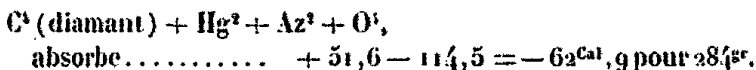


soit : + 114^{cal}, 5 à pression constante ; pour 1^{er} on aurait 403^{cal}.

D'après cette relation, il se forme seulement de l'oxyde de carbone, de l'azote et de la vapeur de mercure : corps dont un seul est composé, celui-là même stable et non susceptible de dissociation ; ce qui explique la brusquerie de l'explosion. Aussi elle dégage tout d'abord sa chaleur et produit tous ses gaz, sans qu'aucune recombinaison progressive pendant le refroidissement vienne modérer la détente et diminuer la violence du choc initial.

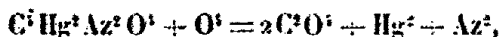
Cependant la condensation de la vapeur de mercure doit jouer un rôle de cette espèce ; mais seulement après que le refroidissement principal a abaissé la température au-dessous de 360°.

5. *Chaleur de formation depuis les éléments.* — On tire des données précédentes :



Il y a donc absorption de chaleur dans la formation du fulminate ; propriété qui répond au caractère explosif de cette substance.

6. *Chaleur de combustion totale.* — En admettant la réaction suivante :



on aura + 250^{cal}, 9 pour un équivalent ; soit pour 1^{er} : 883^{cal}.

Cette combustion peut être effectuée dans les amorces par le mélange du fulminate avec le chlorate de potasse : ce qui porte à + 262^{cal}, 9 la chaleur dégagée par équivalent. Mais on chauffe alors 406^{gr}, 6 de matière, au lieu de 284^{gr}; ce qui donne pour 1^{gr} : 647^{cal}.

En outre, on doit observer ici des effets de détente, dus à la dissociation de l'acide carbonique, laquelle rend le mélange moins brusque dans ses effets que le fulminate pur.



## CHAPITRE XII.

## CHALEURS DE FORMATION DE LA SÉRIE CYANIQUE.

## § 1. — Historique.

1. Peu de séries en Chimie offrent plus d'importance que celle du cyanogène, en raison du caractère du radical composé qui lui sert de pivot; c'est le seul radical électronégatif qui ait été isolé jusqu'à présent. Les propriétés exceptionnelles des cyanures simples, leur parallélisme avec les sels des éléments halogènes et les propriétés plus singulières encore des cyanures doubles augmentent l'intérêt de la série cyanique. Plusieurs des composés qui en dérivent jouent un rôle dans la fabrication des matières explosives.

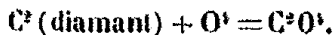
En 1871, en 1875 et en dernier lieu en 1879 et 1881, j'ai consacré à l'étude thermique de cette série de longues suites d'expériences, publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 433, et t. XXIII, p. 178 et p. 252. Ces expériences, commencées pendant le printemps et l'été de 1871, en partie à Versailles, en partie à Paris, au milieu des préoccupations de cette année troublée, ont offert de grandes difficultés et même des dangers sérieux; car j'ai dû opérer sur l'acide cyanhydrique pur et sur le chlorure de cyanogène liquéfié; c'est-à-dire sur les corps les plus vénéneux qui soient connus.

Le calcul des nombres fondamentaux repose principalement sur les mesures que j'ai faites de la chaleur de formation du cyanogène, de l'acide cyanhydrique, du cyanate de potasse et du chlorure cyanique. Les expériences sur lesquelles reposent ces évaluations vont être données, telles qu'elles ont été exécutées dès l'origine. Mais les chiffres qui en sont déduits ont éprouvé divers changements, dus principalement à l'intervention de la chaleur de formation de l'ammoniaque dans les calculs: j'ai dit ailleurs (t. I, p. 356-363) à quel point les anciennes évaluations de cette quantité étaient inexactes et comment j'ai été conduit à les rectifier. En 1882, M. Joannis

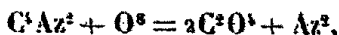
a complété mes résultats, dans mon laboratoire, par un travail étendu sur divers cyanures simples, sur les ferrocyanures, les ferricyanures et les sulfocyanates. On trouvera son Mémoire complet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e s., t. XXVI, p. 482. J'ai donné ceux des chiffres qui concernent les matières explosives dans le Tableau X, t. I, p. 201.

### § 2. — Cyanogène.

1. La chaleur de formation du cyanogène a été mesurée, tantôt par combustion ordinaire, tantôt par détonation. Voici le principe du calcul. La chaleur de formation cherchée dépend de la chaleur de formation de l'acide carbonique, regardée comme égale à  $94^{\text{cal}}$  pour



En retranchant le double de cette quantité de la chaleur de combustion du cyanogène rapportée au poids suivant



la différence représente la chaleur dégagée par la décomposition du cyanogène. Par conséquent, cette même différence, prise avec le signe contraire, exprime la chaleur absorbée dans la combinaison du carbone et de l'azote.

2. Je commencerai par la combustion ordinaire. Voici les résultats que j'ai obtenus.

La combustion du cyanogène par l'oxygène pur s'effectue aisément, dans la petite chambre à combustion de verre que j'ai figurée (t. I, p. 361). En présence d'un excès convenable d'oxygène, il n'y a pas formation d'oxyde de carbone : ce qui permet de déduire immédiatement le poids du cyanogène brûlé du poids de l'acide carbonique formé et recueilli dans un tube à boules (suivi d'un tube à potasse solide).

Cette combustion offre cependant une complication, en raison de la formation d'un peu d'acide hypoazotique. Ce corps est absorbé par la potasse, en même temps que l'acide carbonique, et son poids doit en être retranché. A cet effet, on le dose par un essai consécutif : par exemple, en titrant par le permanganate de potasse l'acide azoteux condensé dans la potasse, et en admettant que l'acide hypoazotique primitif a été changé en acides azoteux et azotique, au contact de celle-ci. La correction résultante est peu considérable; elle est

demeurée comprise entre 1 et 3 centièmes du poids total de l'acide carbonique, dans mes essais. Cette correction en entraîne une autre, plus faible encore : la formation de l'acide hypoazotique par les éléments absorbant de la chaleur (— 2,6), qu'il convient d'ajouter à celle que l'on a recueillie dans le calorimètre; mais cette nouvelle addition est insignifiante.

J'ai obtenu ainsi, tout compte fait, les nombres suivants, rapportés à 26^{es} de cyanogène :

Poids du cyanogène brûlé.	Cal
0,419 .....	133,2
0,630 .....	130,0
0,574 .....	131,3
0,732 .....	129,6
Moyennes...	131,6

C'est-à-dire pour 52^{es} = C¹Az²: + 263^{Cal}, 2.

3. J'ai opéré également par détonation, dans la bombe calorimétrique (t. I, p. 225). J'ai obtenu ainsi : + 261,8.

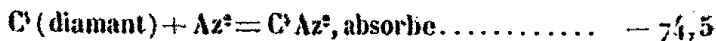
Ce nombre a été observé à volume constant; mais il s'applique aussi à la combustion à pression constante : celle du cyanogène ne donnant lieu à aucun changement de volume.

J'adopterai la moyenne des deux données, soit : + 262^{Cal}, 5.

M. Thomsen, qui a répété tout récemment ces expériences, postérieurement à mes propres publications, a trouvé + 261,3; ce qui concorde autant qu'on peut l'espérer.

Dulong avait obtenu autrefois en 1843 : + 270^{Cal}, nombre dont l'écart ne paraîtra pas excessif, si l'on considère combien les méthodes calorimétriques ont été perfectionnées depuis cette époque.

On déduit de mes nombres :



Si le carbone était supposé à l'état de charbon proprement dit, on aurait seulement : — 68,5.

Ainsi le cyanogène, C²Az, comme l'acétylène, C²H⁽¹⁾, comme le bioxyde d'azote, AzO², toutes substances qui jouent aussi le rôle de véritables radicaux composés, est un corps formé avec absorption de

(¹) Je prends ici l'acétylène et le cyanogène sous le même volume que les radicaux simples, H et Cl.

chaleur : circonstance sur laquelle j'ai déjà appelé plus d'une fois l'attention, parce qu'elle paraît de nature à rendre compte de ce caractère même de radical composé effectif, manifestant dans ses combinaisons une énergie plus grande que celle de ses éléments libres. L'énergie de ceux-ci se trouve exaltée par l'effet de cette absorption de chaleur; au lieu d'être affaiblie, comme il arrive dans les combinaisons qui dégagent de la chaleur; et cet accroissement d'énergie rend les système composé comparable aux éléments les plus actifs.

### § 3. — Acide cyanhydrique.

1. La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique se déduit de trois méthodes, ou séries de mesures indépendantes, dont les résultats concordent.

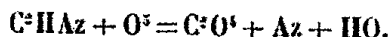
J'avais d'abord, en 1871, pris comme point de départ :

1° La transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniacque;

2° La transformation du cyanure de mercure par le chlore gazeux et les alcalis en acide carbonique, acide chlorhydrique, chlorure de mercure et chlorhydrate d'ammoniacque.

Ces deux méthodes reposent sur l'emploi de la voie humide. Elles exigent la connaissance de données auxiliaires assez nombreuses, et spécialement de la chaleur de formation de l'ammoniacque. Or la chaleur de formation de l'ammoniacque adoptée dans mes premiers calculs, conformément aux mesures de M. Thomsen que tout le monde acceptait alors, était réputée égale à + 35,15 (AzH³ dissous). Ce nombre devant être réduit à + 21,0, d'après mes nouvelles déterminations (t. I, p. 362), déterminations dont M. Thomsen lui-même a reconnu l'exactitude, il devenait nécessaire de diminuer de la différence entre ces deux nombres, c'est-à-dire de — 14,15 : la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et celle des cyanures comptées depuis les éléments. Mais il m'a paru nécessaire de contrôler cette correction, en mesurant la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique par des expériences d'une autre nature, tout à fait indépendantes de la chaleur de formation de l'ammoniacque, et dans lesquelles le nombre des données auxiliaires fût aussi réduit que possible.

3° J'y suis parvenu en brûlant par détonation le gaz cyanhydrique mêlé d'oxygène, dans ma bombe calorimétrique :



Trois données seulement interviennent ici : les chaleurs de combustion du carbone, de l'hydrogène et celle de l'acide cyanhydrique. Je vais décrire d'abord les expériences faites par cette méthode.

**3. PREMIÈRE MÉTHODE. — Combustion de l'acide cyanhydrique.** — On introduit l'acide cyanhydrique pur et liquide, par distillation, dans de petites ampoules de verre mince, en s'arrangeant pour que le poids de l'acide demeure compris entre les limites convenables ( $0^{\text{sr}}, 140$  à  $0^{\text{sr}}, 150$ , dans mes déterminations).

Ces limites sont réglées par la capacité de la bombe calorimétrique, par la tension de la vapeur d'acide cyanhydrique à la température de l'expérience et par la nécessité d'introduire dans la bombe une dose suffisante d'oxygène pour obtenir une combustion totale.

La tension du gaz cyanhydrique étant de  $0^{\text{m}}, 59$  environ à  $18^{\circ}$ , c'est-à-dire de trois quarts d'atmosphère à peu près, il est facile de remplir les conditions voulues.

L'ampoule, scellée et pesée, fournit le poids très précis de l'acide cyanhydrique. On dépose avec précaution cette ampoule dans la bombe ; on ferme celle-ci ; on la remplit d'oxygène pur et sec sous une pression convenable ; on referme exactement l'orifice ; puis on brise par de fortes secousses l'ampoule renfermant l'acide cyanhydrique. Celui-ci se transforme entièrement en gaz et constitue avec l'oxygène un mélange détonant.

Cela fait, on place la bombe dans le calorimètre ; on laisse l'équilibre thermique s'établir ; on étudie la marche du thermomètre ; on procède à la détonation.

On suit encore la marche du thermomètre ; puis on extrait le gaz avec la pompe à mercure, et on le fait passer à travers des tubes à potasse, précédés d'appareils dessiccateurs. On purge la bombe, en la remplissant à plusieurs reprises avec de l'air sec, dirigé à son tour à travers les mêmes tubes, de façon à extraire la totalité de l'acide carbonique.

Celui-ci peut être ainsi pesé ; ce qui fournit un contrôle précieux de la combustion.

Des déterminations spéciales ont appris que la dose des composés nitreux formés dans la combustion était négligeable, mais qu'il échappait toujours une trace d'acide cyanhydrique. Celle-ci a été déterminée chaque fois dans la potasse, après la pesée ; elle est demeurée comprise entre un demi-centième et un centième du poids primitif. On en a tenu compte.

Cela posé, le calcul de la chaleur dégagée a été fait de deux

manières : je veux dire en la rapportant, soit au poids de l'acide cyanhydrique employé (déduction faite de la trace non brûlée); soit au poids de l'acide carbonique obtenu (avec la même déduction). Je vais donner la liste des résultats observés. On a tenu compte de la chaleur absorbée, en raison de la tension de la vapeur d'eau dans la bombe à la température de l'expérience; on a également accru tous les nombres observés de + 0,4, afin de tenir compte de cette autre circonstance que la détonation s'opère à volume constant. Les chaleurs de combustion qui suivent sont donc supposées obtenues à pression constante.

Voici la chaleur dégagée par la combustion de 27^{es} d'acide cyanhydrique gazeux ( $C^2AzH = 27^{es}$ ), opérée au moyen de l'oxygène libre, sous pression constante :

D'après le poids final de l'acide cyanhydrique.	D'après le poids initial de l'acide carbonique.
158,9	163,4
160,0	161,3
154,2	155,6
159,0	160,4
160,1	160,3
Moyenne. 158,4	160,2

J'adopterai la moyenne générale des deux calculs : soit 159,3.

M. Thomsen, dans une publication postérieure à celle des résultats que je reproduis ici, a obtenu par combustion ordinaire : + 159,5, valeur aussi concordante que possible avec la mienne.

C'est un fait digne d'intérêt que ce nombre surpasse les chaleurs de combustion réunies du carbone et de l'hydrogène, contenus dans l'acide cyanhydrique, et cela, quel que soit l'état du carbone :

$C^2$ diamant + $O^1 = C^2O^1$ ...	+ 94,0	$C^2$ charbon...	+ 97,0
$H + O = HO$ liquide.....	- 34,5	» ...	+ 34,5
	+ 128,5		+ 131,5

D'après ces chiffres et cette méthode, la formation du gaz cyanhydrique au moyen de ses éléments,  $C^2 + H + Az = C^2HAz$ , absorbe :

$$+ 128,5 - 159,3 = - 30,2; \text{ à partir de l'état du diamant;}$$

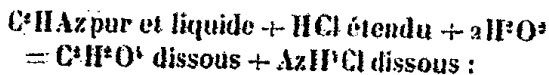
$$- 27,3 \text{ à partir de l'état du charbon.}$$

4. DEUXIÈME MÉTHODE. — Transformation de l'acide cyanhydrique

*en acide formique et ammoniac.* — Cette transformation s'effectue au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Les données de l'expérience directe doivent être combinées avec la chaleur de formation de l'ammoniac, la chaleur de combinaison de cette base et de l'acide chlorhydrique, la chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique, enfin avec les chaleurs de combustion de l'acide formique, du carbone et de l'hydrogène : ce qui fait six données auxiliaires.

J'ai décomposé, dans le calorimètre, un poids connu d'acide cyanhydrique pur par l'acide chlorhydrique très concentré; la transformation accomplie (et elle était totale, ou sensiblement, comme je l'ai vérifié), j'ai étendu le mélange avec une grande quantité d'eau et j'ai mesuré la nouvelle quantité de chaleur. J'ai mesuré pareillement la chaleur dégagée par les mêmes quantités d'acide chlorhydrique concentré et d'eau mélangées.

Je déduis de là la quantité de chaleur qui serait dégagée par la réaction suivante :



soit : +11^{Cal},15.

*Expérience.* — Voici quelques détails sur l'une des expériences, que je donnerai comme type.

*Dispositions initiales.* — Le calorimètre renferme 500^{cc} d'eau; il est disposé dans une double enceinte, au centre d'une masse d'eau dont la température est exactement la même, à 0°,1 près, que la température de l'eau du calorimètre et que la température de la pièce même où l'on travaille : ce point est indispensable.

On place au centre du calorimètre un petit cylindre de platine mince, d'une capacité de 50^{cc} environ, fermé par en bas, clos par en haut à l'aide d'un bouchon paraffiné. Ce cylindre flotte dans l'eau du calorimètre, où il est immergé presque jusqu'à son orifice supérieur.

On y introduit d'abord 35^{gr} d'acide chlorhydrique concentré, mais non saturé. Puis on dépose dans le même cylindre une ampoule de verre renfermant 1^{gr},591 d'acide cyanhydrique absolument pur; l'ampoule elle-même pèse 1^{gr},568; elle est très mince et terminée par des pointes allongées, de façon à pouvoir être brisée facilement, lorsqu'on secouera le cylindre.

Celui-ci ainsi disposé rapidement, l'ampoule encore étant close, on bouche le cylindre, et l'on suit la marche du thermomètre calorimé-

trique pendant dix minutes. La variation était absolument nulle pendant cet intervalle, dans mon expérience. La température était égale à  $+20^{\circ}$  environ.

*Première phase.* — Au bout de ce temps, on soulève un peu le cylindre de platine, à l'aide d'une pince de bois, sans pourtant le faire sortir entièrement de l'eau, et on le secoue vivement : ce qui brise l'ampoule.

On le plonge aussitôt dans le calorimètre, et l'on suit de nouveau la marche du thermomètre, de minute en minute. La réaction s'opère, et la chaleur qu'elle dégage est absorbée à mesure par l'eau du calorimètre. La variation la plus rapide a lieu au commencement. Le maximum se produit au bout d'un temps assez long; il surpasse de  $+1^{\circ},3$  la température initiale. Il subsiste pendant un quart d'heure, puis la température baisse lentement. On suit le refroidissement pendant quarante minutes, intervalle durant lequel il est seulement de  $0^{\circ},17$ . Telle est la première phase de l'expérience.

*Deuxième phase.* — Cela fait, on incline le cylindre de platine; on l'ouvre sous l'eau du calorimètre, de façon à le remplir, et on mélange le contenu du cylindre avec celui du calorimètre, par une agitation convenable, jusqu'à ce que le thermomètre, plongé alternativement dans le calorimètre et dans le cylindre, indique exactement la même température. C'est la deuxième phase de l'opération. Elle dure une minute environ et elle donne lieu à un excès de  $+1^{\circ},5$  sur la température initiale du calorimètre, au début de la deuxième phase; soit  $+2^{\circ},6$  sur la température initiale au début de toute l'expérience, c'est-à-dire avant la première phase. On suit encore le refroidissement pendant cinq minutes, et l'on met fin à l'expérience.

*Vérifications.* — On s'assure alors par des réactifs (formation du bleu de Prusse) que la liqueur ne renferme aucune proportion sensible d'acide cyanhydrique, tout étant changé en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque.

D'autre part, pour pouvoir calculer la vitesse du refroidissement pendant la première phase de l'expérience, on ramène, par des additions et soustractions d'eau convenables, la température du liquide contenu dans le calorimètre (eau dont on conserve la masse constante pendant ces mélanges nouveaux) à surpasser de  $+1^{\circ},3$  celle de l'enceinte et du milieu ambiant, lesquelles doivent ne pas avoir varié sensiblement pendant tout le cours de l'expérience. On suit



encore la vitesse du refroidissement, qui répond à ce nouvel excès de température pendant une demi-heure, dans des conditions qui se trouvent aussi voisines que possible de la première phase.

En fait, l'expérience précédente a donné :

Température initiale du calorimètre.....	+ 19,82
» initiale de l'enceinte.....	+ 19,98
» finale de l'enceinte.....	+ 20,06

*Calcul de l'expérience.* — Il s'agit maintenant de calculer la quantité réelle de chaleur dégagée pendant cette expérience. Elle s'obtient, comme on sait, en multipliant les masses employées et réduites en eau par la variation de température observée, cette variation étant accrue de l'abaissement de température produit pendant le refroidissement.

*Masses réduites en eau.* — Les masses employées, telles qu'elles existent à la fin de l'expérience, sont : l'eau renfermant 1 centième environ d'acide chlorhydrique, 2 millièmes de chlorhydrate d'ammoniaque et à peu près autant d'acide formique. Le poids en étant connu, d'après les données primitives, on en prend alors la densité, puis on en calcule le volume et l'on admet que 1^{cc} de cette liqueur absorbe 1^{cal} pour s'élever de 1°, hypothèse suffisamment approchée pour ce genre de calculs (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 163). On réduit en eau les divers vases de platine et de verre, ainsi que le thermomètre (pour la portion immergée), en multipliant le poids de chaque vase ou portion de vase par sa chaleur spécifique. La somme de toutes ces masses partielles est la masse totale qui a éprouvé la variation de température observée.

La variation de température réelle est la variation apparente, accrue de celle qui répond à la chaleur perdue pendant la première et la deuxième phase de l'expérience. Donnons ce calcul, en commençant par la deuxième phase, pour laquelle il est le plus aisé.

*Chaleur perdue pendant la deuxième phase.* — Celle-ci se calcule aisément pour la deuxième phase, la durée étant seulement d'une minute, avec un excès final de 2°,5 sur l'enceinte. En effet, on a mesuré la perte de chaleur pendant les quelques minutes suivantes, perte à peu près uniforme. On en déduit la perte moyenne pendant une minute; on la multiplie par la fraction  $\frac{1}{2}$ , en admettant que l'excès de température du calorimètre, qui a varié de 1°,5 à 2°,6

pendant une minute, a déterminé une perte égale à celle qui aurait eu lieu pour un excès moyen de

$$\frac{1,5 + 2,6}{2} = 2,05.$$

La correction résultante est très faible : elle s'élevait seulement à 0,02 sur 1°,5.

On calcule alors la chaleur totale  $Q_1$ , dégagée pendant la deuxième phase, en multipliant la somme des masses réduites en eau par la variation apparente de température, accrue de la variation qui répond à la chaleur perdue.

*Chaleur perdue pendant la première phase.* — La perte de chaleur pendant la première phase exige un calcul plus compliqué. On partage cette première phase en périodes de cinq minutes au moins, suivant la vitesse de l'échauffement, jusqu'au moment du maximum; on inscrit la température moyenne de chaque période et l'excès de cette température moyenne sur la température initiale.

La durée du maximum constitue une nouvelle période, qui répond à l'excès maximum de la température.

On partage encore le temps qui suit le maximum en périodes de cinq minutes, en inscrivant vis-à-vis de chacune d'elles la température moyenne qui y répond et l'excès de température.

A la fin de ce temps, l'observation a montré que la vitesse de refroidissement était exactement la même, pour un excès de température identique sur la température initiale, que dans l'expérience de contrôle, faite un peu plus tard, et dans laquelle on a pris soin de reproduire cet excès dans les mêmes conditions.

Cette vérification prouve que la réaction était bien terminée et que l'on peut appliquer les données de l'expérience de contrôle au calcul des pertes de chaleur pendant la réaction même.

En effet, cette expérience de contrôle donne, sans aucune hypothèse, les pertes de chaleur éprouvées par le calorimètre pour une série d'excès de température, identiques à ceux de la réaction même et dans des circonstances toutes pareilles.

On inscrit donc la perte de chaleur éprouvée par le système en une minute, pour chaque excès moyen de température répondant à chaque période; on multiplie cette perte par la durée de la période, cinq minutes d'ordinaire (sauf le maximum, qui est plus long). On fait enfin la somme de toutes ces pertes, et on les ajoute à la variation de température réellement observée.

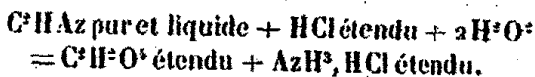
Pour donner des chiffres, je dirai que la variation observée étant de  $+ 1^{\circ}, 26$ , la correction a été de  $+ 0^{\circ}, 234$ ; correction qui ne paraîtra pas trop forte pour une expérience d'aussi longue durée.

Il ne reste plus qu'à multiplier la variation de température rectifiée par la somme des masses échauffées et réduites en eau, pour obtenir la quantité de chaleur dégagée,  $Q_1$ .

J'ai tenu à présenter ces détails, afin de donner une idée aussi exacte que possible de ce genre d'expériences, qui offrent une extrême difficulté. On ne saurait en attendre évidemment la même précision que dans les expériences de courte durée; néanmoins je pense que les erreurs ne doivent guère surpasser 5 centièmes de la quantité totale.

4. *Calcul de la réaction théorique.* — Il s'agit maintenant de tirer des nombres observés les valeurs applicables à la réaction théorique. A cet effet je prends le même poids de la même solution d'acide chlorhydrique concentré, soit  $35^{\text{gr}}$  (ou un poids extrêmement voisin, les résultats étant ramenés ensuite à ce poids même, par un calcul proportionnel), et je le dissous dans la même quantité d'eau, soit  $500^{\text{cc}}$ , à la même température; je mesure la chaleur dégagée,  $Q_2$ .

Cette quantité étant connue, la différence  $Q_1 + Q_2 - Q_3$  représente rigoureusement la chaleur dégagée, lorsque le poids employé d'acide cyanhydrique pur est changé par l'acide chlorhydrique étendu en acide formique étendu et chlorhydrate d'ammoniaque étendu; attendu que l'état initial et l'état final sont absolument identiques. En multipliant cette quantité par le rapport de l'équivalent,  $C^2HAz = 27^{\text{gr}}$ , au poids d'acide cyanhydrique réellement employé, on obtient la chaleur dégagée dans la réaction théorique

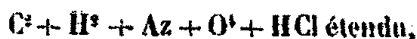


J'ai trouvé par expérience :  $+ 11,54$  et  $+ 10,76$ ; soit en moyenne :  $+ 11,15$ .

5. On tire de là la *chaleur de formation de l'acide cyanhydrique par les éléments, carbone (diamant), hydrogène gazeux et azote gazeux.*



Soient, en effet, le système initial



et le système final



On passe de l'un à l'autre par deux procédés différents :

*Première marche.*

$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4$ pur, dégage .....	+ 93,0
$C^2H^2O^4$ pur et eau .....	+ 0,10
$Az + H^3 = AzH^3$ dissoute .....	+ 21,0
$AzH^3$ étendu + $HCl$ étendu = $AzH^3Cl$ étendu ..	+ 12,45
Somme .....	+ 126,55

*Deuxième marche.*

$2(H^2 + O^2) = 2H^2O^2$ .....	+ 138,0
$C^2 + H + Az = C^2HAz$ pur et liquide .....	$x$
Réaction de $HCl$ étendu .....	+ 11,15
	+ 149,15

Donc

$$x = -149,15 + 126,55 = -22,6.$$

Ce chiffre s'applique à l'acide cyanhydrique liquide.

6. *Vaporisation de l'acide cyanhydrique.* — Pour passer à l'acide gazeux, il faut déterminer la chaleur absorbée dans la vaporisation de ce composé. A cet effet, j'ai adopté la méthode suivante, qui s'applique à tous les liquides de volatilité analogue. Elle consiste à les vaporiser dans un courant de gaz sec et à mesurer la chaleur absorbée.

On pèse, dans une ampoule de verre, un poids connu, soit 1^{er}, 396 d'acide cyanhydrique pur; on scelle l'ampoule, qui doit être mince et pourvue de deux pointes faciles à briser. On l'introduit dans un petit récipient de verre, ajusté avec un serpentín et disposé de façon qu'on puisse y faire circuler un courant d'air régulier à l'aide d'un aspirateur, le courant gazeux traversant d'abord le récipient, puis le serpentín.

Ce petit système est plongé dans le calorimètre, qui renferme 500^{cc} d'eau. Le système précédent est immergé presque jusqu'à l'orifice du récipient, clos lui-même par un bouchon traversé par un tube, à l'aide duquel on fait pénétrer le courant d'air.

Cet air est parfaitement desséché, et la température de l'air est donnée sur le trajet par un thermomètre indiquant les vingtièmes de degré; le volume de ce même air est connu, avec une approximation suffisante pour le calcul où il intervient, d'après le volume de l'eau écoulée de l'aspirateur. J'ajouterai qu'une solution alcaline était disposée entre le serpentín et l'aspirateur, de façon à absorber le gaz cyanhydrique et à en éviter l'odeur malfaisante.

Cela disposé, et l'ampoule encore close, on fait circuler lentement un certain volume d'air pendant vingt minutes à travers le récipient et le serpentín, afin de mesurer le refroidissement. L'expérience dont je cite les nombres a donné une valeur nulle pour ce refroidissement initial. Ce résultat s'explique aisément, la température de l'eau du calorimètre étant + 20,07; celle de l'eau de l'enceinte, + 20,22 et celle de l'air ambiant, + 20,8.

A ce moment, je brise l'ampoule contre les parois de son récipient, à l'aide de quelques fortes secousses, et je continue le courant gazeux et la lecture du thermomètre. L'expérience dure vingt minutes, l'acide liquide ayant entièrement disparu et le minimum étant atteint presque aussitôt. Ce minimum répond à une chute de température de  $-0^{\circ},510$ .

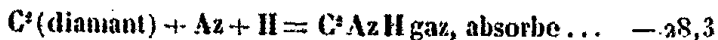
On prolonge encore pendant vingt minutes le courant gazeux, afin de mesurer le réchauffement, qui est très petit dans ces conditions.

On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur de vaporisation de l'acide cyanhydrique, dans les conditions définies plus haut.

J'ai trouvé :

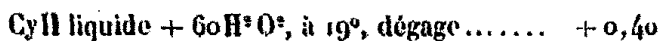
Pour $C^2AzH = 27^{\text{e}}$ (1 ^{er} essai) .....	5,680
» (2 ^e essai) .....	5,730
Moyenne.....	5,705

Donc, la formation de l'acide cyanhydrique gazeux, depuis ses éléments, d'après cette méthode :



7. *Dissolution de l'acide cyanhydrique.*— La dissolution de l'acide liquide dans l'eau peut donner lieu soit à un dégagement, soit à une absorption de chaleur, suivant les proportions relatives et la température, quand la proportion d'eau est peu considérable (voir Bussy et BUGNET, *Annales de Chimie*, 4^e série, t. III, p. 235). Je me

suis borné à mesurer la chaleur dégagée en présence d'une grande quantité d'eau. J'ai trouvé que

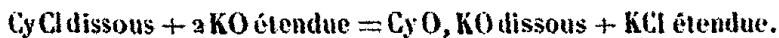


8. TROISIÈME MÉTHODE. — *Transformation du cyanure de mercure en chlorure de mercure, acide carbonique et ammoniaque.* — Cette méthode consiste à dissoudre le chlore gazeux, dans l'eau, au sein d'un calorimètre clos, à le peser, à traiter cette dissolution par un poids strictement équivalent de cyanure de mercure, qui se trouve changé en chlorure de mercure et chlorure de cyanogène dissous :

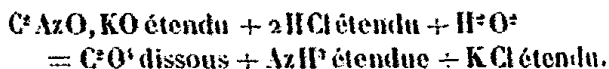


La quantité d'eau est calculée de façon à être beaucoup plus grande que celle qui serait nécessaire pour maintenir dissoute la totalité de l'acide carbonique qui doit être formé à la fin.

On traite alors par la potasse étendue, en proportion équivalente au chlore, de façon à obtenir du chlorure de potassium et du cyanate de potasse :



Sans se préoccuper du caractère plus ou moins net de cette réaction, on ajoute aussitôt un excès d'acide chlorhydrique étendu dans le même calorimètre, afin de tout amener à l'état final d'acide carbonique *dissous*, de chlorhydrate d'ammoniaque dissous, de chlorure de potassium et de chlorure de mercure dissous. On a ainsi :

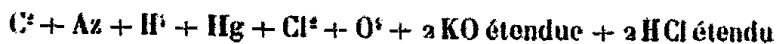


On mesure la chaleur totale dégagée dans cette série de transformations; cette série étant effectuée d'ailleurs dans un temps qui ne surpasse pas vingt à vingt-cinq minutes. On vérifie enfin qu'il ne reste pas de composé cyanique dissous et que le dosage de l'ammoniaque, fait à froid par le procédé Schloesing, accuse bien une transformation totale.

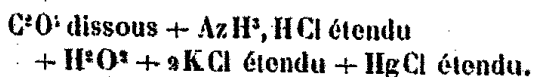
La chaleur totale dégagée par cette série de transformations étant connue, on fait intervenir dans le calcul les données suivantes : chaleurs de combustion du carbone et de l'hydrogène; chaleur d'oxydation du mercure; chaleur de chloruration de l'hydrogène; chaleur de formation de l'ammoniaque; chaleur de combinaison de l'oxyde

de mercure avec les acides chlorhydrique et cyanhydrique, enfin chaleurs de combinaison de la potasse étendue et de l'ammoniaque dissoute avec l'acide chlorhydrique : ce qui fait neuf données auxiliaires.

En un mot, on part de l'état initial que voici :

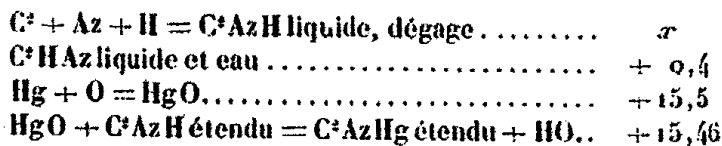


pour arriver à l'état final



Dans un premier cycle, on forme directement les composés de l'état final : la chaleur de formation du chlorure de mercure en particulier se concluant des chaleurs de formation de l'eau, de l'oxyde de mercure, de l'acide chlorhydrique, jointes à la chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde dans cet acide.

Dans un deuxième cycle, on forme d'abord l'acide cyanhydrique étendu et l'oxyde de mercure et on les combine.



Puis on ajoute à cette somme la totalité de la chaleur dégagée au sein du calorimètre pendant la suite des opérations, sans se préoccuper de la nature chimique des réactions intermédiaires.

Je ne donnerai pas le détail des expériences, détail qui se retrouve plus loin dans l'étude du chlorure de cyanogène. Je me bornerai à dire que la quantité  $x$  calculée d'après cet ordre d'expériences, en y joignant la valeur actuellement adoptée pour la formation de l'ammoniaque (t. I, p. 362), a été trouvée égale à  $-24,3$ . Elle se rapporte à l'acide cyanhydrique liquide. On a donc, d'après cette méthode,



9. En résumé, j'ai obtenu pour la formation du gaz cyanhydrique :

Première méthode (détonation) . . . . .	- 30,2
Deuxième méthode (acide formique et ammoniaque) . . . . .	- 28,3
Troisième méthode (cyanure de mercure et chlore) . . . . .	- 30,0
Moyenne . . . . .	- 29,5

J'adopterai ce chiffre moyen pour exprimer la chaleur absorbée par la combinaison des éléments :

$C^{\text{d}}$ diamant + Az + H = $C^{\text{d}}$ HAz gaz.	Cal
	— 29,5
$C^{\text{c}}$ HAz liquide, on aurait.....	— 23,8
$C^{\text{c}}$ HAz dissous.....	— 23,4

10. Il résulte de ces chiffres que le cyanogène et l'acide cyanhydrique sont formés tous les deux avec absorption de chaleur, depuis leurs éléments. Cette circonstance explique, comme je l'ai déjà dit, le rôle de radical composé rempli par le cyanogène, et plus généralement l'aptitude du cyanogène et de l'acide cyanhydrique à former des combinaisons directes, des composés polymères et à donner lieu à des réactions complexes. Les nouvelles déterminations que je publie ici confirment donc les vues que j'avais eu occasion de signaler à cet égard, il y a vingt ans, relativement au cyanogène, à l'acétylène et aux combinaisons endothermiques (1).

11. Je rappellerai également que le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acétylène, etc., pourraient être envisagés comme rentrant dans la règle commune des composés chimiques, c'est-à-dire comme formés avec dégagement de chaleur; si l'on admettait que le carbone, dans ses états actuels de diamant ou de charbon, ne répond pas au véritable carbone élémentaire, lequel devrait être comparable, à l'hydrogène et probablement gazeux; tandis que le charbon et le diamant en représentent les polymères. En passant de l'état gazeux à l'état polymérique et condensé, le carbone élémentaire dégagerait une quantité de chaleur considérable et supérieure à la chaleur absorbée dans les formations de l'acétylène (— 30,5 pour  $C^{\text{g}}=12$ ) et du cyanogène (— 37,3).

La quantité de chaleur développée par la condensation du carbone élémentaire pourrait même être évaluée à + 42,6 pour le diamant et à + 39,6 pour le charbon; si l'on supposait que la formation successive des deux degrés d'oxydation de carbone, oxyde de carbone et acide carbonique, dégage la même quantité de chaleur depuis le carbone gazeux. Ce sont là des conjectures de quelque intérêt et qui ont été adoptées par divers savants, depuis le premier énoncé que j'en avais fait (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 161, 173, et surtout 175).

12. Quoi qu'il en soit, les nombres actuels conduisent à une pré

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 433 et 351.



vision très nette et que l'expérience a confirmée. En effet, ils montrent que la formation du gaz cyanhydrique, à partir du cyanogène et de l'hydrogène :



Cette formation est donc exothermique: circonstance qui m'a conduit à soupçonner qu'elle pouvait être effectuée directement, malgré les expériences négatives faites autrefois par Gay-Lussac.

J'ai en effet réussi à combiner directement les deux gaz, sous la seule influence du temps et de la chaleur, et dans des conditions comparables à la synthèse des hydracides formés par les éléments halogènes proprement dits (1).

13. La synthèse de l'acide cyanhydrique gazeux, au moyen de l'acétylène et de l'azote libres, synthèse si facile à réaliser par l'action de l'étincelle électrique ainsi que je l'ai découvert en 1868,



quantité positive, quoique très faible.

14. Quant à la formation de l'acide cyanhydrique au moyen du formiate d'ammoniaque et du formamide, laquelle représente le cas le plus simple d'une réaction générale de la Chimie organique, à savoir la formation des nitriles, elle mérite une attention particulière.

Soit donc la réaction suivante :



l'eau et l'acide étant supposés séparés l'un de l'autre.

Cette réaction, si elle pouvait avoir lieu à la température ordinaire avec les corps solides, et en produisant de l'eau et de l'acide cyanhydrique liquide, absorberait : — 13^{cal}, 7.

Opérée sur le sel dissous, elle absorberait : — 10^{cal}, 4.

Envisageons le système initial :



et le système final :



(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XVIII, p. 378. La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique admise dans le Mémoire cité était évaluée d'après les données alors connues à + 26,9; elle est trop forte; mais le signe du phénomène demeure le même, et par suite la prévision synthétique.

On peut passer de l'un à l'autre, en suivant deux marches différentes.

*Première marche :*

$C^2H^2O^4$ pur + eau.....	+ 0,08
$C^2H^2O^4$ étendu + $AzH^3$ étendue.....	+ 12,0
Séparation du formiate d'ammoniaque solide ...	+ 2,9
$C^2H^2O^4$ , $AzH^3$ solide = $C^2HAz$ liq. + $2H^2O^2$ liq..	+ $x$
HCl étendu, aucun changement.....	
Somme.....	+ 15,0 + $x$

*Deuxième marche :*

$AzH^3$ étendu + HCl étendu.....	+ 12,4
$C^2H^2O^4$ pur + eau.....	+ 0,08
$AzH^3$ , HCl étendu + $C^2H^2O^4$ dissous = $C^2HAz$ liq. + HCl étendu + $2H^2O^2$ .....	- 11,15
Somme.....	+ 1,3

$$x = -15,0 + 1,3 = -13^{cat},7.$$

En fait, le sel fondu se détruit réellement, en produisant de l'eau gazeuse et de l'acide cyanhydrique gazeux : il absorbe ainsi, en outre des 13,7 signalées plus haut, la chaleur nécessaire pour ces deux vaporisations, soit un chiffre voisin (1) de

$$-(5,7 + 19,3) + F,$$

F étant la chaleur de fusion du sel; ce qui fait en tout  $-38,7 + F$ , quantité voisine, en somme, de  $-36^{cat},0$ .

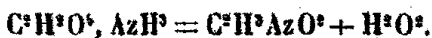
Une absorption analogue se produirait, sans doute, si le formiate d'ammoniaque pouvait exister sous forme gazeuse et être décomposé dans cet état.

En résumé, la formation du nitrile formique au moyen du formiate d'ammoniaque absorbe, dans toute hypothèse, une grande quantité de chaleur : résultat conforme à ce qui se passe dans la plupart des décompositions.

On peut aller plus loin. En effet, la déshydratation du formiate

(1) Je dis un chiffre voisin, parce que les chaleurs de vaporisation des corps mis en expérience, à la température de décomposition du formiate d'ammoniaque (180 à 200°), ne sont pas les mêmes qu'aux points d'ébullition.

d'ammoniaque s'effectue en deux temps; elle engendre d'abord du formamide et de l'eau,



J'ai décomposé en sens inverse le formamide liquide par l'acide chlorhydrique concentré. Je déduis des nombres observés que la réaction théorique, rapportée à l'acide étendu, dégagerait : + 1^{Cal},4; chiffre probablement trop faible, et que je donne sous toutes réserves, l'état liquide du formamide offrant peu de garanties de pureté. Il s'applique, à peu de chose près, au changement du formamide dissous en formiate d'ammoniaque dissous, le chiffre qui s'en déduit étant + 1,0.

On conclut encore de ces nombres que la transformation du formiate d'ammoniaque fondu en formamide gazeux et eau gazeuse doit absorber un nombre voisin de 18^{Cal},0 (en supposant que la vaporisation du formamide absorbe 6^{Cal} à 8^{Cal}).

Les deux phases de la déshydratation du formiate d'ammoniaque cristallisé, changé en amide gazeux, puis en nitrile gazeux, répondraient donc à des phénomènes thermiques sensiblement égaux :

La première phase absorbant .....	— 18 ^{Cal} ,0
Et les deux phases réunies.....	— 36 ^{Cal} ,0

Mais cette égalité n'existerait que pour les produits envisagés sous la forme gazeuse.

Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau, soit sur l'amide, soit sur le nitrile formique en dissolution, avec reproduction du sel ammoniacal dissous, dégage de la chaleur, à savoir : + 1^{Cal},0 pour l'amide et + 10,4 pour le nitrile; quantités fort inégales, mais toutes deux positives.

C'est là une nouvelle preuve des dégagements de chaleur qui peuvent résulter d'une simple hydratation opérée par voie humide, et spécialement de la transformation des amides, lesquelles jouent un rôle très important dans l'étude des métamorphoses des principes organiques azotés et dans celle de la chaleur animale (1).

Je vais maintenant exposer la formation des cyanures.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 461.

## § 4. — Cyanure de potassium.

1. J'ai trouvé, par expérience, vers 20°, que :

CyH liquide, en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau, dégage .....	cal + 0,40
CyH étendu + KO étendue .....	+ 2,96
CyK pur, en se dissolvant dans 50 fois son poids d'eau, absorbe .....	- 2,86

On déduit de là la chaleur dégagée par la formation du cyanure de potassium solide, depuis les éléments.



Voici le calcul :

Système initial :  $C^2 + Az + K + H + O$ .

Système final :  $C^2AzK$  cristallisé + HO liquide et séparée.

*Première marche.*

$C^2 + Az + H = C^2AzH$ liquide, absorbe .....	- 23,8
$C^2AzH + nAq$ .....	+ 0,4
$K + O + nAq = KO$ étendue .....	+ 82,3
$C^2AzH$ diss. + $KO$ diss. = $C^2AzK$ diss. + HO .....	+ 3,0
Séparation de $C^2AzK$ solide .....	+ 2,9
Somme .....	+ 64,8

*Seconde marche.*

$C^2 + Az + K = C^2AzK$ cristallisé .....	$x$
$H + O = HO$ liquide .....	+ 34,5
	+ 34,5 + $x$

$$x = + 64,8 - 34,5 = + 30,3.$$

2. La formation directe du cyanure de potassium, au moyen de l'union de ses éléments, telle qu'elle est exprimée par l'équation pondérale et par le dégagement thermique correspondant, ne s'effectue pas en réalité à la température ordinaire. Mais on admet qu'elle a lieu effectivement à une très haute température, lorsqu'on fait agir l'azote libre sur le charbon imprégné de carbonate de potasse; c'est-à-dire dans les conditions où le potassium prend

naissance. A cette température, le cyanure de potassium est fondu, peut-être même gazeux, changement d'état qui absorbe de la chaleur; mais, par contre, le potassium est gazeux, ce qui fait une compensation. Si l'azote, le carbone et le potassium libres se combinent réellement, sans autre réaction intermédiaire telle que la formation d'un acétylure (ce qui n'est pas démontré), on serait conduit à admettre que la synthèse totale du cyanure de potassium dégage de la chaleur, dans les conditions réelles où elle s'effectue.

Quelle dégagement se produise d'un seul coup, ou par des réactions successives, il n'en explique pas moins la synthèse totale.

3. Venons maintenant à une synthèse plus nette. L'union du cyanogène avec le potassium a lieu, comme on sait, directement. Cette union, calculée pour les états suivants :



Ce chiffre justifie la synthèse directe du cyanure de potassium, par le cyanogène. Mais il est inférieur à la chaleur dégagée par l'union du même métal solide avec les éléments halogènes gazeux. En effet :

Cl + K = KCl solide, dégage.....	+ 105,6 ^{Cal}
Br gaz + K = K Br.....	+ 100,4
I solide + K = KI.....	+ 85,4

Une telle infériorité explique pourquoi le chlore, le brome, l'iode décomposent le cyanure de potassium dissous : le cyanogène, qui devrait être mis en liberté, se combine d'ailleurs avec la moitié du corps halogène, non sans un faible dégagement de chaleur additionnelle (+ 1,6 pour CyCl gaz; + 4,2 pour CyI solide).

4. Je rappellerai encore, pour compléter ce parallèle, que la formation du cyanure de potassium, au moyen de l'hydracide étendu et de la potasse;



dégage beaucoup moins de chaleur (+ 3,0) que la formation des chlorure, bromure, iodure de potassium, dans les mêmes conditions (+ 13,7).

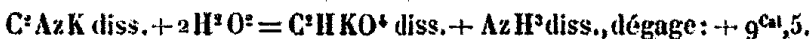
L'écart serait accru de + 17^{Cal}, 0, si l'on partait des acides chlorhydrique et cyanhydrique gazeux.

L'acide cyanhydrique est donc un acide bien plus faible que

les hydracides dérivés des éléments halogènes; aussi il est même déplacé dans le cyanure de potassium dissous par la plupart des acides (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XXX, p. 492).

Cette faiblesse de l'acide cyanhydrique lui-même contraste avec l'énergie plus grande des acides complexes qu'il constitue, en s'associant avec les cyanures métalliques, l'acide ferrocyanhydrique par exemple : j'y reviendrai tout à l'heure.

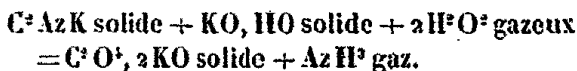
5. Soit encore la transformation du cyanure de potassium en formiate. D'après les nombres actuels,



Cette réaction a lieu en effet dans les dissolutions du cyanure; mais lentement.

La même réaction, opérée sur le sel sec par la vapeur d'eau, produit du formiate et du gaz ammoniac; elle est bien plus rapide; mais aussi elle dégage le double de chaleur : + 17,7.

Si la température s'élève, cette réaction se complique de la destruction ultérieure du formiate par la chaleur ou par un excès d'alcali, réaction qui s'opère vers 300° et qui transforme en définitive le cyanure de potassium en carbonate de potasse :



Cette réaction dégage : + 37,4,

Je la signale, parce que c'est l'une des causes les plus actives de la destruction du cyanure de potassium, pendant sa préparation industrielle : circonstance où l'on opère sur les sels fondus, ce qui modifie légèrement les nombres ci-dessus, sans en modifier la signification générale.

En présence de l'oxygène de l'air, on sait que le cyanure de potassium se change aisément en cyanate de potasse; on reviendra tout à l'heure sur cette réaction.

### § 5. — Cyanhydrate d'ammoniaque.

1. J'ai trouvé que l'union de l'acide cyanhydrique dissous avec l'ammoniaque dissoute dégage environ : + 1^{cal}, 3.

La dissolution du cyanhydrate d'ammoniaque récemment préparé (1 partie de sel dans 180 parties d'eau) absorbe : — 4,36 pour  $C^2HAz, AzH^3 = 44^{gr}$ .

2. Il résulte de ces chiffres que l'union du gaz cyanhydrique et du gaz ammoniac, avec formation de cyanhydrate solide,



dégage : + 20,5.

C'est la moitié seulement de la chaleur dégagée dans les formations semblables du chlorhydrate (+ 42,5), du bromhydrate, de l'iodhydrate d'ammoniaque (*voir* t. I, p. 193); l'acétate est plus voisin (+ 28,2) et le sulfhydrate plus encore (+ 23,0).

3. Depuis les éléments, on aurait



La formation semblable du chlorhydrate d'ammoniaque dégage : + 76,7.

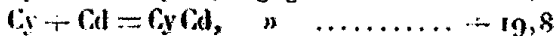
4. Enfin, la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque depuis les éléments est inférieure à celle du chlorure de potassium, de 28^{cal},3; tandis qu'entre la formation du cyanhydrate d'ammoniaque et celle du cyanure de potassium, la différence thermique est 27,1 : l'écart est donc à peu près le même, c'est-à-dire que cet état ne dépend pas du générateur halogène.

#### § 6. — Cyanures métalliques.

1. J'ai trouvé que le cyanogène gazeux s'unit directement, non seulement au potassium, mais aussi aux métaux proprement dits, tels que le fer, le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre même; cette aptitude à la combinaison directe ne s'étendant pas jusqu'au mercure et à l'argent.

2. Les réactions s'effectuent en chauffant le cyanogène et les métaux dans des tubes scellés, soit à 100° pour les premiers métaux, soit vers 300° pour les deux derniers.

3. De telles combinaisons sont toujours accompagnées par un dégagement de chaleur. En particulier,



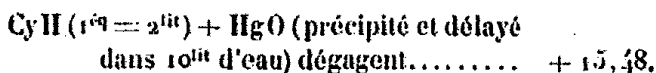
d'après M. Joannis.

Au contraire, depuis les éléments



## § 7. — Cyanure de mercure.

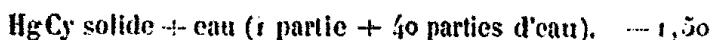
1. *Formation depuis l'acide et l'oxyde.* — J'ai trouvé par expérience que l'acide cyanhydrique étendu et l'oxyde de mercure



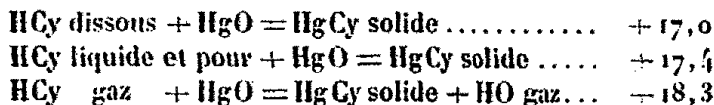
Un excès d'acide cyanhydrique ne change pas ce chiffre, lequel est considérable et l'emporte même sur la chaleur dégagée dans l'action de l'acide chlorhydrique dissous sur la potasse.

C'est en raison de cette inégalité que la potasse unie à l'acide cyanhydrique, avec lequel elle dégage d'ailleurs bien moins de chaleur (3,0), est déplacée par l'oxyde de mercure.

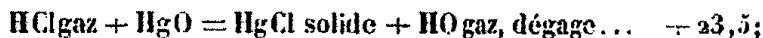
D'autre part, la dissolution de ce sel



par suite

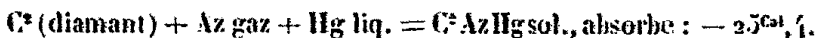


Rapprochons ce dernier chiffre de la chaleur de formation du chlorure mercurique :



valeur qui surpasse de + 4,8 seulement la formation du cyanure mercurique. Nous reviendrons sur ces chiffres et sur les conséquences qui en résultent.

2. *Formation du cyanure de mercure depuis les éléments.* — On déduit des nombres précédents que cette formation :



Soient, en effet, le système initial



et le système final



On passe de l'un à l'autre, en suivant les deux marches que voici :



*Première marche.*

Hg + O = HgO, dégage.....	+ 15,5
C ² + Az + H = C ² AzH dissous.....	- 23,4
Union de ces deux corps.....	+ 15,5
Séparation de C ² AzHg solide.....	+ 1,5
	+ 9,1

*Deuxième marche.*

H + O = H ₂ O liquide.....	+ 31,5
C ² + Az + Hg = C ² AzHg solide.....	x
	+ 31,5 + x

$$x = - 25,4$$

Le sel dissous : — 26,9.

Il y a donc *absorption* de chaleur dans la formation du cyanure de mercure depuis les éléments; précisément comme pour l'acide cyanhydrique : les chiffres sont même très voisins (p. 60).

3. Au contraire, l'union du gaz cyanogène et du mercure liquide, à la température ordinaire,

$$\text{Cy gaz} + \text{Hg liq.} = \text{Cy Hg sol.}, \text{ dégage : } + 37,3 - 25,4 = + 11,9.$$

Cette quantité est inférieure de 19,5 à la chaleur dégagée dans la formation directe du chlorure mercurique :

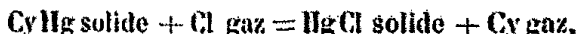
$$\text{Cl gaz} + \text{Hg liquide} = \text{Cl Hg solide}..... + 31,4$$

4. La même quantité de chaleur est absorbée, au contraire, dans la préparation classique du cyanogène, par la décomposition du cyanure de mercure. Il faut même y joindre alors la vaporisation du mercure; ce qui porte l'absorption de chaleur à — 19,4 environ, pour la réaction : CyHg solide = Cy gaz + Hg gaz.

Observons que ce chiffre est fort voisin de celui qui accompagne la décomposition analogue de l'iodure de mercure (— 22,4) en iode gazeux et mercure gazeux. Mais la dernière réaction est accompagnée de phénomènes de dissociation, dus à la tendance inverse de l'iode et du mercure à se recombinaer, tendance qui n'existe pas pour les composants du cyanure de mercure (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 5^e s., t. XVIII, p. 382).

5. *Substitution du chlore au cyanogène et formation du chlo-*

*rure de cyanogène.* — La substitution simple du cyanogène gazeux par le chlore gazeux, vis-à-vis du mercure,



soit en prenant les sels dans l'état solide, soit dans l'état dissous (les chaleurs des dissolutions des deux sels sont les mêmes), dégagerait : + 19,4.

En fait, cette substitution est accompagnée par une formation simultanée de chlorure de cyanogène :



Le chlorure de cyanogène supposé liquide : + 29,6.

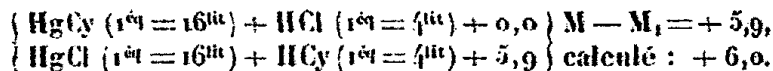
Tous les corps étant dissous, sauf le chlore, il faudrait ajouter à ce chiffre la chaleur de dissolution du chlorure de cyanogène.

En fait, j'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette réaction, tous les corps étant dissous, sauf le chlore, et j'ai trouvé, le chlorure de cyanogène restant également dissous : + 27,5. Ce chiffre semble indiquer que la chaleur de dissolution du gaz chlorure de cyanogène est fort voisine de sa chaleur de liquéfaction, comme on pouvait s'y attendre.

Malheureusement l'action n'est pas instantanée; ce qui diminue la certitude des évaluations et permet de redouter quelque complication, attribuable aux réactions secondaires du chlore sur l'eau.

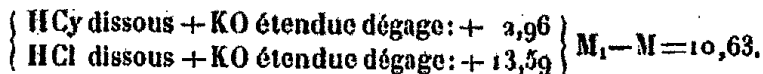
*6. Déplacements réciproques des acides chlorhydrique et cyanhydrique.* — D'après les observations exposées plus haut, la formation du cyanure de mercure dissous, au moyen de l'acide dissous et de l'oxyde de mercure précipité, dégage + 15,48, c'est-à-dire + 6,02 de plus que celle du chlorure de mercure (+ 9,46); le même écart existe pour les sels solides, toujours à partir des hydracides étendus. Ceux-ci étant monobasiques et à fonction unique, l'inégalité thermique que je viens de signaler indique que l'acide cyanhydrique étendu doit déplacer entièrement l'acide chlorhydrique uni à l'oxyde de mercure.

Voici une expérience qui confirme pleinement cette prévision :



La réaction est d'autant plus remarquable, que, d'après mes observations thermiques, l'acide chlorhydrique étendu déplace complètement l'acide cyanhydrique dans le cyanure de potassium

dissous. Il était d'ailleurs facile de prévoir qu'il en serait ainsi dans ce dernier cas, car



La décomposition du chlorure de mercure dissous par l'acide cyanhydrique étendu est d'autant plus remarquable, que le cyanure de mercure solide est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré; c'est même par cette voie que l'on prépare l'acide cyanhydrique pur.

Mais cette décomposition, inverse de celle qui a lieu dans les dissolutions étendues, s'explique aisément par les théories thermiques. En effet, elle est due à la réaction de l'acide chlorhydrique anhydre contenu dans les liqueurs, lorsqu'on opère à froid; ou formé sous l'influence de la chaleur, lorsqu'on procède par distillation. Or cet hydracide anhydre possède, par rapport à l'hydrate du même acide, l'énergie que celui-ci a perdue en formant un hydrate défini; énergie dont la grandeur est suffisante pour renverser la réaction (voir *Annales de Ch. et de Phys.*, 5^e série, t. IV, p. 465, et 4^e série, t. XXX, p. 494).

Le gaz chlorhydrique déplace d'ailleurs immédiatement et à froid le gaz cyanhydrique du cyanure de mercure cristallisé. J'ai signalé ce procédé pour préparer le dernier gaz. La réaction dégage, d'après le calcul:  $+ 5^{\text{cal}}$ , 2.

J'ai déjà appelé l'attention (1) sur ces deux réactions et sur leur mécanisme, lequel se retrouve dans une multitude d'autres circonstances, où l'on compare les réactions des acides ou des alcalis concentrés avec celles des mêmes acides ou des mêmes alcalis étendus. C'est l'existence d'une certaine proportion d'acide (ou d'alcali) non combiné à l'eau, ou combiné à l'état d'hydrate moins avancé dans les liqueurs concentrées; c'est encore la formation d'un tel acide, déshydraté sous l'influence de la chaleur, qui déterminent la réaction inverse, et cela en raison de l'excès d'énergie que l'acide anhydre possède par rapport à l'hydrate du même acide, avec lequel il coexiste dans les liqueurs. Cet excès d'énergie mesure précisément l'aptitude à produire la réaction inverse; mais celle-ci cesse, dès que l'hydracide anhydre contenu dans la liqueur est saturé.

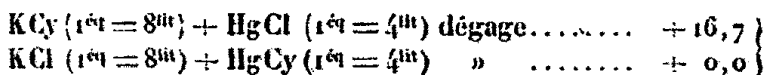
Au contraire, la réaction ne saurait être prévue d'après la connaissance de la quantité de chaleur dégagée dans la dilution de l'acide

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 547.

concentré, devenant en masse un acide étendu : mode de prévision qui a été proposé par divers auteurs (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 464). Outre que ce mode de prévision n'est pas justifié en principe, parce qu'il ne distingue pas l'acide anhydre de ses hydrates dans les dissolutions; en fait, il conduit à des conclusions contraires à l'expérience. Par exemple, le cyanure de mercure est encore décomposé à froid par l'acide chlorhydrique d'une densité 1,10, laquelle répond à  $\text{HCl} + 7\text{H}^2\text{O}^2$  environ; la dilution d'une telle solution chlorhydrique dégage seulement + 1^{cal},7. Or il faudrait que l'excès fût égal à + 6,0 pour que la réaction pût être renversée, d'après la théorie que je rejette; c'est-à-dire si le renversement était dû uniquement à la chaleur de dilution prise en bloc. Un tel excès est si grand que la dilution de l'acide chlorhydrique, même le plus concentré, ne pourrait le compenser.

La plupart des déplacements réciproques donnent lieu aux mêmes observations, la chaleur dégagée par la dilution des acides ou des alcalis concentrés n'étant presque jamais suffisante pour fournir à la totalité du corps dissous l'énergie nécessaire au renversement des actions chimiques; tandis que cette énergie est fournie au contraire par l'hydratation de la portion d'acide (ou d'alcali) qui existait à l'état dissocié au sein de la liqueur.

5. Mais revenons au cyanure de mercure. La théorie indique que le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide cyanhydrique, dans le chlorure de mercure, doit pouvoir être observé plus nettement encore, si l'on substitue à l'acide cyanhydrique libre un cyanure alcalin. En effet, on aura en plus, dans cette circonstance, la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides par l'alcali. C'est ce que l'expérience confirme :



Or le calcul indique :

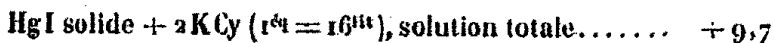
$$(M - M_1) - (M' - M'_1) = (13,6 - 3,0) - (9,5 - 15,5) = + 16,6;$$

résultat qui concorde parfaitement avec le précédent. Ainsi se trouve établie la réalité d'un double échange intégral entre les bases et les acides dissous.

C'est ici l'un des cas les plus tranchés où la prétendue thermo-neutralité saline, que l'on admettait autrefois, se trouve en défaut. La concordance est parfaite entre l'observation et le calcul, fait dans

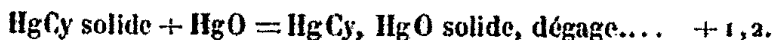
l'hypothèse d'une transformation totale en cyanure de mercure et de chlorure de potassium dissous. Elle ne préjuge rien d'ailleurs sur l'action réciproque des deux derniers sels dissous, c'est-à-dire sur la formation d'un cyanure double, formation sur laquelle je vais revenir bientôt.

6. Une action réciproque de ce genre est facile à mettre en évidence entre le cyanure de potassium dissous et l'iodure de mercure solide, lequel entre en dissolution.



La dissolution du corps solide a lieu, dans cette circonstance, avec un dégagement de chaleur considérable; à cause de la formation des sels doubles qui se forment et subsistent dans les liqueurs.

7. Signalons encore ici la formation des oxycyanures de mercure, par suite de la combinaison du cyanure et de l'oxyde; cette combinaison est effectuée avec dégagement de chaleur (Joannis),

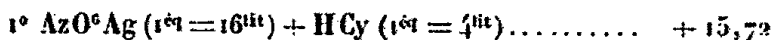


Cet oxycyanure chauffé fait explosion, par suite de la combustion d'une partie de son carbone par l'oxygène qu'il renferme.

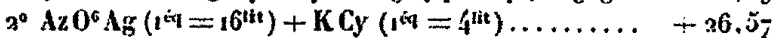
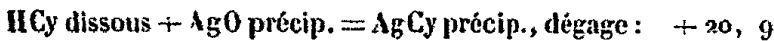
### § 8. — Cyanure d'argent.

#### 1. Formation depuis l'acide et la base.

J'ai fait des expériences sur la chaleur de formation du cyanure d'argent :



d'où je tire :

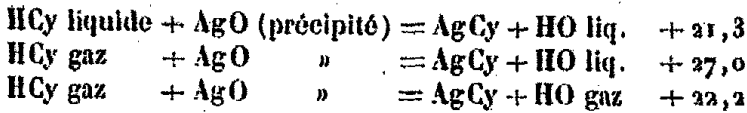


d'où je tire :



valeur identique à la précédente. Elle est d'ailleurs à peu près la même que la chaleur dégagée dans la formation du chlorure d'argent.

On tire encore des résultats précédents :

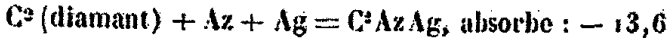


cette dernière valeur n'étant qu'approchée, à cause des changements physiques éprouvés par l'oxyde et le cyanure d'argent.

Elle est inférieure d'un tiers à la chaleur dégagée dans la formation analogue du chlorure d'argent, soit : + 33,2.

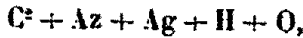
Ces valeurs expliquent pourquoi l'acide cyanhydrique déplace l'acide azotique uni à l'oxyde d'argent, et pourquoi le cyanure d'argent résiste à l'action de l'acide azotique étendu.

2. Formation depuis les éléments.

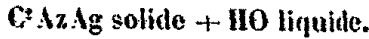


Voici le calcul de ce nombre.

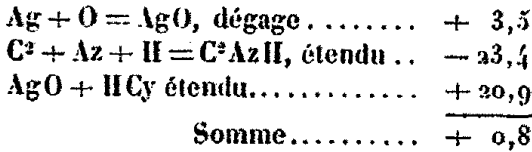
Systeme initial :



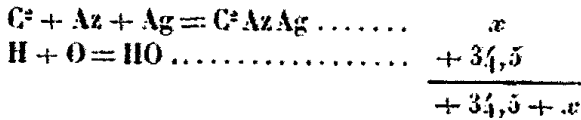
Systeme final :



Première marche.



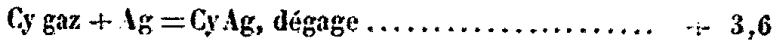
Deuxième marche.



d'où

x = - 33,7.

3. On a encore



Rapprochons les écarts observés entre les chaleurs de formation du

chlorure et du cyanure, engendrés par un même métal ou système d'éléments. Pour le potassium, la différence est

$$105,0 - 67,6 = + 37,4;$$

pour l'ammonium,

$$76,7 - 40,5 = + 36,2.$$

C'est à peu près la même valeur.

Mais les chiffres deviennent fort inégaux pour les sels métalliques, tels que l'argent :

Ag + Cl dégage.....	+ 29,2	}	Différence = + 35,6
Ag + Cy .....	+ 3,6		
Hg + Cl dégage.....	+ 31,4	}	Différence = + 19,5
Hg + Cy.....	+ 11,9		

Pour l'argent et le mercure, on observe donc seulement la moitié du chiffre relatif aux sels alcalins.

Les mêmes écarts existent pour les cyanures comparés aux bromures (Br gaz) :

	Différence.
K.....	85,4 - 67,6 = 17,8
Hg.....	22,4 - 11,9 = 10,5
Ag.....	19,7 - 3,6 = 16,1

De même, entre les cyanures et les iodures (I gaz) :

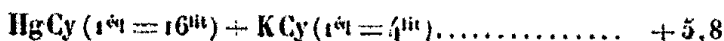
	Différence.
K.....	100,4 - 67,5 = 32,8
Hg.....	30,4 - 11,9 = 18,1
Ag.....	27,7 - 3,6 = 24,1

Ces inégalités résultent de la grande quantité de chaleur dégagée par l'union de l'acide cyanhydrique et des oxydes métalliques, comparée avec la faible quantité de chaleur dégagée par l'union du même acide et des alcalis.

### § 9. — Cyanures doubles.

1. Je vais chercher maintenant la chaleur de formation des cyanures doubles, tels que les cyanures de mercure et de potassium, d'argent et de potassium, et celle des ferrocyanures, qui méritent une attention toute particulière.

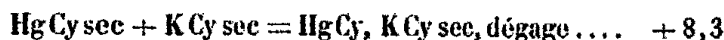
2. *Cyanure de mercure et de potassium* : HgCy, KCy. — Ce composé offre l'exemple remarquable d'un sel double qui subsiste et même prend naissance d'une manière non douteuse dans les dissolutions. En effet, j'ai trouvé que ses deux composants dissous dégagent une grande quantité de chaleur par leur simple mélange :



Cette quantité représente à peu près les deux tiers de la chaleur dégagée par l'union des deux sels solides. On calcule celle-ci à l'aide des données que voici :

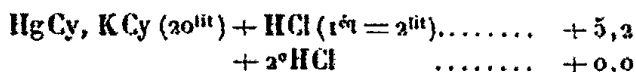
KCy, en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau.	— 2,96
HgCy                    »                    »	— 1,50
KCy, HgCy            »                    »	— 6,96

Ces données réunies montrent que la combinaison



quantité de chaleur considérable. Elle approche et surpasse même la chaleur dégagée dans la formation de beaucoup de sels métalliques, au moyen de l'acide et de la base anhydres.

Pendant le cyanure double dissous est décomposé immédiatement par l'acide chlorhydrique étendu, avec séparation de ses composants : le cyanure de mercure étant régénéré sans altération dans la liqueur ; tandis que le cyanure de potassium se change en chlorure de potassium. C'est ce que j'ai reconnu par la mesure de la chaleur dégagée dans la réaction. Cette mesure prouve, en effet, que l'acide chlorhydrique étendu, agissant sur la dissolution du cyanure de potassium et de mercure, en sépare les composants, avec reproduction de chlorure de potassium et d'acide cyanhydrique :

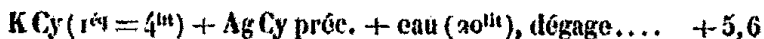


Le calcul, appuyé sur ces dernières données, indique la valeur suivante :  $+ 3,0 + 5,8 + 5,2 = + 14,0$  pour la chaleur dégagée dans l'union de l'acide chlorhydrique avec la potasse ; valeur qui ne s'écarte pas sensiblement de la valeur réelle  $+ 13,6$ . Je dis sensiblement, étant données des liqueurs aussi étendues.

3. *Cyanure d'argent et de potassium* : AgCy, KCy. — Ce sel, dont on connaît les grandes applications en galvanoplastie, se comporte d'une manière analogue au précédent. Il se forme par la



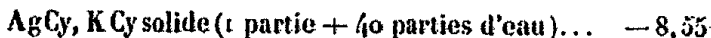
réaction directe du cyanure de potassium dissous sur le cyanure d'argent précipité, lequel entre en dissolution avec dégagement de chaleur :



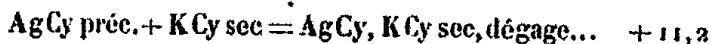
La réaction dégage à peu près la même quantité de chaleur que celle du cyanure de mercure, malgré l'état solide du cyanure d'argent.

C'est un nouvel exemple de la dissolution d'un précipité opérée avec dégagement de chaleur, par suite de la formation d'un sel double. Cette formation règle les phénomènes, indépendamment de la solubilité ou de l'insolubilité du cyanure métallique primitif (mercure ou argent); parce que le sel double prend naissance avec dégagement de chaleur et qu'il est stable en présence du dissolvant.

D'ailleurs j'ai trouvé pour la dissolution du sel soluble :



On conclut de ces données, jointes à la chaleur de dissolution du cyanure de potassium, que la combinaison.



Le sel double dissous est décomposé immédiatement par l'acide chlorhydrique étendu, avec reproduction de chlorure de potassium et d'acide cyanhydrique, comme le prouvent les mesures thermiques. Il se produit en même temps un précipité, formé de chlorure d'argent, mêlé avec une proportion notable de cyanure : ce qui doit être, la formation des deux sels, depuis les hydracides étendus et l'oxyde d'argent précipité, dégageant sensiblement la même quantité de chaleur (+ 20,9).

Cependant le cyanure double d'argent et de potassium représente une combinaison plus intime que les sels doubles ordinaires. En effet, l'acide acétique étendu n'en sépare que très incomplètement le cyanure d'argent, en dégageant seulement + 1^{ca},7; au lieu de + 4,8 qui répondraient à une décomposition totale. L'acide tartrique donne des résultats analogues.

Il paraît donc que les liqueurs renferment un *acide argento-cyanhydrique*, déjà signalé par Meillet, acide complexe qui ne peut subsister en présence de l'eau et d'un autre acide, sans donner lieu à des phénomènes d'équilibre, et par conséquent à une décomposition partielle. Les dissolutions de cet acide complexe

produisent des phénomènes d'argenture presque aussi nets que les solutions cyanurées alcalines, comme j'ai eu occasion de le vérifier.

C'est là un degré intermédiaire très remarquable dans la formation de ces types moléculaires spéciaux, qui constituent les cyanures complexes.

3. *Cyanoferrure de potassium*. — Une stabilité plus accusée caractérise le cyanure double de potassium et de fer, connu sous le nom de *cyanoferrure*. Quoique l'étude thermique de sa formation offre de grandes difficultés, parce qu'elle ne peut être abordée directement sur les cyanures de fer isolés, cependant il me paraît utile de présenter les résultats de mes essais, sans dissimuler ce qu'ils ont sans doute d'imparfait.

4. J'ai d'abord mesuré la *chaleur de dissolution* du cyanoferrure de potassium, sec et hydraté : le premier en présence de 50 parties d'eau, le second en présence de 40 parties d'eau. J'ai trouvé à 11° :

$Cy^2FeK^2, 3HO$ (2 ¹¹ ^{es} , 2), en se dissolvant, absorbe :	— 8,46
$Cy^2FeK^2$ (sec),           »                   »	— 5,98

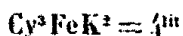
Il résulte de ces nombres que l'union de l'eau avec le sel sec

$Cy^2FeK^2 + 3HO$  solide =  $Cy^2FeK^2, 3HO$  crist., dégage... + 0,34

soit + 0,11 par chaque HO; quantité fort petite, mais comparable à celle qui se dégage dans la formation des hydrates des acétates de chaux et de cuivre, d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 127).

5. La *chaleur de neutralisation* de l'acide ferrocyanhydrique par les bases n'est pas commode à mesurer directement, à cause de la difficulté d'obtenir cet acide libre dans un parfait état de pureté. J'ai cherché à y suppléer par des voies indirectes, c'est-à-dire en le déplaçant dans ses sels par des acides plus énergiques.

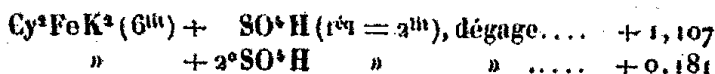
En mêlant une solution étendue de ferrocyanure



avec l'acide chlorhydrique dilué (1^{er} = 2¹¹), on n'observe absolument aucun changement de température : soit qu'il n'y ait pas réaction, soit que les deux acides dégagent la même quantité de chaleur en

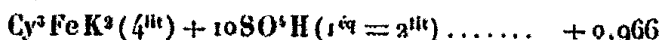
agissant sur la potasse, auquel cas ils pourraient se partager la base dans la liqueur. Ce dernier cas me paraît le plus vraisemblable.

En effet, en mêlant le ferrocyanure avec l'acide sulfurique étendu, on observe réellement un partage progressif et un déplacement qui tend à devenir total, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. Parmi les diverses expériences que j'ai faites à cet égard, je citerai seulement les suivantes :

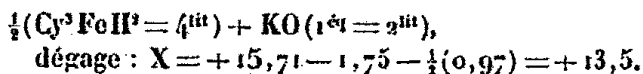


En continuant les additions progressives d'acide sulfurique, il se produit une absorption de chaleur, à cause de la formation du bisulfate.

Avec un grand excès ajouté d'un seul coup :

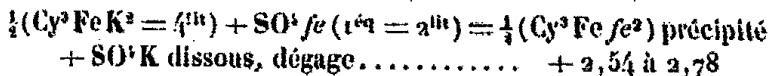


Ces phénomènes sont comparables à la réaction de l'acide sulfurique sur les chlorures (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 524), quoique avec des valeurs un peu différentes. Ils traduisent de même un partage progressif de la base entre les deux acides. Si l'on admet que 10SO³H suffisent pour enlever la presque totalité de la potasse au ferrocyanure, conformément à ce qui se produit pour les chlorures, les azotates, etc., on peut calculer la chaleur X dégagée dans la réaction de l'acide ferrocyanhydrique dissous sur la potasse étendue. En effet, +15,7 étant la chaleur dégagée par la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse, et -1,75 la chaleur absorbée dans la réaction de 4SO³H étendu sur SO³K dissous (formation du bisulfate), on aura, pour la réaction cherchée :

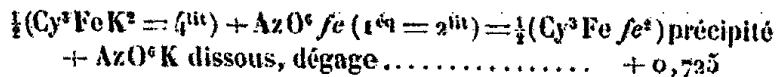


Ce nombre est le même sensiblement que celui qui représente la chaleur dégagée (13,6) par les acides chlorhydrique et azotique unis à la potasse : d'où il suit que l'acide ferrocyanhydrique est un acide fort, comparable aux acides minéraux. On sait, en effet, qu'il déplace les acides carbonique et acétique. L'absence de réaction thermique apparente entre l'acide chlorhydrique et le cyanoferrure dissous concorde avec ces résultats.

6. Rien n'est plus facile que de passer de là à la formation du *bleu de Prusse*. J'ai trouvé en effet (1)



la chaleur dégagée croissant peu à peu avec le temps, comme il arrive fréquemment dans la formation des précipités amorphes (2). De même :



D'après le résultat fourni par le sulfate ferrique, la substitution de la potasse au peroxyde de fer (KO à feO) dans le bleu de Prusse dégage + 7,2; d'après le résultat fourni par l'azotate : + 7,2; ce qui concorde.

En admettant que, dans la formation du cyanoferrure de potassium  $\text{Cy}^3\text{FeH}^2$  (étendu) + 2KO (étendue) dégage . . . + 13,5 × 2 = 27,0,

on conclut de là que la formation du bleu de Prusse, avec le même acide et le peroxyde de fer précipité,

$\text{Cy}^3\text{FeH}^2$  étendu + 2 feO précipité, dégage . . . + 6,3 × 2 = 12,6.

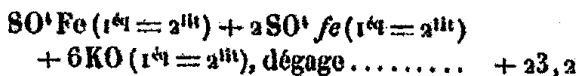
La valeur 6,3 diffère peu de la valeur 5,7, qui représente la combinaison des acides azotique et chlorhydrique avec le peroxyde de fer; ce qui est une nouvelle preuve de l'analogie entre l'acide ferrocyanhydrique et les acides minéraux. Cependant + 6,3 surpasse + 5,7; ce qui fait comprendre pourquoi l'acide chlorhydrique étendu ne décompose pas le bleu de Prusse, avec formation de chlorure de fer.

7. L'acide cyanhydrique, l'un des plus faibles qui soient connus, a donc constitué, par son association avec le cyanure de fer, un acide puissant, comparable de tous points aux acides azotique, acétique, chlorhydrique. C'est une nouvelle preuve, propre à établir que les propriétés acides les mieux caractérisées, même dans les combinaisons hydrocarbonées, ne sont pas liées d'une manière nécessaire avec la présence ou la proportion de l'oxygène.

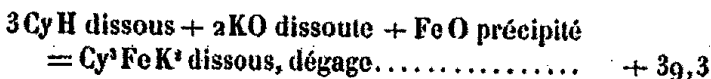
(1) fe =  $\frac{1}{2}$  Fe + 18,7;  $\frac{1}{2}$  Fe²O³ = fe O.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 171 et 181.

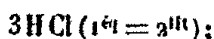
8. Il reste à mesurer la chaleur dégagée dans la formation même du cyanoferrure. J'ai trouvé les résultats suivants :



En ajoutant au mélange précédent 3 CyH (1^{er} = 4^{it}), on observe un nouveau dégagement de + 39,3, lequel représente la formation du cyanoferrure, à partir de l'acide cyanhydrique et des deux oxydes :

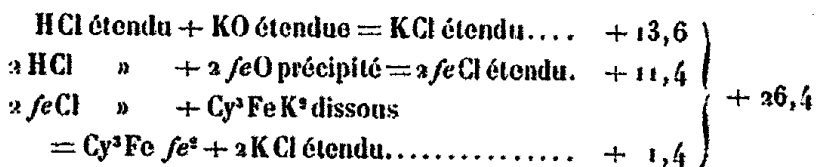


Comme contrôle, j'ai ajouté dans la liqueur



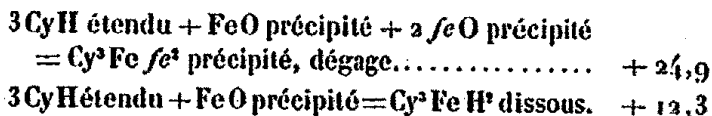
ce qui a dégagé + 25^{ca},0, en donnant lieu à un abondant précipité de bleu de Prusse; la chaleur dégagée a varié pendant cette précipitation de + 23,0 à + 25,0.

En somme, l'acide chlorhydrique a dû produire les réactions suivantes :

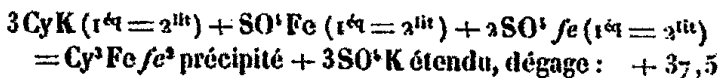


La concordance entre les chiffres 25,0 et 26,4, sans être absolue, est aussi grande qu'on peut l'espérer dans l'étude de semblables précipités, dont l'état varie suivant les conditions.

9. Je conclus encore de là :



J'ai vérifié ces valeurs, en formant le bleu de Prusse directement au moyen du cyanure de potassium et des deux sulfates :

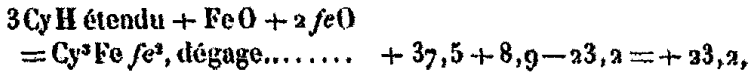


La différence entre la chaleur de formation du sulfate alcalin et

celle des sulfates de fer, à partir des oxydes, étant

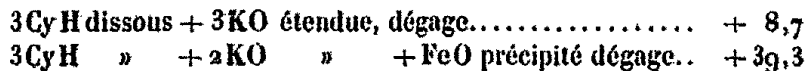
$$12,5 + 11,1 - 47,1 = -23,5$$

et la chaleur de formation de  $3\text{CyK}$  depuis la potasse étant  $+8,9$ , on conclut aisément de ces données la chaleur dégagée dans la formation du bleu de Prusse depuis l'acide cyanhydrique :



valeur qui concorde suffisamment avec  $+24,9$ , obtenue par une autre voie, mais que je regarde comme un peu moins exacte.

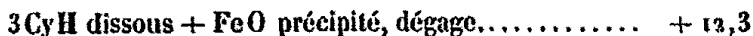
10. Tirons maintenant de ces résultats quelques conclusions générales. La première qui se présente est relative à la chaleur dégagée dans la formation du cyanoferrure, à partir de l'acide cyanhydrique ou du cyanure de potassium :



On voit que la substitution de l'oxyde ferreux à la potasse, avec formation de cyanoferrure, dégage une proportion de chaleur considérable : soit  $39,3 - 8,7 = +30,6$ . Un seul équivalent d'oxyde ferreux concourt d'ailleurs à constituer l'acide ferrocyanhydrique.

Ce chiffre explique en outre le déplacement observé et il répond à la constitution d'un nouveau type moléculaire, celui de l'acide ferrocyanhydrique.

En effet, on tire de là



quantité supérieure à la chaleur ( $+9,0$ ) dégagée par  $3\text{KO}$  étendue, unie avec  $3\text{CyH}$ .

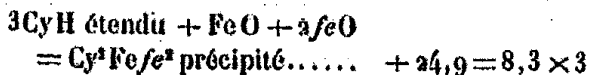
C'est qu'il y a ici deux réactions simultanées, à savoir : la réunion de 3 molécules d'acide cyanhydrique en un type trois fois aussi condensé, et la combinaison de l'oxyde ferreux qui entre dans la constitution de ce nouveau type :  $\text{Cy}^3\text{Fe H}^2$ .

De même pour le bleu de Prusse, on a établi ailleurs que :



soit à peu près le même chiffre que l'union du même oxyde avec les acides chlorhydrique et azotique étendus.

Depuis l'acide cyanhydrique lui-même, on a encore



La grandeur de ce dernier chiffre, triple de la chaleur dégagée par la potasse unie avec l'acide cyanhydrique, permet de rendre compte, comme tout à l'heure, de la formation du nouveau type moléculaire des cyanoferrures et, plus généralement, de la formation des cyanures doubles.

11. Cette superposition d'effets explique en outre la supériorité d'affinités apparentes que l'oxyde de fer présente ici sur la potasse, dans son union avec l'acide cyanhydrique, laquelle se traduit par une chaleur dégagée plus grande ; contrairement à ce qui arrive dans la formation des oxysels ordinaires, sulfates, azotates, acétates, etc., à partir des acides étendus et des bases alcalines comparées aux oxydes métalliques.

12. Ne pourrait-on pas invoquer quelque circonstance analogue pour expliquer comment les oxydes d'argent et de mercure, aussi bien que l'oxyde ferreux, dégagent plus de chaleur que la potasse étendue en s'unissant avec l'acide cyanhydrique ? En un mot, les cyanures de mercure et d'argent sont-ils véritablement représentés par les formules simples



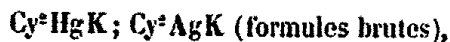
comparables à celles du cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique



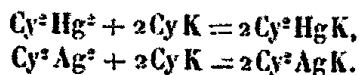
ou bien ne conviendrait-il pas de les regarder eux-mêmes comme des cyanures d'un type plus condensé, tel que



La chaleur dégagée par leur union avec le cyanure de potassium, pour constituer des cyanures doubles, même à l'état de solutions étendues, telles que



viendrait à l'appui de cette manière de voir ; car elle résulterait du passage du type simple, le cyanure de potassium, au type complexe qui constitue les cyanures doubles



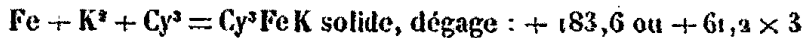
Au surplus, l'acide cyanhydrique n'est pas le seul acide qui donne lieu au renversement général des affinités ordinaires, traduit par les effets thermiques correspondants, entre les oxydes alcalins et les oxydes métalliques. L'acide sulfhydrique est précisément dans le même cas (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 186).

13. Quoi qu'il en soit de ces dernières considérations, il n'en demeure pas moins établi que les oxydes métalliques dégagent plus de chaleur que les bases alcalines en s'unissant avec l'acide cyanhydrique; ce qui explique pourquoi ils les déplacent. La Thermo-chimie rend ainsi compte, je le répète, de la constitution des cyanures complexes, types moléculaires nouveaux, très supérieurs au type primitif par l'énergie de leurs affinités à l'égard des bases, aussi bien que par la stabilité des sels résultants : je veux dire très supérieurs à l'acide cyanhydrique, qui concourt à les former par sa condensation.

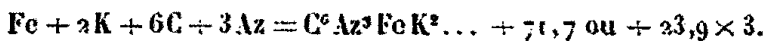
L'acide cyanhydrique, générateur commun de ces types condensés, se distingue d'ailleurs, parce qu'il est formé, à partir des éléments, avec une absorption de chaleur qui s'élève à  $-29,5$ ; en d'autres termes, sa formation a emmagasiné un excès d'énergie, qui le rend spécialement apte aux combinaisons successives et aux condensations moléculaires.

14. Donnons, pour terminer, la chaleur de formation du ferrocyanure de potassium depuis ses éléments, quantité qui joue un rôle dans l'étude de certaines matières explosives.

Depuis le cyanogène, on aurait



Depuis les corps simples :



Ces valeurs sont voisines de celles qui répondent à la formation même du cyanure de potassium; soit depuis le cyanogène :  $+67,6$  et depuis les éléments :  $+30,3$ .

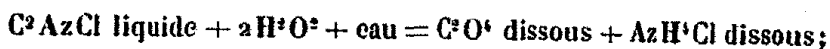
Le sel hydraté renferme trois équivalents d'eau,  $3\text{H}_2\text{O}$ , en plus; eau dont l'union sous forme liquide avec le sel anhydre a dégagé  $+2,48$ ; ce qui fait en tout pour le prussiate jaune cristallisé, depuis les éléments et l'eau :  $+94^{\text{cal}},2$ .



## § 10. — Chlorure de cyanogène.

1. J'ai préparé le chlorure de cyanogène dans l'état liquide, incolore, sec et pur; j'en ai vérifié la pureté, en dosant le chlore contenu dans un poids donné de ce composé. Cela fait, j'en ai pesé plusieurs échantillons, dans des ampoules scellées à la lampe : le poids de ces échantillons était voisin de 2^{es}; soit 1^{er}, 946, 2^{es}, 4675, 2^{es}, 137, . . . .

2. J'ai transformé ce chlorure de cyanogène en acide carbonique dissous et chlorhydrate d'ammoniaque,



j'ai mesuré la chaleur dégagée pendant cette transformation, par l'artifice suivant, qui consiste à traiter le chlorure de cyanogène successivement par la potasse et l'acide chlorhydrique.

*Opérations préliminaires.* — J'introduis dans le calorimètre une solution de potasse, renfermant environ 1^{er} (47^{es}, 1) dans 10^{es} de liqueur, et j'en prends une proportion telle, qu'elle représente un peu plus de 3^{es} pour 1^{er} de chlorure de cyanogène (CyCl = 61^{es}, 5); ce qui exige près de 1^{er} de la solution alcaline.

La vitesse du refroidissement, mesurée pendant dix minutes avant l'expérience, a été trouvée nulle; ce qui s'explique par ce fait que la température du liquide était + 21°, 51, celle de l'enceinte étant + 21°, 31.

D'autre part, on entoure l'ampoule qui renferme le chlorure de cyanogène avec un gros fil de platine, contourné en spirale, de façon à lester cette ampoule et à former un système qui se tienne au fond de l'eau, que l'ampoule soit pleine, ou vide, ou qu'elle dégage des gaz. On dépose ce système dans un tube de verre sec, entouré de glace, avec un petit thermomètre et un morceau de potasse à côté de l'ampoule, et l'on attend que le thermomètre marque une température aussi voisine que possible de zéro : + 0°, 5 par exemple. Cette précaution de refroidir l'ampoule à l'avance est nécessaire, si l'on veut pouvoir l'ouvrir ensuite sans perte ni projection, lors de son introduction dans le calorimètre : attendu que le chlorure de cyanogène bout à + 12°, et qu'il serait violemment projeté, si l'on cassait la pointe d'une ampoule close, où il aurait été maintenu liquide par sa propre pression, à une température de 21°.

*Première phase de l'expérience.* — L'ampoule étant ainsi préparée à l'avance, et conservée dans un tube froid et sec (je dis sec pour éviter la condensation de l'eau à la surface de l'ampoule), on dispose le calorimètre, puis on saisit la spirale de platine qui enveloppe l'ampoule; on plonge le tout, spirale et ampoule, dans le calorimètre, dont l'eau doit recouvrir complètement les deux pointes de l'ampoule. Cependant on évite que la pointe inférieure ne touche le fond du calorimètre, où elle pourrait se rompre lors de la manipulation qui va suivre.

Cela fait, on brise la fine pointe supérieure de l'ampoule, par le choc brusque d'une petite molette de platine contre un morceau de verre sur lequel la pointe est appliquée, ou par tout autre artifice analogue; mais la pointe inférieure doit être maintenue soigneusement close. Dans ces conditions, le chlorure de cyanogène se dégage aussitôt, en donnant naissance à des bulles gazeuses, qui s'échappent par la pointe supérieure brisée, et qui sont absorbées à mesure par la solution alcaline; l'opération marche avec une extrême régularité, si l'on a observé toutes les précautions prescrites.

Cependant on suit de minute en minute la marche du thermomètre calorimétrique. Au bout de vingt minutes environ, la vaporisation est terminée et le maximum thermique atteint. Il surpasse de 2° environ la température initiale.

On brise alors complètement l'ampoule avec la molette, afin de détruire les dernières traces de chlorure de cyanogène et de compléter le mélange.

Cette première phase de l'opération a transformé le chlorure de cyanogène en chlorure de potassium et cyanate (ou plutôt isocyanate) de potasse, mêlés avec une certaine dose de carbonates de potasse et d'ammoniaque. La proportion de ces produits d'une transformation ultérieure varie avec la concentration de la potasse et diverses autres circonstances. Elle paraît s'accroître peu à peu, par réaction lente. On ne saurait donc s'arrêter à ce terme, qui ne fournirait pas une base sûre aux évaluations calorimétriques.

*Seconde phase de l'expérience.* — C'est pourquoi, dès que le maximum a été atteint et l'ampoule brisée, on introduit dans le calorimètre une certaine dose d'acide chlorhydrique étendu, dose un peu supérieure à celle qui neutraliserait exactement la potasse mise en expérience. La température de cet acide est connue d'ailleurs avec précision, par une mesure spéciale.

Une nouvelle réaction se développe aussitôt; réaction qui transforme assez rapidement, quoique non instantanément, le cyanate (iso) de potasse en chlorure de potassium, chlorhydrate d'ammoniaque et acide carbonique dissous. Pour éviter le dégagement de ce dernier gaz, par suite du mélange de la liqueur avec l'air, on remue la liqueur au moyen d'un agitateur qui se meut horizontalement (t. I, p. 224).

Cependant le maximum est atteint en six minutes : il surpasse de 3° environ la température initiale. Il dure trois minutes; puis la température commence à baisser. On suit la marche du refroidissement pendant trente minutes. L'expérience proprement dite a duré à peu près autant. Pendant tout ce temps l'enceinte a varié seulement de 21°, 21 à 21°, 37.

*Étude du refroidissement.* — On prend alors une solution étendue de chlorure de potassium occupant le même volume que celui de la liqueur précédente; on l'introduit dans le même instrument, on en porte la température à un point tel qu'elle possède un excès de 3° sur la température de l'enceinte telle qu'elle vient d'être donnée. On suit de nouveau la marche du refroidissement pendant dix minutes; puis on ramène l'excès de température à 2° seulement, en substituant un volume convenable d'une solution froide, de même composition, à la solution échauffée que renferme le calorimètre. On répète alors les expériences sur la vitesse du refroidissement, telle qu'elle réponde à ce nouvel excès. (Sur cette méthode, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 158.)

*Calculs.* — On possède ainsi toutes les données nécessaires au calcul de la chaleur dégagée pendant l'expérience (¹): ce calcul s'effectue sans hypothèse et suivant les règles exposées à l'occasion de l'acide cyanhydrique (p. 53).

On obtient par cette voie les quantités de chaleur dégagées pendant les deux phases de l'expérience, soit :  $q_1 + q_2$ . La correction due au refroidissement est de 8 pour 100 pour la première phase de l'expérience que je cite en ce moment; elle s'élève à 12 pour 100 pour la seconde phase.

La quantité totale de chaleur dégagée représente la transforma-

---

(¹) La seule inconnue est la chaleur spécifique du chlorure de cyanogène liquide. J'ai admis la valeur approchée 0,4, qui suffit, en raison de la petitesse extrême de la correction correspondante.

tion du chlorure de cyanogène liquide en acide carbonique dissous et chlorhydrate d'ammoniaque, accrue de la chaleur produite dans la saturation totale de la potasse employée par l'acide chlorhydrique étendu.

P étant le poids de cette potasse, elle dégagerait, si elle était traitée séparément par l'acide chlorhydrique :  $\frac{P}{47,1} \times 13^{\text{cal}},6$ .

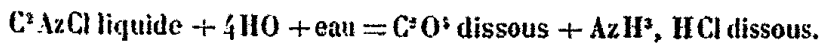
Soit  $q_3$  la quantité de chaleur dégagée par la transformation du chlorure de cyanogène changé en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'influence de l'eau pure, on aura

$$q_3 = q_1 + q_2 - \frac{P}{47,1} 13^{\text{cal}},6.$$

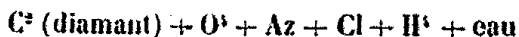
Il ne reste plus qu'à multiplier le nombre  $q_3$  par le rapport inverse du poids employé,  $p$ , à l'équivalent du chlorure de cyanogène, 61^{er},5. J'ai trouvé :

$$q_3 \times \frac{61,5}{p} = +61^{\text{cal}},68 \text{ d'après la moyenne des expériences.}$$

Ce chiffre représente la chaleur dégagée dans la réaction que voici :



3. *Chaleur de formation du chlorure de cyanogène depuis les éléments.* — On déduit aisément cette quantité du chiffre précédent. Soient en effet le système initial



et le système final



On passe de l'un à l'autre, en suivant deux marches différentes :

*Première marche.*

$\text{C}^2$ diamant + $\text{O}^3 = \text{C}^2\text{O}^3$ gaz.....	+	94,0
Dissolution de $\text{C}^2\text{O}^3$ .....	+	5,6
$\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ dissous.....	+	39,3
$\text{Az} + \text{H}^3 = \text{AzH}^3$ dissoute.....	+	21,0
Union de $\text{AzH}^3 + \text{HCl} = \text{AzH}^3\text{Cl}$ dissous .	+	12,45
Somme.....		<u>+ 172,35</u>

*Deuxième marche.*

$2(H^2 + O^2) = 2H^2O^2$ .....	+ 138,0
$C^2 + Az + Cl = C^2AzCl$ liquide.....	$x$
$C^2AzCl$ liq. + 4HO + eau = $C^2O^2$ diss. + $AzH^3$ , HCl diss.	+ 61,7
Somme.....	+ 199,7

d'où

$$x = - 27,35.$$

C'est la quantité de chaleur absorbée pendant la formation du chlorure de cyanogène avec les éléments :

$$C^2 \text{ diamant} + Az + Cl = C^2AzCl \text{ liquide, absorbée..} \quad - 27,35$$

Passons au composé gazeux.

4. *Vaporisation du chlorure de cyanogène.* — J'ai mesuré la chaleur absorbée dans cette opération, en opérant d'une manière directe, je veux dire en plongeant dans l'eau d'un calorimètre (500^{cc}), à 20°, une ampoule contenant un poids connu : 25^{gr},069 par exemple, de chlorure de cyanogène liquide. L'ampoule avait été refroidie à l'avance vers zéro et lestée avec un fil de platine, comme il a été dit plus haut. Seulement la pointe supérieure, au lieu d'être ouverte directement dans le liquide du calorimètre, était ajustée avec un petit serpentín, au travers duquel le chlorure gazeux se dégageait. On conduit ensuite ce gaz en dehors du calorimètre, et on l'absorbe par une dissolution de potasse. L'opération dure vingt-cinq minutes environ.

Tous calculs faits, j'ai trouvé, pour la vaporisation de  $CyCl = 615^r,5$ ,

$$- 8^{cal},76 \text{ absorbées.}$$

Ce chiffre comprend :

- 1° La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène à + 12°,7;
- 2° La chaleur absorbée par le liquide, qui a passé de + 1° à + 12°,7;
- 3° La chaleur absorbée par le gaz, qui a passé de + 12°,7 à + 19°,7 (température moyenne pendant la vaporisation).

Ces deux dernières quantités sont relativement petites. Elles ne pourraient être évaluées avec toute précision, que si l'on connaissait les chaleurs spécifiques du chlorure de cyanogène, dans l'état liquide et gazeux, aux températures indiquées. A défaut de don-

nées directes, j'y ai substitué une valeur approximative; la valeur totale de ces deux quantités représentant d'ailleurs une quantité fort petite par rapport à la chaleur de vaporisation elle-même. J'admettrai pour ces chaleurs spécifiques la valeur moyenne + 0,4, déduite d'observations faites sur des liquides analogues. Par suite, la chaleur absorbée dans les opérations accessoires (2° et 3°) sera évaluée à + 0,46 : correction qui ne comporte pas une erreur probable égale à plus du quart de sa valeur. La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène sera, pour  $\text{CyCl} = 61^{\text{re}}, 5$ ,

$$- 8^{\text{cal}}, 30.$$

Dès lors la formation du chlorure de cyanogène gazeux, depuis ses éléments,



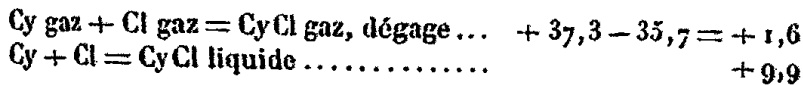
Ce chiffre l'emporte en valeur absolue sur la chaleur absorbée dans la formation de l'acide cyanhydrique; car



La formation du chlorure de cyanogène par les éléments est donc endothermique, comme celle de l'acide cyanhydrique, et même à un plus haut degré. Cette circonstance explique pourquoi le chlorure de cyanogène éprouve si aisément des transformations polymériques et autres condensations.

### 5. Union du cyanogène avec le chlore.

On déduit des données précédentes :



J'ai contrôlé ces valeurs par une autre méthode.

On sait que le chlorure de cyanogène se forme aisément par la réaction du cyanure de mercure dissous sur le chlore. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette opération :



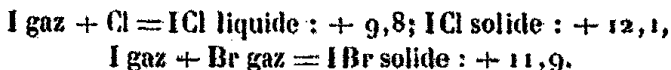
J'ai trouvé

$$+ 27^{\text{cal}}, 5.$$

Le calcul, fait en supposant le chlorure de cyanogène liquéfié au lieu d'être dissous, donnerait + 29,6; l'écart ne sort pas des

limites d'erreur de ce genre d'expériences et des différences qui existent entre la dissolution et la liquéfaction. C'est donc un contrôle, au moins approché, de la chaleur de formation du chlorure de cyanogène.

La chaleur de formation du chlorure de cyanogène liquide, depuis le chlore et le cyanogène, soit : + 9,9, est tout à fait comparable à la chaleur de formation du chlorure d'iode et du bromure d'iode, pris sous le même état :



C'est là un rapprochement nouveau entre le cyanogène et les corps halogènes. Dans la formation du chlorure de cyanogène, aussi bien que dans les combinaisons des éléments halogènes entre eux, il ne se dégage guère d'autre chaleur que celle qui répond au changement d'état du composé, c'est-à-dire à la transformation du corps gazeux en liquide ou solide.

6. *Substitution du chlore au cyanogène.* — On déduit des nombres précédents que la substitution simple du chlore à l'hydrogène, dans l'acide cyanhydrique gazeux :



absorberait — 6,2. Elle est donc impossible; à moins d'être accompagnée de produits secondaires, fournissant un supplément d'énergie.

Au contraire, la substitution simple du chlore au cyanogène,



dégagerait : + 14,2.

Enfin la formation simultanée du chlorure de cyanogène et de l'acide chlorhydrique gazeux,



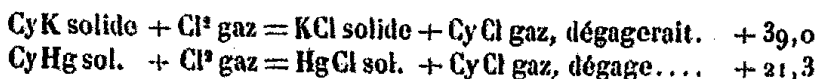
On voit que cette dernière formation répond au maximum de la chaleur dégagée.

C'est en effet celle qui se produit de préférence. Elle se produit d'autant mieux que la combinaison entre le chlorure de cyanogène et l'acide chlorhydrique dégage une nouvelle dose de chaleur, dans l'état liquide du moins: ce qui agit encore dans le même sens.

Cependant les effets de ces réactions directes entre le chlore et

l'acide cyanhydrique libre se compliquent de diverses réactions secondaires mal connues.

Les réactions directes deviennent plus nettes, si l'on opère sur les cyanures; les corps correspondants étant toujours envisagés sous des états comparables :



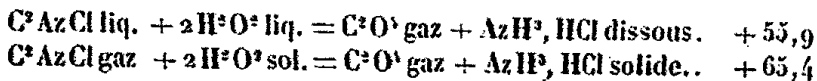
Toutes ces quantités de chaleur sont positives.

La formation de chlorure de cyanogène liquide dégage + 7,3 en plus; soit en tout : + 29,6 avec le chlorure de mercure.

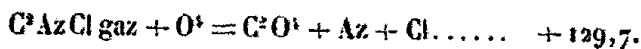
Le cyanure de mercure étant supposé dissous, ainsi que le chlorure de cyanogène, ces chiffres ne changent pas sensiblement. J'ai trouvé par expérience : + 27,5; au lieu de + 29,6.

7. Notons encore la *réaction de l'eau* sur le chlorure de cyanogène. L'eau le dissout d'abord, puis elle le transforme lentement en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque : ce qui est une réaction de l'ordre de celles des amides :

D'après le calcul :



8. La *chaleur de combustion* du chlorure de cyanogène serait la suivante :



On sait que cette combustion n'a pas lieu directement.

#### § 44. — Iodure de cyanogène.

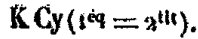
1. J'ai préparé ce corps par synthèse, au moyen du cyanure de potassium pur, en solution aqueuse ( $1^{\text{er}} = 6^{\text{m}}, 5$ ), et de l'iode solide. La réaction est facile et rapide. J'ai opéré d'abord avec du cyanure de potassium préparé à l'avance et dont j'avais vérifié la pureté. J'ai obtenu pour la réaction :



J'ai répété l'expérience avec l'acide cyanhydrique pur, dont j'ai dissous un poids déterminé dans une solution étendue de potasse



équivalente; ce qui m'a fourni une solution renfermant



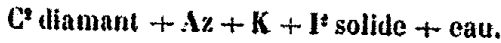
En ajoutant de l'iode solide en quantité équivalente, j'ai obtenu :  
+ 6^{ca}, 21.

J'adopterai la moyenne : + 6,3.

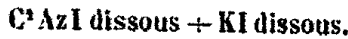
2. *Dissolution dans l'eau.* — La dissolution dans l'eau de l'iodure de cyanogène cristallisé (6^{er}, 3 dans 500^{cc} d'eau) absorbe, à 20° :  
— 2,78.

3. *Formation depuis les éléments.*

Système initial :



Système final :



*Première marche.*

C ² diamant + Az + K = C ² AzK solide .....	+ 30,3
Dissolution.....	— 2,9
Réaction de I ² solide.....	+ 6,3
	<hr/>
Somme.....	+ 33,7

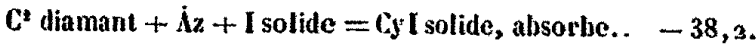
*Deuxième marche.*

K + I solide = KI dissous .....	+ 74,7
C ² (diamant) + Az + I sol. = CyI dissous.....	$x$
	<hr/>
Somme.....	+ 74,7 + $x$

$$x = - 41,0;$$

chiffre qui s'applique à l'iodure de cyanogène dissous.

Pour l'iodure solide, on a

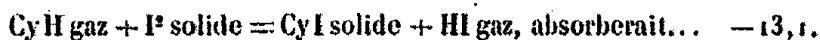


4. *Union de l'iode avec le cyanogène.*

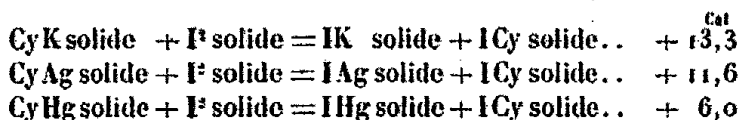
Cy + I solide = CyI solide.....	+ 0,9
Cy + I gaz = CyI solide .....	+ 6,3

Ces chiffres sont à peine inférieurs à la chaleur de formation du chlorure de cyanogène liquide: soit + 9,9. Ils sont moindres que les nombres relatifs au chlorure d'iode solide (+ 12,1) et au bromure d'iode (+ 11,9) solide. L'écart n'est cependant pas très considérable : ce qui confirme l'analogie générale de tous ces composés (voir p. 91).

5. *Substitution.* — La substitution de l'iode à l'hydrogène dans l'acide cyanhydrique, avec formation simultanée d'acide iodhydrique et d'iodure de cyanogène :



Aussi cette réaction n'a-t-elle pas lieu directement. Mais on observe au contraire la réaction de l'iode sur les cyanures, en raison de l'énergie complémentaire, due à l'action de l'iodure alcalin. Voici le calcul, tous les corps étant rapportés à des états pareils :

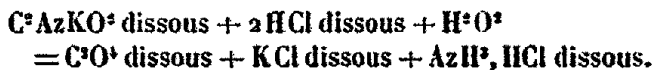


Ici, je le répète, il y a un dégagement de chaleur, dû à la formation de l'iodure métallique : formation nécessaire pour déterminer la combinaison entre le cyanogène et l'iode.

6. J'avais encore étudié la formation thermique du bromure de cyanogène, au moyen du brome et du cyanure de potassium dissous; mais cette formation est suivie presque aussitôt par des réactions secondaires, qui se prolongent indéfiniment et qui jettent du doute sur les résultats numériques observés tout d'abord. Aussi je crois devoir les supprimer.

## § 12. — Cyanate de potasse.

1. J'ai décomposé le cyanate de potasse pur par l'acide chlorhydrique étendu. En opérant en présence d'une quantité d'eau suffisante pour que tout l'acide carbonique demeure dissous, la décomposition est complète au bout de peu de minutes :



Cette réaction dégage, d'après mes essais : + 28^{Cal},80.

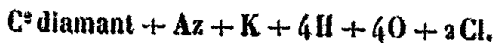
2. D'autre part, la dissolution du cyanate de potasse :

$C^2AzKO^2$  (1 partie de sel + 300 parties d'eau), absorbe . . . — 5,20.

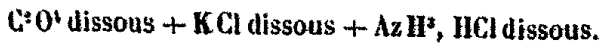
3. Formation du cyanate de potasse depuis les éléments :

Elle se déduit des données précédentes.

Systeme initial :



Systeme final :



*Première marche.*

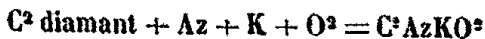
$C^2 + O^2 = C^2O^2$ .....	— 94,0
Dissolution .....	+ 5,6
$K + Cl = KCl \text{ dissous}$ .....	+ 100,8
$Az + H^3 = AzH^3 \text{ dissoute}$ .....	+ 21,0
$H + Cl = HCl \text{ dissous}$ .....	+ 39,3
$HCl + AzH^3 = AzH^3Cl \text{ dissous}$ . . .	+ 12,45
	+ 273,15

*Deuxième marche.*

$C^2 + Az + K + O^2 = C^2AzKO^2 \text{ solide}$ . . .	$x$
Dissolution .....	— 5,2
$2(H + Cl) = 2HCl \text{ étendu}$ .....	+ 78,6
$H^2 + O^2 = H^2O^2$ .....	+ 69,0
	+ 142,4 + $x$
Réaction .....	+ 28,8
	+ 171,2 + $x$

$$x = 273,15 - 171,2 = + 102,0.$$

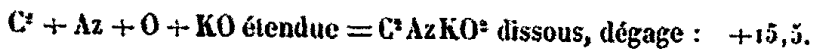
Ainsi, la formation du cyanate de potasse solide depuis les éléments :



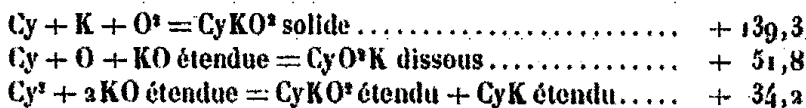
dégage : + 102,0.

Le sel dissous : + 96,8.

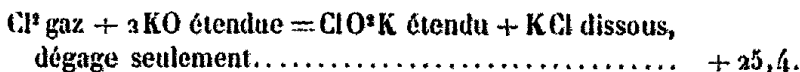
Cette même formation, depuis la potasse étendue,



Depuis le cyanogène gazeux :



4. Tous ces nombres surpassent la chaleur dégagée par les réactions analogues des éléments halogènes proprement dits. Par exemple :



Il y a d'ailleurs cette différence que la nature complexe du cyanogène et sa tendance soit à former des polymères et autres corps condensés, soit à régénérer l'ammoniaque et ses dérivés, deviennent l'origine d'une multitude de réactions secondaires, que l'on ne saurait observer avec le chlore. Ces réactions sont d'autant plus faciles que la chaleur dégagée par la réaction directe est elle-même plus grande et qu'elle fournit dès lors une réserve d'énergie plus forte par d'autres transformations.

5. L'union du cyanure de potassium sec avec l'oxygène gazeux, pour former du cyanate solide,



dégagerait

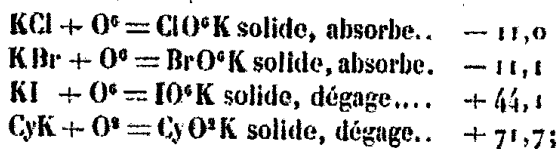
$$+ 102,0 - 30,3 = + 71,7;$$

chiffre énorme et voisin des trois quarts de la chaleur (+ 94,0) dégagée par la combustion du carbone contenu dans le cyanure.

Ce chiffre se rapporte aux corps pris dans leur état actuel; circonstance dans laquelle on n'a pas observé jusqu'ici l'absorption de l'oxygène par le cyanure de potassium : peut-être parce qu'on ne l'a pas recherchée. Dans l'état fondu, au contraire, elle a lieu facilement, comme on sait. Or les chiffres calculés tout à l'heure peuvent être appliqués approximativement aux mêmes corps, dans les conditions connues de leur réaction réelle, à une haute température; car la fusion du cyanure et celle du cyanate doivent absorber des quantités de chaleur peu différentes.

Au point de vue de la chaleur dégagée par l'oxydation de son

composé potassique, le cyanogène se rapproche de l'iode et s'écarte au contraire du chlore. On a en effet :

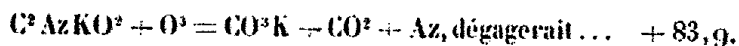


progression inverse de celle qui caractérise l'union d'un même métal, tel que le potassium, avec la même série de corps halogènes, tels que le chlore (+105,0), le brome gazeux (+100,4), l'iode gazeux (+85,4) et le cyanogène (+67,6).

On s'explique, par les nombres précédents, pourquoi le cyanure de potassium offre une si grande tendance à s'oxyder, soit sous l'influence des agents oxydants, soit même sous l'influence de l'air.

Le caractère combustible de l'un des éléments du cyanogène s'oppose en outre à ce qu'il se forme des acides suroxygénés, comme avec le chlore et les éléments halogènes : de tels composés auraient trop de tendance à se transformer en acide carbonique.

La combustion totale du cyanate de potasse, dans l'état solide,



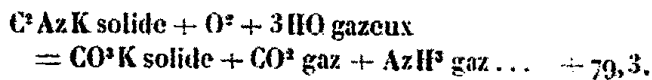
4. La facilité avec laquelle le cyanate de potasse se régénère de l'ammoniac, même par le seul fait de son contact prolongé avec l'eau, s'explique aisément; car



C'est encore là une réaction d'amides.

La transformation bien connue du cyanate de potasse fondu par la vapeur d'eau en carbonate de potasse fondu, gaz carbonique et ammoniac, dégage environ : + 9^{cal}.

Le changement du cyanure de potassium en carbonate et ammoniac, sous les influences réunies de l'oxygène et de la vapeur d'eau à haute température, changement si pernicieux dans la préparation industrielle des prussiates, s'explique non moins aisément que la Thermochimie. En effet, on aurait, à la température ordinaire :



II.

Vers le rouge, ce nombre doit conserver le même ordre de grandeur, le cyanure et le carbonate étant pareillement fondus.

J'ai passé en revue les déductions les plus immédiates qui résultent des nouvelles valeurs, relatives à la chaleur de formation du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et des cyanures; il serait facile de développer et d'étendre ces conséquences à une multitude d'autres réactions, car le sujet est extrêmement fécond. Chacun pourra le faire, dans la mesure qu'il jugera utile ou intéressante.

On trouvera le Tableau général de la formation thermique des composés cyaniques, tome I, page 201.

## CHAPITRE XIII.

### CHALEUR DE FORMATION DES SELS PRODUITS PAR LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE ET DES AUTRES ÉLÉMENTS HALOGÈNES.

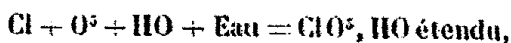
#### § 1. — Notions générales.

Le chlore et les éléments halogènes forment avec l'oxygène une série de composés parallèles aux composés oxygénés de l'azote, et qui comprennent même un terme de plus, l'acide perchlorique. La plupart de ces composés sont des oxydants énergiques, soit par voie humide, soit par voie sèche, et certains de leurs sels, les chlorates en particulier, jouent un rôle important dans la fabrication des matières explosives. C'est ce qui m'a engagé à en mesurer la chaleur de formation.

#### § 2. — Formation thermique de l'acide chlorique et des chlorates.

1. La formation thermique de l'acide chlorique et des chlorates a déjà été examinée par MM. Favre, Frankland et Thomsen, mais avec des résultats fort discordants.

M. Favre (1) a cherché à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction du chlore gazeux sur la potasse concentrée; d'après lui l'union du chlore et de l'oxygène, pour former l'acide chlorique



absorberait  $-65^{\text{cat}}$ . 2. La décomposition du chlorate de potasse solide en oxygène et chlorure de potasse



Mais le calcul du savant auteur est compliqué et repose sur des données incertaines, telles que l'insolubilité supposée des sels formés dans la solution alcaline.

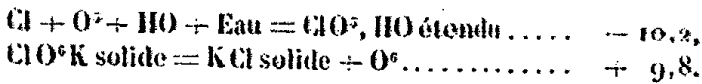
(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3^e série, t. XXIV, p. 316; 1853.

M. Frankland (¹), ayant brûlé diverses matières organiques, d'une part avec l'oxygène libre, et d'autre part avec le chlorate de potasse, a trouvé, dans trois essais, que l'excès de chaleur développée par 98^r,75 de chlorate de potasse s'élevait à 378,326 et 341, en moyenne 348^{cat}; ce qui ferait pour

$$\text{ClO}^3\text{K} = 1328^{\text{r}},6 : + 4^{\text{Cat}},37;$$

valeur sujette aux doutes que comporte une détermination si indirecte.

M. Thomsen enfin (²) a réduit une solution étendue d'acide chlorique par l'acide sulfureux, opération facile à exécuter dans un calorimètre; d'autre part, il a décomposé le chlorate de potasse au moyen de la chaleur produite par la combustion de l'hydrogène, procédé qui ne paraît pas susceptible de la même précision que le premier. Il a déduit de ses essais les nombres suivants :



2. Voici les résultats auxquels je suis arrivé de mon côté.

J'ai pris comme point de départ, suivant la méthode que j'adopte constamment, un *sel cristallisé et défini*; de préférence à une *liqueur titrée*, où à une liqueur renfermant l'acide préparé par précipitation, liqueurs dont le dosage est toujours moins exact.

J'ai employé le chlorate de baryte en très beaux cristaux, qui répondaient à la formule  $\text{ClO}^6\text{Ba} + \text{HO}$ . L'analyse de ce sel a donné :

	$\text{SO}^4\text{Ba}$ .	HO.
Trouvé.....	72,2	5,7
Calculé.....	72,3	5,6

Ce sel, déshydraté, puis chauffé dans un tube, se décompose subitement, avec une incandescence très marquée et une sorte d'explosion, qui projette au loin une poussière blanche de chlorure de baryum; ces effets sont visibles, même en opérant sur quelques grammes du sel sec. On sait que des phénomènes analogues ont été observés sur le chlorate de potasse; mais le chlorate de baryte les offre à un bien plus haut degré. Ils prouvent que sa décomposition est exothermique.

(¹) *Philos. Magaz.*, t. XXXII, p. 184; 1866.

(²) *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 138; 1875.

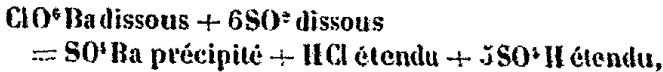


3. J'ai dissous un poids connu de ce sel, soit 2^{gr},500, tantôt dans 400^{cc} d'eau, tantôt dans 900^{cc}, et je l'ai réduit par 100^{cc} d'une solution d'acide sulfureux moyennement concentrée. Le chlorate de baryte se trouve ainsi changé complètement en sulfate de baryte et acide chlorhydrique, ainsi que je l'ai vérifié par divers dosages.

La réduction est d'autant plus prompte que la liqueur est moins étendue, toutes choses égales d'ailleurs. Avec 500^{cc} de liquide et 2^{gr},500 de sel, à 12°,5, elle a duré six à sept minutes; avec 1000^{cc} et le même poids de sel, quatorze à quinze minutes. A 22°, on a trouvé des durées de réaction peu différentes : ce qui prouve que l'écart précédent ne dépend pas de l'inégal échauffement produit par la réaction (6°,5 dans le premier essai, 3°,2 dans le second). L'acide sulfureux doit être en excès notable; en opérant avec un très léger excès seulement, la réaction opérée à 23° a duré près de vingt minutes, au lieu de sept.

Toutes ces durées de réactions peuvent être nettement définies, d'après la marche du thermomètre, comparée avec la vitesse de refroidissement d'un liquide analogue, de même poids, et porté à une température identique, mais dans lequel ne s'exerce aucune réaction chimique.

4. J'ai trouvé, pour la réaction



les quantités de chaleur que voici :

Températures initiales.	Poids du sel.	Chaleur dégagée pour les poids équivalents.
23 ^o	2,500 ClO ^e Ba + HO.....	213,8 ^{Cal}
23	2,5000.....	215,2
22	1,544 ClO ^e Ba (anhydre).....	215,2 (2 essais).
12	2,500 ClO ^e Ba + HO.....	214,3
12	2,500 id.	212,3
Vers 19°, on aurait en moyenne.....		214,3

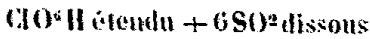
D'autre part, des essais directs ont donné, pour la chaleur dégagée par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le chlorate de baryte, pris dans le même degré de dilution que pendant les expériences précédentes :



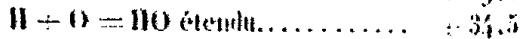
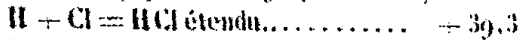
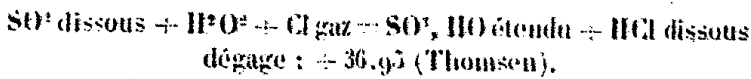
d'où l'on tire, pour l'union de l'acide chlorhydrique étendu avec la baryte :



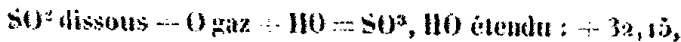
et, pour la réduction de l'acide chlorique libre,



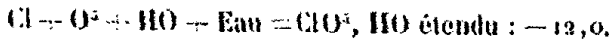
5. Soient, maintenant, les données suivantes :



On conclut de ces nombres :

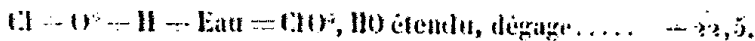


et, par suite,

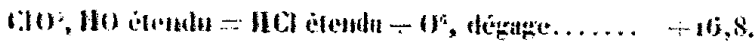


Ce nombre est subordonné aux chaleurs de formation de l'eau, ou de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

6. Il en résulte que la production de l'acide chlorique hydraté étendu, depuis ses éléments,



La métamorphose de l'acide chlorique étendu en acide chlorhydrique étendu et oxygène gazeux :



Cette valeur joue un rôle dans les oxydations.

7. Elle est la même pour les chlorates dissous, transformés en chlorures et oxygène libre, parce que la chaleur dégagée dans la réaction des diverses bases sur les acides chlorhydrique et chlorique est sensiblement la même. J'ai trouvé, en effet, vers 19° :

	HCl étendu.	ClO ^H étendu.
+ KO étendue.....	+ 13,7	+ 13,7
+ NaO étendue.....	+ 13,7	+ 13,7
+ BaO étendue.....	+ 13,85	+ 13,8

8. En se reportant aux chaleurs de dissolution des chlorures et des chlorates, dont j'ai donné ailleurs les valeurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 103 et 104), on obtient la chaleur de décomposition des chlorates en chlorures et oxygène (rapportée à la température ordinaire).



au lieu de +9,8, donné par M. Thomsen : ces valeurs sont fort voisines.

Je trouve encore :



A la température même des réactions, c'est-à-dire vers 500° ou 600°, les quantités de chaleur, pour les sels *solides*, sont à peu près les mêmes, comme on peut l'établir par le calcul.

Par exemple, la chaleur spécifique du chlorate de potasse, pour le poids équivalent  $\text{ClO}^{\circ}\text{K}$ , est égale à 23,8; pour  $\text{KCl} + \text{O}^{\circ}$ , la somme des chaleurs spécifiques s'élève à 23,3. Le terme  $U - V$ , qui exprime la variation de la chaleur de combinaison, est donc égal à

$$+ 0^{\text{cal}},5 (T - t);$$

soit pour un intervalle de zéro à 500° :  $- 0^{\text{cal}},25$  : accroissement insignifiant par rapport à +11,0.

Il résulte de ces nombres qu'une *combustion effectuée au moyen du chlorate de potasse solide* dégage plus de chaleur que la même combustion opérée par le moyen de l'oxygène libre : soit  $+ 1^{\text{cal}},83$  pour chaque équivalent d'oxygène ( $\text{O} = 8$ ) consommé (t. I, p. 204).

### 9. La formation des chlorates depuis les éléments,



Ces quantités ne varient guère avec la température; du moins tant que les métaux sont solides. En effet, la chaleur spécifique du système des éléments,  $\text{Cl} + \text{O}^{\circ} + \text{K}$ , est : 21,3;

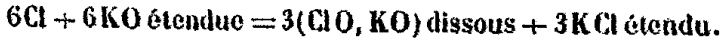
Celle du composé  $\text{ClO}^{\circ}\text{K}$  est : 23,8.

On a donc :  $U - V = - 2^{\text{cal}},5 (T - t)$ ; ou, ce qui est la même chose,  $- 0^{\text{cal}},0025 (T - t)$ , en adoptant la même unité que pour la formation des chlorates.

Un intervalle de 100° ne produit donc qu'un accroissement de + 0^{ca}, 25 dans la chaleur dégagée.

10. *Diverses réactions.* — La réaction du chlore gazeux sur la potasse étendue peut être envisagée comme formant : soit de l'hypochlorite, soit du chlorate, soit de l'oxygène libre.

1° Avec l'hypochlorite



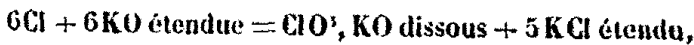
La réaction dégage, d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 335, 337, 338),

$$- 25,4 \times 3 = + 76,2.$$

Avec la soude, on a : + 75,9;

Avec la baryte : + 75,8.

2° Cette réaction peut aussi former du chlorate :

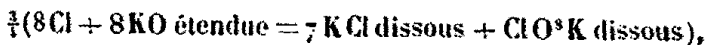


ce qui dégage, avec la potasse : + 94,2;

Avec la soude, + 94,2;

Avec la baryte, + 95,0.

3° La formation du perchlorate de potasse et du chlorure de potassium, rapportée au même poids de chlore que les précédentes, soit

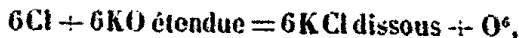


dégage : + 111,0;

Avec la soude : + 111,0;

Avec la baryte : + 111,8.

4° Enfin la même réaction peut développer du chlorure et de l'oxygène libre :



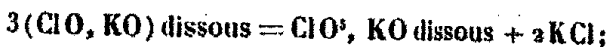
ce qui dégage, avec la potasse : + 111,0;

Avec la soude, + 110,0;

Avec la baryte, + 111,8;

Il résulte de ces nombres que la formation de l'hypochlorite répond au moindre dégagement de chaleur; puis vient le chlorate, et enfin le perchlorate et l'oxygène libre qui dégagent le plus de chaleur, les deux quantités étant d'ailleurs sensiblement les mêmes.

Quand l'hypochlorite se change en chlorate



il y a donc dégagement de chaleur, soit :

+18,0 pour les sels de potasse,

+18,3 pour les sels de soude,

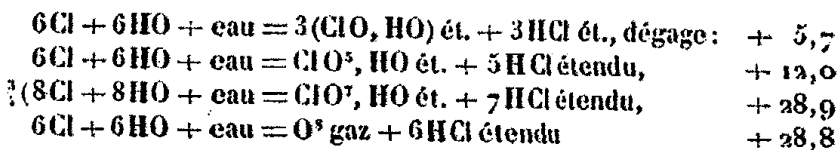
+19,9 pour les sels de baryte.

La seconde métamorphose, celle du chlorate dissous en chlorure, dégage +16,8 pour les trois sels, d'après ce qui a été dit plus haut.

La métamorphose d'un chlorate dissous en perchlorate dégage sensiblement la même quantité de chaleur.

On voit que la stabilité relative dans les dissolutions va en croissant de l'hypochlorite au chlorate, puis au perchlorate et à l'oxygène libre : ce qui est conforme à ce que nous savons en Chimie.

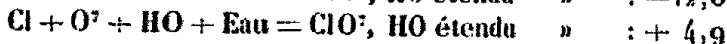
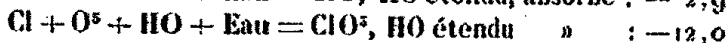
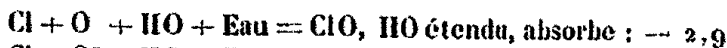
Enfin si nous rapportons les actions à la formation des acides eux-mêmes, ce qui donne en moins la chaleur dégagée par leur union avec les bases, on a :



Les relations thermiques demeurent donc les mêmes.

11. *Degrés successifs d'oxydations.* — Examinons maintenant les chaleurs de formation des divers acides du chlore.

D'après mes expériences :



Il y a donc d'abord une *absorption de chaleur croissante*, à mesure que la proportion d'oxygène unie à un même poids de chlore s'accroît dans le composé : ceci pour les deux premiers composés.

Mais il y a au contraire dégagement de chaleur pour le troisième, soit +16,9 pour  $\text{O}^3$ : formation de l'acide perchlorique.

Les mêmes relations subsistent, si l'on prend l'oxygène comme unité, en faisant varier le chlore. Pour un poids donné d'oxygène, tel que  $\text{O}^3 = 40^{\text{gr}}$ , uni à  $\text{Cl} = 35^{\text{gr}}, 5$  dans l'acide chlorique dissous, il y a une absorption de  $-12,0$ ;

Le même poids d'oxygène étant uni à  $\text{Cl}^3 = 177,5$  dans l'acide hypochloreux dissous donne lieu à une absorption de

$$- 2,9 \times 5 = - 14,5;$$

c'est-à-dire plus considérable.

Mais cet accroissement dans la chaleur absorbée ne s'étend pas jusqu'à l'acide perchlorique, lequel donne lieu, au contraire, à un dégagement de chaleur: soit  $+ 3,5$  pour le même poids d'oxygène.

De telles relations sont d'autant plus remarquables dans les acides du chlore que la formation des combinaisons successives d'un même élément avec l'oxygène dégage en général de la chaleur, comme le montre l'histoire des combinaisons oxygénées du soufre, du sélénium, du phosphore, de l'arsenic, etc.

Cependant on retrouve des anomalies analogues dans l'étude des combinaisons de l'iode et de l'azote avec l'oxygène. En effet, si l'on compare les acides hypoiodieux, iodique et periodique,

$\text{I} + \text{O} + \text{eau} = \text{IO}$ dissous, absorbe, d'après mes essais, une quantité de chaleur notablement supérieure, en valeur absolue, à .....	$- 5,2$
$\text{I} + \text{O}^2 + \text{Eau} = \text{IO}^2$ dissous, dégage.....	$+ 21,5$ (Thomsen.)
	ou..... $+ 22,2$ (Berthelot.)
$\text{I} + \text{O}^7 + \text{Eau} = \text{IO}^7$ dissous, dégage.....	$+ 13,5$ (Thomsen.)

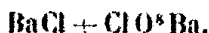
On voit ici que la chaleur dégagée présente un minimum et un maximum, qui ne répondent ni l'un ni l'autre au degré d'oxydation le plus élevé. Les combinaisons de l'azote et de l'oxygène offrent un minimum analogue pour le bioxyde d'azote (t. I, p. 279).

Je rappelle à dessein ces nombres, afin de montrer combien il est difficile de généraliser les relations entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées et les proportions multiples des combinaisons successives de deux éléments.

Si le minimum de la chaleur dégagée, ou le maximum de la chaleur absorbée, répondait dans tous les cas au premier terme formé par l'union successive de deux éléments, et si la chaleur dégagée croissait ensuite régulièrement avec la proportion de l'élément variable; il serait permis de supposer que l'un des éléments, celui que l'on envisage comme constant, a éprouvé une modification isométrique spéciale, précédant la combinaison, et à partir de laquelle les quantités de chaleur devraient être comptées. Mais il paraît difficile d'admettre cette hypothèse dans les séries oxydées de l'azote, de l'iode et même du chlore, séries où le minimum et le maximum

thermiques ne correspondent ni au premier ni au dernier degré d'oxydation.

13. J'aurais désiré pousser la comparaison plus loin, et l'étendre à l'acide chloroux. A cet effet, j'ai cherché d'abord à préparer un sel défini, le chlorite de baryte, qui serait un corps cristallisé, d'après Millon. En suivant exactement les indications de cet auteur, j'ai bien obtenu un sel cristallisé, offrant l'apparence d'écaillés comme il l'annonce, et qui donnait à l'analyse des nombres correspondant sensiblement à la formule  $\text{ClO}^{\text{I}} \text{Ba}$ . Mais un examen approfondi m'a fait reconnaître que ce sel n'était guère autre chose qu'un mélange de chlorure et de perchlorate de baryte à équivalents égaux (avec quelques centièmes de chlorite)



Ce composé offre la même composition centésimale que le chlorite : sa formation dans la réaction de l'acide chloroux sur les alcalis paraît devoir répondre à la décoloration des liqueurs, qui se produit, comme on sait, au bout de quelque temps.

### § 3. — Formation thermique de l'acide perchlorique et de ses sels.

1. La suite de mes recherches sur les oxacides de chlore et des éléments halogènes m'a conduit à étudier la chaleur de formation de l'acide perchlorique : les résultats obtenus, non sans de grandes difficultés, mettent en évidence un certain nombre de faits chimiques nouveaux. Ils montrent en même temps comment la Thermo-chimie éclaireit les différences de stabilité et d'activité qui existent entre l'acide perchlorique pur et le même acide uni à une dose d'eau plus considérable.

2. On sait en effet, par les recherches de M. Roscœ principalement (¹), qu'il existe plusieurs hydrates perchloriques, savoir : l'acide monohydraté proprement dit,  $\text{ClO}^{\text{V}} \text{H}$ ; un hydraté cristallisé,  $\text{ClO}^{\text{V}} \text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$ , et un hydrate  $\text{ClO}^{\text{V}} \text{H}, 4\text{H}_2\text{O}$ , volatil vers 200° et en partie dissociable, dans les conditions mêmes de sa distillation.

J'ai reproduit ces expériences et j'ai même réussi à obtenir le premier acide sous la forme cristallisée. Il suffit de prendre l'acide liquide, lequel contient quelques centièmes d'eau excédante, et de le placer

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 376; 1861.

dans un mélange réfrigérant. L'acide cristallise; on décante l'eau mère. On le laisse se liquéfier, on le fait cristalliser de nouveau, et l'on obtient finalement un acide fusible vers  $+15^{\circ}$ ; point de fusion probablement encore trop peu élevé. J'en ai vérifié la composition par l'analyse. C'est un corps excessivement avide d'eau, et qui répand à l'air d'épaisses fumées.

3. La dissolution de l'acide monohydraté liquide,  $\text{ClO}_3\text{H}$ , dans cent fois son poids d'eau, à  $19^{\circ}$ , dégage :  $+20^{\text{cal}},3$ .

L'expérience est assez délicate, à cause de la promptitude avec laquelle l'acide attire l'humidité pendant sa pesée, et à cause de la violence avec laquelle il réagit sur l'eau, au moment de l'essai calorimétrique.

Le chiffre précédent est énorme; il surpasse la chaleur de dissolution de tous les acides monohydratés communs, étant plus que double, par exemple, de celle de l'acide sulfurique hydraté,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Il est à peu près égal à la chaleur même de dissolution des acides sulfurique anhydre ( $+18,7$ ) et phosphorique anhydre ( $+20,8$ ), les plus considérables qui soient connues jusqu'à présent; mais elles se rapportent à des corps anhydres. Le chiffre  $+20,3$  surpasse également les chaleurs de dissolution des hydracides; bien que ces dernières soient accrues de  $6^{\text{cal}}$  à  $8^{\text{cal}}$ , en raison de l'état gazeux des hydracides.

Cette énorme chaleur d'hydratation de l'acide perchlorique explique l'extrême différence qui existe entre les réactions de cet acide étendu d'eau, condition où il est à peu près aussi stable que l'acide sulfurique étendu, et les réactions de l'acide monohydraté, lequel enflamme le gaz iodhydrique et agit avec une violence explosive sur les corps oxydables. On y reviendra tout à l'heure.

4. L'acide perchlorique monohydraté se décompose spontanément, comme M. Roscoë l'a remarqué. D'abord incolore, il se colore en jaune, puis en rouge et en rouge brun, et il finit par dégager des gaz, qui exposent à l'explosion des récipients: explosion d'autant plus à craindre, que le col des flacons à l'émeri ne tarde pas à être soudé, par suite de la formation des cristaux du second hydrate perchlorique.

L'acide qui a éprouvé une décomposition partielle ne convient pas pour la mesure de la chaleur d'hydratation, laquelle devient de moins en moins considérable, par suite de la formation d'eau qui accompagne cette décomposition. Malgré cette formation d'eau, le



titre acidimétrique de l'acide, rapporté au poids équivalent de l'acide perchlorique, ne baisse pas, et il peut même augmenter un peu en apparence, parce que les acides oxygénés inférieurs du chlore ont un équivalent moindre que celui de l'acide perchlorique. C'est une cause d'erreur qu'il importe de signaler.

5. Une décomposition analogue se produit sous l'influence de la chaleur et ne permet pas de redistiller l'acide perchlorique.

Elle a lieu aussi dans les conditions mêmes de la préparation de l'acide perchlorique, au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique, comme le montre le dégagement incessant de chlore qui accompagne la distillation.

L'acide monohydraté semble ne pouvoir être isolé qu'à la condition d'être entraîné par un gaz : aussi ne l'obtient-on qu'en petite quantité. Ceci tient à ce que la décomposition de l'acide perchlorique dégage de la chaleur. Dans la préparation même de cet acide au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique concentré, la réaction, une fois provoquée par l'action d'une source extérieure de chaleur, continue d'elle-même, cette source étant écartée, et cela avec une violence susceptible parfois de donner lieu à une explosion : ce fait prouve que la réaction est exothermique. En même temps, il se dégage du chlore et de l'oxygène, qui entraînent la vapeur perchlorique et en rendent la condensation difficile.

6. Donnons quelques détails sur les réactions oxydantes exercées par l'acide perchlorique.

En solution étendue, cet acide n'est réduit par aucun corps connu. Ni l'acide sulfureux, ni l'acide sulfhydrique, ni l'acide hydrosulfureux ⁽¹⁾, ni l'acide iodhydrique, ni l'hydrogène libre, ni le zinc en présence des acides, ni l'amalgame de sodium en présence de l'eau pure, acidulée ou alcaline, ni l'électrolyse, n'exercent d'action. L'acide perchlorique et les perchlorates dissous sont aussi stables que les sulfates eux-mêmes.

Les hydrates  $\text{ClO}^{\circ}\text{H} + 4\text{HO}$  (liquide), même  $\text{ClO}^{\circ}\text{H} + 2\text{HO}$  (cristallisé), hydrates dont la chaleur de dissolution s'élève seulement à  $+5^{\text{cal}},3$  pour le premier, à  $+7^{\text{cal}},7$  pour le second ⁽²⁾, ne paraissent

⁽¹⁾ J'ai spécialement vérifié par des pesées précises que cet acide, annoncé récemment comme capable de réduire les perchlorates, n'agit pas, en réalité, en dehors des petites quantités de chlorates que les perchlorates renferment souvent.

⁽²⁾  $+11,7$  environ dans l'état liquide.

sent guère plus actifs que l'acide étendu lui-même, d'après des dosages faits avec le gaz iodhydrique, le gaz sulfureux et l'acide arsénieux.

L'acide perchlorique monohydraté se comporte tout autrement; ce qui s'explique, parce qu'il dégage en plus les  $+20^{\text{cal}},3$  répondant à sa chaleur de dissolution. Mis en présence des corps oxydables, tantôt il demeure presque inactif, à la façon de l'acide azotique en rapport avec le fer passif; tantôt, au contraire, il les attaque subitement et avec une violence explosive. Il enflamme le gaz iodhydrique, l'iodeure de sodium (par suite de la formule préalable du même gaz); il attaque très énergiquement l'acide arsénieux, etc. Avec les corps hydrogénés, la formation de l'eau limite l'action, en transformant une partie de l'acide en hydrate supérieur. L'acide arsénieux n'offre pas cet inconvénient; il produit un oxychlorure, intermédiaire entre ce corps et l'acide arsénique, et que j'ai déjà signalé en parlant des déplacements réciproques de l'oxygène et des corps halogènes ⁽¹⁾. Cependant je n'ai pas pu utiliser cette réaction pour les mesures calorimétriques, même en dissolvant ces produits dans la soude; à cause de la constitution incertaine de l'acide arsénique formé, laquelle offre des différences analogues à celle des divers acides phosphoriques. Il en résulte que la saturation de l'acide arsénique par la soude dégage beaucoup moins de chaleur que celle de l'acide arsénique normal: ce qui trouble tous les calculs.

Je citerai seulement les chiffres suivants, qui montrent la multiplicité des modes simultanés de décomposition de l'acide perchlorique (voir t. I, p. 20 et 22). 1^{er}, 1,75 de cet acide, en présence de l'acide arsénieux en grand excès, se sont répartis de la manière suivante:

- 0^{gr}, 2,46 ont cédé tout leur oxygène (O²) à l'acide arsénieux;
- 0^{gr}, 1,39 se sont détruits en HCl + O² qui s'est fixé sur le même acide,
- 0^{gr}, 1,45 en Cl + O² (fixé sur l'acide arsénieux) + HO;
- 0^{gr}, 6,45 ont été retrouvés inaltérés.

Quelques milligrammes seulement avaient formé de l'acide chlorureux, d'après un dosage spécial.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XV, p. 211.

7. J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'union de l'acide perchlorique avec diverses bases, à 18°.

$\text{ClO}^{\text{s}}\text{H}$ (1 ^{er} = 6 ^{im} ) + NaO (1 ^{er} = 6 ^{im} )	dégage	.....	+ 14,25
»	+ 2 ^e NaO	.....	+ 0,07
$\text{ClO}^{\text{s}}\text{H}$ (1 ^{er} = 6 ^{im} ) + BaO (1 ^{er} = 6 ^{im} )		.....	+ 14,47
»	+ 2 ^e BaO	.....	+ 0,08
$\text{ClO}^{\text{s}}\text{H}$ (1 ^{er} = 6 ^{im} ) + AzH ³ (1 ^{er} = 4 ^{im} )		.....	+ 12,90
»	+ 2 ^e AzH ³	.....	+ 0,00

La potasse dégage la même quantité de chaleur que la soude; mais les solutions de potasse ont été prises deux fois aussi étendues, afin d'éviter la précipitation du perchlorate.

Ajoutons ici la chaleur de dissolution des perchlorates :

$\text{ClO}^{\text{s}}\text{K}$ + eau, absorbe	.....	- 12,1
$\text{ClO}^{\text{s}}\text{Na}$ vers 100°	.....	- 3,5
$\text{ClO}^{\text{s}}\text{Ba}$ vers 100°	.....	- 0,9
$\text{ClO}^{\text{s}}\text{AzH}^{\text{s}}$ , à 20°	.....	- 6,36

8. Examinons maintenant la *chaleur de formation de l'acide perchlorique et des perchlorates depuis leurs éléments*.

Nous avons déterminé la chaleur de formation du perchlorate de potasse, M. Vieille et moi, en mélangeant ce corps dans une proportion exactement équivalente avec une matière combustible, explosive par elle-même et dès lors susceptible de donner lieu à une réaction instantanée, telle que le picrate de potasse et le picrate d'ammoniaque. Cette même matière étant brûlée d'autre part par l'oxygène libre, la différence entre les deux quantités de chaleur mesurées représente l'excès de la chaleur développée par la réaction de l'oxygène libre, sur la chaleur développée par la réaction de l'oxygène combiné; c'est-à-dire la chaleur (absorbée ou dégagée) par la décomposition du perchlorate de potasse en oxygène libre et chlorure de potassium



Cette quantité résulte ainsi de deux données expérimentales seulement; elle est indépendante des chaleurs de combustion du potassium, du carbone, de l'hydrogène, comme de la chaleur de chloruration du potassium.

On a vérifié chaque fois que le poids du chlorure de potassium formé (transformé en chlorure d'argent) était à  $\frac{1}{200}$  près celui qui répondait à la décomposition complète du perchlorate. La combustion du picrate, au contraire, n'a pas été trouvée complète, lors

des essais, faits dans une atmosphère d'azote, un certain déficit ayant été observé sur l'acide carbonique; déficit représenté par le charbon libre et l'oxyde de carbone (1). C'est pourquoi nous avons cru devoir opérer dans une atmosphère d'oxygène, qui complète la combustion, ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage de l'acide carbonique.

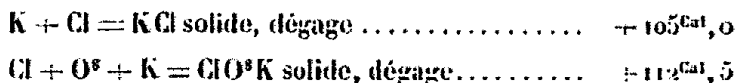
Trois séries d'expériences ont été exécutées : avec le picrate de potasse, avec le picrate d'ammoniaque et avec l'acide picrique. Mais les deux premières séries ont seules donné des résultats satisfaisants, la combustion de l'acide picrique n'ayant jamais été totale, probablement à cause d'une certaine volatilité de ce corps.

Les nombres obtenus avec le picrate de potasse brûlé, d'une part par l'oxygène pur, d'autre part par le perchlorate, diffèrent de  $-8^{\text{cal}},6$ ; les nombres obtenus avec le picrate d'ammoniaque, de  $-6^{\text{cal}},5$ ; résultats aussi concordants qu'on pouvait l'espérer pour des valeurs qui représentent la différence de nombres beaucoup plus grands. Nous adopterons la moyenne :  $-7^{\text{cal}},5$ , comme répondant à la réaction

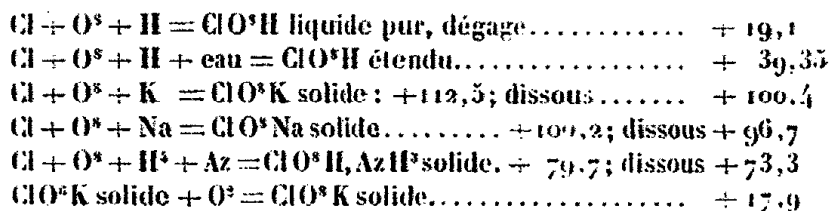


Cette décomposition, exécutée à la température ordinaire, absorberait donc de la chaleur; contrairement à ce qui arrive par la décomposition du chlorate de potasse, qui dégage  $+11^{\text{cal}},0$ .

Depuis les éléments, il est facile de calculer la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en admettant que celle du chlorure de potassium :

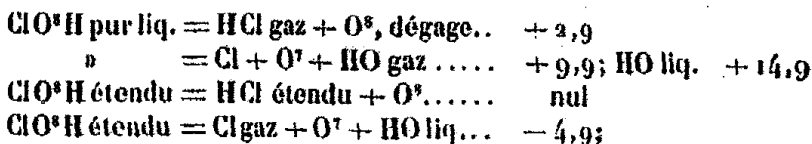


De ce chiffre et des données précédentes, il résulte que :



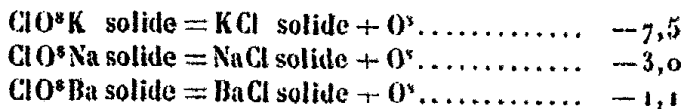
(1) Une fraction correspondante de l'oxygène du perchlorate devient libre, par suite de la décomposition simultanée de ce sel, mais ceci ne change rien au calcul. Rappelons en outre que la combustion du picrate de potasse transforme la potasse en bicarbonate, comme nous l'avons vérifié.

9. On tire de ces chiffres



nombre qui rendent compte de la différence entre la stabilité de l'acide concentré et de l'acide étendu, ainsi que de la facile décomposition de l'acide concentré.

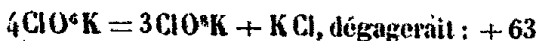
10. Les perchlorates dissous se changent en chlorates avec un phénomène thermique à peu près nul; mais il en est autrement des sels solides. En effet,



Le changement d'un perchlorate solide en chlorure à la température ordinaire absorbe donc de la chaleur, c'est-à-dire qu'il ne saurait devenir explosif; tandis que le contraire arrive pour les chlorates, d'après mes mesures.

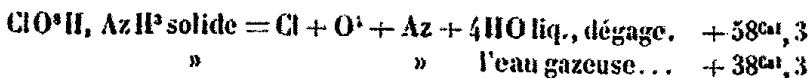
Le signe du phénomène ne paraît pas d'ailleurs devoir changer avec l'élévation de la température, la chaleur spécifique moléculaire du perchlorate de potasse, par exemple (26,3), étant inférieure à la somme de celles du chlorure et de l'oxygène (33,9); c'est-à-dire que vers 400° l'écart serait accru de 3^{cal} environ en valeur absolue.

11. Le changement du chlorate de potasse en perchlorate par la chaleur est dès lors exothermique, comme on aurait pu le prévoir. A la température ordinaire,



Ceci est conforme d'ailleurs à la relation thermique déjà observée entre les hypochlorites et les chlorates; les derniers étant plus stables que les premiers, mais aussi formés avec une moindre absorption de chaleur.

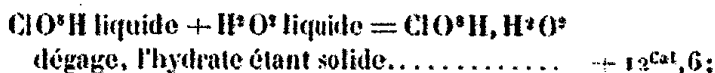
12. Les relations thermiques montrent également que la décomposition du perchlorate d'ammoniaque doit être explosive, car



Avec le sel fondu, on aura en plus la chaleur de fusion.

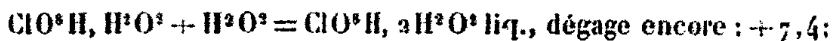
C'est ce que l'expérience vérifie. En effet, le perchlorate d'ammoniaque chauffé fond d'abord; puis le liquide devient incandescent, en prenant la forme sphéroïdale; la perle brillante ainsi produite se décompose avec une extrême rapidité en chlore libre, oxygène et eau, avec production d'une flamme jaunâtre. Le sel ne détone cependant pas, du moins lorsqu'on opère sur une petite quantité. Ces phénomènes rappellent la décomposition de l'azotate d'ammoniaque (*nitrum flammans*), mais avec un peu plus d'intensité.

13. Nous avons remarqué plus haut combien est grande la chaleur de dissolution (+ 20,3) de l'acide perchlorique hydraté,  $\text{ClO}^3\text{H}$ , laquelle est plus que double de celles de tous les autres acides monohydratés et comparable à celles des acides anhydres les plus puissants. La grandeur des chaleurs dégagées se poursuit jusque dans les hydrates secondaires (¹). Celle du deuxième hydrate



+ 8,6, environ, s'il est envisagé comme liquide.

La formation du troisième hydrate



valeur comparable à la chaleur de formation de l'hydrate sulfurique secondaire.

Ces nombres viennent à l'appui de l'opinion qui regarderait les hydrates perchloriques comme le dernier indice du caractère quintibasique, reconnu dans l'acide périodique. Un tel caractère ne se traduirait plus que par la formation des hydrates avec un grand dégagement de chaleur, l'acide perchlorique formant seulement des sels monobasiques. J'ai déjà montré dans une autre série,  $\text{RO}^5\text{H}$ , comment on passe des acides chlorique et azotique, monobasiques, à l'acide phosphorique, tribasique, par l'acide iodique, qui offre certains caractères intermédiaires (¹).

On voit par ces développements comment la Thermochimie rend compte des propriétés caractéristiques des perchlorates et spécia-

(¹) Sur les chaleurs de dilution de l'acide perchlorique, qui présentent des particularités remarquables, voir mes recherches (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXVII, p. 272).

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, p. 213 et 217.

lement de l'opposition singulière qui existe entre les réactions oxydantes si énergiques de l'acide concentré et la grande stabilité de l'acide étendu.

§ 4. — Composés oxygénés du brome.

1. J'ai étudié la formation thermique de l'acide bromique, du bromate de potasse et celle des hypobromites.

2. J'ai opéré sur du bromate de potasse très pur, que j'avais préparé moi-même et analysé. Je l'ai dissous dans l'eau.

$\text{BrO}^3\text{K} + \text{eau}$  (1 p. de sel + 50 p. eau), à 11°, absorbe :  $-9^{\text{cal}}$ , 85.

J'ai réduit cette solution par une solution aqueuse d'acide sulfureux, et j'ai mesuré, d'autre part, la chaleur dégagée par l'union de l'acide bromique étendu avec la potasse; laquelle est sensiblement la même que la chaleur de neutralisation des acides chlorique, bromhydrique et chlorhydrique (+ 13,7), par la même base.

3. Tout calcul fait, j'ai trouvé pour l'acide bromique :

$\text{Br liq.} + \text{O}^2 + \text{HO} + \text{eau} = \text{BrO}^3, \text{HO étendu}$ , absorbe...  $-24,8$

M. Thomsen, en réduisant le même acide par le chlorure stanneux, a trouvé  $-21,8$ . Mais, en substituant, dans le calcul de ses expériences, le nombre + 38,5, qui me semble plus exact (¹), au nombre + 38,0, qu'il a adopté pour la perchloruration du chlore stanneux, on arrive également à  $-24,8$ .

On tire de là

$\text{Br gaz} + \text{O}^2 + \text{HO} + \text{eau} = \text{BrO}^3, \text{HO étendu}$ .....  $-20,8$ ;

nombre presque double de la chaleur absorbée dans la formation de l'acide chlorique ( $-12,0$ ).

4. On a encore, pour l'acide bromique (et les bromates dissous)

$\text{BrO}^3, \text{HO étendu} = \text{HBr étendu} + \text{O}^6$ .....  $+15,5$ ;

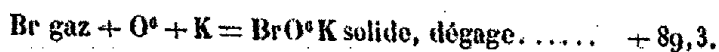
Et pour le bromate de potasse solide

$\text{BrO}^3\text{K solide} = \text{KBr} + \text{O}^6$ .....  $+11,1$ ;

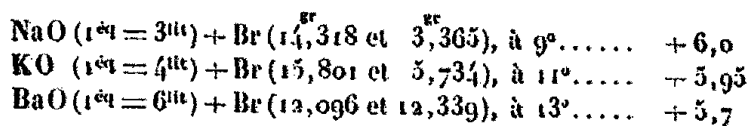
valeurs qui sont sensiblement les mêmes que pour l'acide chlorique dissous (+ 16,8) et pour le chlorate de potasse solide (+ 11,0).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 330.

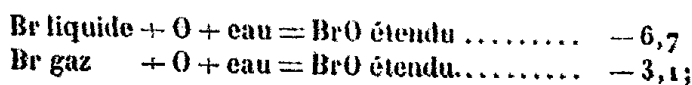
Enfin, depuis les éléments



5. *Acide hypobromeux*. — Les hypobromites se forment aisément par la réaction du brome sur les solutions alcalines. J'ai trouvé, en présence d'un excès d'alcali, le brome étant liquide :



En admettant que l'acide hypobromeux étendu dégage, en s'unissant aux bases, la même quantité de chaleur que l'acide hypochloreux, soit + 9,5, je tire des chiffres précédents :



le dernier nombre est le même sensiblement que celui que j'ai observé pour la formation de l'acide hypochloreux (— 2,9).

Les alcalis dissolvent d'ailleurs une dose de brome plus forte que celle qui répond à la formation de l'acide hypobromeux. Ainsi l'eau de baryte dissout à froid près de 2^et de brome; soit Br^t pour 2BaO. Ces faits s'expliquent par la formation simultanée des tribromures alcalins (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 375, 378), et des hypobromites.

Avant de pousser plus loin ces comparaisons, il convient d'étudier la formation thermique des composés oxygénés de l'iode.

### § 5. — Acide iodique et iodates.

1. Je vais exposer les résultats que j'ai obtenus en faisant agir l'iode sur la potasse, condition dans laquelle on observe les formations de l'acide hypoiodéux et de l'acide iodique; j'examinerai ensuite la réaction de l'acide iodique sur l'eau et les alcalis; enfin je comparerai la formation thermique des sels oxygénés qui dérivent du chlore, du brome et de l'iode, en tâchant d'en déduire quelques données nouvelles pour la mécanique moléculaire.

2. Si l'on dissout l'iode dans la potasse étendue, à la température ordinaire, avec le concours de mon écraseur (t. I, p. 369), deux effets thermiques se succèdent très rapidement. Pendant la première minute, on observe un abaissement de température, qui s'é-

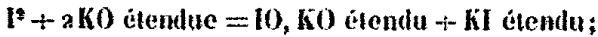


lève jusqu'à  $-0^{\circ},3$ , lorsqu'on dissout, par exemple, 31^{re} d'iode dans 500^{cc} d'une solution renfermant  $\frac{1}{2}$  équivalent de potasse par litre. Ce phénomène initial répond à la dissolution de la plus grande portion de l'iode employé. Des effets de même signe ont lieu également avec des liqueurs deux fois et quatre fois aussi étendues.

Aussitôt ces effets produits, le thermomètre remonte, par suite d'une nouvelle réaction, qui se prolonge pendant quatre à cinq minutes, tandis que la totalité de l'iode entre en dissolution. Toute la réaction peut être effectuée en rapports équivalents (sauf une trace d'iode libre ou de quelque autre composé, qui jaunit un peu la liqueur). A ce moment, la liqueur renferme de l'iodate et de l'iodure de potassium, conformément à la relation connue



3. Le phénomène initial me paraît dû à la formation d'un hypoiodite :



mais ce corps n'a qu'une existence momentanée, et il se change aussitôt en iodate, à la température ordinaire.

4. On sait que la même réaction avec les hypochlorites ne se produit très rapidement que vers  $100^{\circ}$ .

L'hypobromite avec excès d'alcali résiste bien plus longtemps, même à  $100^{\circ}$ , comme je l'ai vérifié.

5. Cette inégale stabilité des trois sels est explicable par la progression inverse des stabilités des chlorate, bromate, iodate, ainsi qu'on le verra tout à l'heure. L'acide hypochloreux libre, au contraire, est le plus stable de tous, car on peut le déplacer à froid par l'acide carbonique, et même par l'acide acétique; tandis que l'un ou l'autre de ces derniers acides, mis en présence des hypobromites, en sépare aussitôt du brome, comme Balard l'avait observé dès l'origine. Ce brome est mêlé probablement de quelque autre composé, ainsi que je l'ai reconnu, d'après la mesure de la chaleur dégagée.

6. Mais revenons à la formation de l'hypoiodite. Quand on ajoute l'iode à la potasse étendue par fractions successives, en deux fois ou en trois fois par exemple, chaque addition donne lieu à la même succession de phénomènes, c'est-à-dire à un abaissement de température, suivi aussitôt d'un réchauffement: ce qui montre que l'effet est bien caractéristique de la réaction elle-même, et indépendant des fractions d'iode et de potasse déjà combinées.

Ces effets singuliers, que le thermomètre seul peut nous révéler, demandent à être précisés par des chiffres :

I + KO (1^{er} = 2^{im}), à 14° :

Premier effet : absorption .....	- 0,58
Deuxième effet : dégagement.....	+ 0,65
Effet total.....	+ 0,07

I + KO (1^{er} = 4^{im}), à 15° :

On ajoute la moitié de l'iode : premier effet.....	- 0,38
"                    "                    deuxième effet.....	+ 0,30
Effet total.....	- 0,08

On ajoute le surplus de l'iode : premier effet.....	- 0,19
"                    "                    deuxième effet ....	+ 0,17
Effet total.....	- 0,02

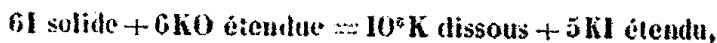
La chaleur totale des deux effets réunis..... - 0,10

I + KO (1^{er} = 8^{im}), à 15° :

Premier effet.....	- 1,27
Deuxième effet.....	+ 1,18
Effet total.....	- 0,09

Observons ici que le premier effet thermique, c'est-à-dire le refroidissement, ne fournit pas une mesure précise de la chaleur absorbée dans la réaction correspondante (formation de l'hypiodite), mais seulement une limite supérieure; attendu que le réchauffement succède trop rapidement.

7. Étant admis que le produit final de la réaction précédente est l'iodate de potasse dissous :



et étant admis encore que la formation de l'iodure de potassium étendu,



on passe de là à l'acide iodique anhydre, à l'acide monohydraté et à l'iodate de potasse solide, à l'aide des données que voici :

*1° Iodate de potasse dissous.*

$\text{IO}^6\text{H} (1^{\text{er}} = 1^{\text{im}}) + \text{KO} (1^{\text{er}} = 1^{\text{im}}) = \text{IO}^6\text{K dissous}, \text{à } 13^{\circ} \dots$	+ 14,30
$\text{IO}^6\text{H} (1^{\text{er}} = 4^{\text{im}}) + \text{KO} (1^{\text{er}} = 4^{\text{im}}) = \text{IO}^6\text{K dissous} \dots \dots \dots$	+ 14,25

Ces nombres surpassent d'une petite quantité la chaleur de neutralisation de l'acide azotique par la potasse; j'ai vérifié cet excès par la méthode des doubles décompositions réciproques, c'est-à-dire en traitant tour à tour l'iodate de potasse dissous par l'acide azotique étendu, et l'azotate de potasse par l'acide iodique, en présence des mêmes quantités d'eau.

2° *Dissolution de l'acide iodique hydraté.*

$\text{IO}^{\circ}\text{H}$  cristallisé (1 partie + 45 parties d'eau), + eau, à 12°. — 2,67

M. Ditte a trouvé — 2,24; M. Thomsen — 2,17, à une température un peu différente.

*Dilution de l'acide iodique.*

$\text{IO}^{\circ}\text{H}$ (1 ^{er} = 1 ^{lit} ) + son volume d'eau, à 13°.....	— 0,30
$\text{IO}^{\circ}\text{H}$ (1 ^{er} = 2 ^{lit} ) .....	— 0,08
$\text{IO}^{\circ}\text{H}$ (1 ^{er} = 4 ^{lit} ) .....	— 0,0

4° *Dissolution de l'acide iodique anhydre.*

J'ai préparé ce corps pur et j'en ai vérifié la composition par l'analyse.

$\text{IO}^{\circ}$  (1 partie + 45 parties d'eau, à 12°) + eau..... — 0,81

M. Ditte a trouvé — 0,95; M. Thomsen — 0,89; à une température un peu différente.

5° *Dissolution de l'acide iodique semihydraté.*

Ce corps est cristallisé, bien défini; j'en ai vérifié la composition

$\text{IO}^{\circ}\text{H}$ ,  $\text{IO}^{\circ}$ , (1 p. + 45 p. d'eau à 12°) + eau..... — 2,86

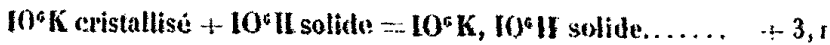
6° Il m'a paru nécessaire de vérifier que les trois dissolutions formées par l'acide anhydre, monohydraté et semi-hydraté, renferment l'acide dans le même état moléculaire. A cet effet, ces dissolutions ont été traitées aussitôt après leur accomplissement par la potasse (1^{er} = 2^{lit}): elles ont dégagé par là la même quantité de chaleur:

Pour $\text{IO}^{\circ}$ .....	— 14,28
Pour $\text{IO}^{\circ}\text{H}$ .....	— 14,31
Pour $\frac{1}{2}(\text{IO}^{\circ}\text{H}, \text{IO}^{\circ})$ .....	— 14,35



ci-dessus, dégage beaucoup moins de chaleur que celle du sulfate (+ 71,1 corps anhydres; + 40,7 corps hydratés) et de l'azotate de potasse (+ 64,2 corps anhydres, + 42,6 corps hydratés). Elle surpasse au contraire notablement celle des sels organiques monobasiques, tels que l'acétate (+ 55,1 corps anhydres; + 21,9 corps hydratés). Mais elle est comparable à celle des sels des acides organiques les plus puissants, tels que l'oxalate de potasse (+ 29,4; voir le Tableau du t. I, p. 192).

Soit encore l'iodate acide :



valeur de l'ordre de celles des sels doubles ordinaires.

On a enfin, depuis les éléments :

I solide + O ⁶ + K = IO ⁶ K solide.....	+ 123,9
Avec I gazeux .....	+ 129,3
IO ⁶ K solide = KI solide + O ⁶ .....	- 44,1
IO ⁶ K dissous = KI dissous + O ⁶ .....	- 43,4

8. La chaleur dégagée par la formation de l'iodate de potasse solide depuis les éléments (+ 129,3) surpasse celle du bromate et du chlorate solides. J'ai trouvé, en effet,

Cl + O ⁶ + K = ClO ⁶ K, dégage.....	+ 94,6
Br gaz + O ⁶ + K = BrO ⁶ K .....	+ 87,6
I gaz + O ⁶ + K = IO ⁶ K .....	+ 129,3

On sait que la stabilité relative des trois sels va croissant, du bromate au chlorate et à l'iodate.

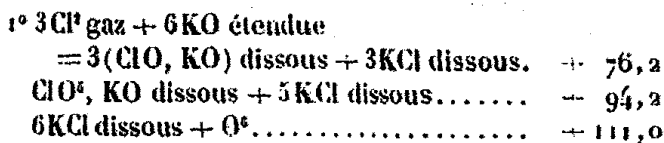
C'est ce qui ressort plus nettement encore de la comparaison des chaleurs mises en jeu, lorsque les trois sels solides se décomposent, avec mise en liberté d'oxygène :

ClO ⁶ K = KCl + O ⁶ , dégage.....	+ 11,0
BrO ⁶ K = KBr + O ⁶ , dégage.....	+ 11,1
IO ⁶ K = KI + O ⁶ , absorbe.....	- 44,1

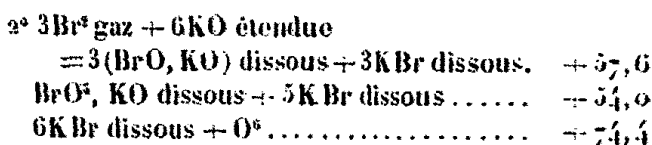
Non seulement la décomposition de l'iodate est plus difficile, à cause de son caractère endothermique ; mais elle est accompagnée de phénomènes de dissociation, l'iodure de potassium sec absorbant l'oxygène libre (*Annales de Physique et de Chimie*, 5^e série, t. XII, p. 313).

Les acides chlorique (- 12,0), bromique (- 24,8) et iodique (+ 22,6) s'écartent davantage les uns des autres et ils offrent des différences qui ne sont pas les mêmes que pour leurs sels.

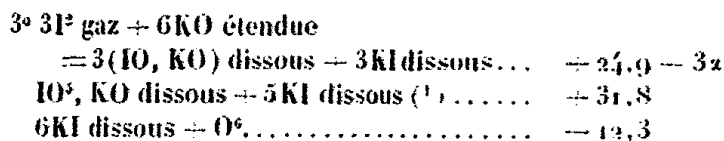
9. Comparons encore les trois réactions principales dont les systèmes formés par un corps halogène et un alcali sont susceptibles.

c  
n

Le dégagement de chaleur et la stabilité vont en croissant de l'hypochlorite au chlorate et à l'oxygène libre.



La formation de l'hypobromite dégage une quantité de chaleur un peu plus grande que le bromate; ce qui explique la stabilité relative du premier composé. Mais la formation du bromure et de l'oxygène demeure toujours la réaction qui dégage le plus de chaleur. On sait d'ailleurs que la potasse concentrée peut donner de l'oxygène, en agissant sur le brome libre.



Ici la formation de l'iodate l'emporte sur toutes les autres. Le dégagement de l'oxygène libre entraînerait même une absorption de chaleur; contrairement à ce qui arrive pour le chlorate et le bromate. Aussi ce dégagement n'a-t-il pas lieu à la température ordinaire; mais il s'effectue seulement avec le concours d'une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement.

On voit que les principales circonstances chimiques de la formation des combinaisons entre l'oxygène et les corps halogènes sont d'accord avec les données thermiques.

---

(1) Calculé d'après les chiffres de la page 118; en admettant qu'ils représentent une valeur maximum pour la formation de l'hypoiodite.

## CHAPITRE XIV.

## OXALATES MÉTALLIQUES.

1. Il existe un certain nombre de composés non azotés, formés d'une manière régulière, c'est-à-dire formés depuis les éléments, en vertu d'une suite de réactions exothermiques, lesquels donnent cependant lieu à des phénomènes explosifs par l'effet d'un échauffement, ou d'un choc susceptible d'en déterminer la décomposition. Ce sont des composés tels que leurs éléments ne sont pas arrivés à l'état le plus stable, je veux dire à l'état où ils ont dégagé la plus grande dose de chaleur possible.

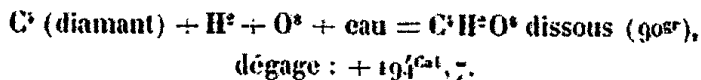
Tels sont, par exemple, les oxalates d'argent et de mercure, corps qui détonent, lorsqu'ils sont brusquement échauffés, ou soumis à un choc violent. Ils se décomposent par là en acide carbonique et métal; par suite d'une véritable *combustion interne*, en vertu de laquelle l'oxygène de l'oxyde métallique se porte sur l'acide oxalique pour le brûler complètement. Mais cette combustion n'est possible que si la chaleur qu'elle dégage l'emporte sur la chaleur d'oxydation du métal, accrue de la chaleur de neutralisation de l'acide. En d'autres termes, pour qu'un oxalate possède de telles propriétés, la réaction



doit être exothermique. Telle est la condition fondamentale qui distingue les oxalates explosifs de ceux qui ne le sont pas.

2. Précisons ces notions, en calculant la chaleur mise en jeu dans la décomposition des principaux oxalates métalliques.

A cet effet, j'ai mesuré d'abord la chaleur de formation de l'acide oxalique dissous depuis ses éléments (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VI, p. 304); soit



On trouve d'ailleurs dans les Tables (t. I, p. 198) la chaleur de formation des oxydes métalliques; cette chaleur doit être doublée pour la rapporter à 2^{es}, poids qui concourt à former les oxalates. Voici les valeurs relatives aux oxydes métalliques usuels.

2 (Zn + O) = 2 ZnO.....	+ 86,4
2 (Pb + O) = 2 PbO.....	+ 53,4
2 (Cu + O) = 2 CuO.....	+ 38,0
2 (Hg + O) = 2 HgO.....	+ 31,0
2 (Ag + O) = 2 AgO.....	+ 7,0

J'ai mesuré en outre, par voie de double décomposition, la chaleur dégagée par l'union des oxydes métalliques avec l'acide oxalique, soit (1) :

C ² H ² O ³ étendu + 2 ZnO précipité....	C ² Zn ² O ³ + H ² O ² ...	+ 25,0
C ² H ² O ³ " + 2 PbO ".....	C ² Pb ² O ³ + H ² O ² ...	+ 25,6
C ² H ² O ³ " + 2 CuO ".....	C ² Cu ² O ³ + H ² O ² ...	+ 18,4
C ² H ² O ³ " + 2 HgO ".....	C ² Hg ² O ³ + H ² O ² ...	+ 14,0
C ² H ² O ³ " + 2 AgO ".....	C ² Ag ² O ³ + H ² O ² ...	+ 25,8

Ces données acquises, il suffit d'ajouter la chaleur de formation de l'acide oxalique, celle de l'oxyde métallique, et celle de leur combinaison réciproque, puis de retrancher la chaleur de formation de l'eau, H²O², soit 69^{cal}; pour obtenir la chaleur de formation de l'oxalate métallique depuis ses éléments

Acide solide.....	C ² + H ² + O ³ = C ² H ² O ³ .....	+ 197,0
Sel de zinc.....	C ² + Zn ² + O ³ = C ² Zn ² O ³ .....	+ 237,1
Sel de plomb.....	C ² + Pb ² + O ³ = C ² Pb ² O ³ .....	+ 204,7
Sel de cuivre.....	C ² + Cu ² + O ³ = C ² Cu ² O ³ .....	+ 182,1
Sel de mercure.....	C ² + Hg ² + O ³ = C ² Hg ² O ³ .....	+ 170,7
Sel d'argent.....	C ² + Ag ² + O ³ = C ² Ag ² O ³ .....	+ 158,5

3. Si l'on remarque que la chaleur de formation de 4^{es} d'acide carbonique, depuis le carbone (diamant) et l'oxygène, soit

$$2 (C + O^2) = 2C^2O^2, \text{ dégage} \dots \dots \dots - 188,0$$

(1) Le calcul est fait ici en admettant que les oxalates précipités sont anhydres ou plutôt que la chaleur dégagée est sensiblement la même pour les sels anhydres et pour les sels précipités : ce qui a été vérifié en fait pour ceux de mercure et d'argent.

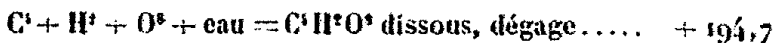


il est facile de calculer la chaleur mise en jeu lorsqu'un oxalate se trouve décomposé en acide carbonique gazeux et métal libre, la réaction étant rapportée à la température ordinaire :

$C^2H^2O^8$ solide $= 2C^2O^3 + H^2$ .....	- 9,0
$C^2Zn^2O^8 = 2C^2O^3 + Zn^2$ solide.....	- 49,1
$C^2Pb^2O^8 = 2C^2O^3 + Pb^2$ solide.....	- 16,7
$C^2Cu^2O^8 = 2C^2O^3 + Cu^2$ solide.....	+ 5,9
$C^2Hg^2O^8 = 2C^2O^3 + Hg^2$ liquide.....	+ 17,3
$C^2Ag^2O^8 = 2C^2O^3 + Ag^2$ solide.....	+ 29,5

6. On voit par là que les oxalates de zinc et de plomb ne peuvent se décomposer avec dégagement de chaleur en acide carbonique et métal. Aussi cette réaction n'a-t-elle pas lieu, du moins sans complication étrangère.

Il semble à première vue que l'acide oxalique est dans le même cas. Mais ceci n'est vrai que si l'on part de l'acide solide. En fait, l'acide prend, en partie du moins, l'état gazeux, au moment où il se décompose; car l'observation prouve qu'une portion se trouve constamment volatilisée dans ces conditions. Mais cette volatilisation de l'acide solide doit absorber environ 8 à 12^{cal}, d'après les analogies. En tenant compte de cette quantité, on voit que l'acide oxalique gazeux est à la limite d'une décomposition exothermique : ce qui en explique l'instabilité. Avec l'acide dissous, la décomposition est même réellement exothermique, car



tandis que :



La différence + 4^{cal},5 représente la chaleur dégagée dans la transformation.

L'oxalate de cuivre est également à la limite, et même au delà, sa décomposition étant exothermique. Enfin celle des oxalates de mercure et d'argent est franchement exothermique.

7. Cependant pour l'oxalate de mercure, la chaleur dégagée est restreinte, à partir d'une certaine température, par la volatilisation du mercure, laquelle absorbe : - 15,4. Mais cette réserve n'existe pas pour l'oxalate d'argent. Aussi ce composé est-il fort explosif. Il détone par le choc ou par l'échauffement (vers 130°), avec beau-

coup de vivacité. Dès 100° et au-dessous, il se décompose d'une façon lente et progressive.

On voit par ces développements comment la Thermochemie rend compte des propriétés explosives de certains oxalates métalliques et de la diversité qui existe entre les conditions de la décomposition de ces sels et celles des autres oxalates.

# **LIVRE TROISIÈME.**

**FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN PARTICULIER.**



---

# LIVRE TROISIÈME.

## FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN PARTICULIER.

---

### CHAPITRE PREMIER.

#### CLASSIFICATION DES EXPLOSIFS.

---

##### § 1. — Définition des explosifs.

1. Tout système de corps capable de développer des gaz permanents, ou des matières qui prennent l'état gazeux dans les conditions de la réaction, telles que l'eau au-dessus de 100°, le mercure au-dessus de 360°, etc., peut constituer un agent explosif. Les corps gazeux eux-mêmes affectent le même caractère, s'ils sont comprimés à l'avance; ou bien si leur volume augmente, par suite de quelque transformation. Il n'est pas indispensable pour cela que la température du système s'élève; bien que cette condition soit remplie en général et qu'elle concoure à augmenter les effets.

2. Cependant cette définition des agents explosifs, exacte au point de vue abstrait, est trop étendue pour la pratique. Celle-ci utilise seulement les systèmes susceptibles d'une transformation rapide et accompagnée par un grand dégagement de chaleur.

3. De plus le système initial doit pouvoir subsister par lui-même, au moins pendant quelque temps; sa transformation subite n'ayant lieu que si elle est provoquée par quelque cause extérieure, telle que mise de feu, choc, friction; ou bien encore, telle que l'intervention d'un agent chimique pris à petite dose, mais agissant : soit en vertu de réactions propres qui se propagent chimiquement (acide sulfurique en présence du chlorate de potasse mélangé avec

des substances organiques); soit parce qu'il produit un choc brusque, déterminant par ses effets mécaniques la production de l'onde explosive (t. I, p. 133) et la détonation générale.

## § 2. — Liste générale des explosifs.

1. Énumérons les corps explosifs qui remplissent ces conditions. Ils appartiennent à huit groupes distincts de matières.

Ce sont :

PREMIER GROUPE. — Les *gaz explosifs*, tels que :

I. L'ozone, l'acide hypochloreux, les oxacides gazeux du chlore, etc., qui détonent sous des influences très légères, par exemple un léger échauffement ou une compression brusque.

II. Divers *gaz formés aussi avec absorption de chaleur*, mais plus stables, gaz qui ne détonent ni sous l'influence d'un échauffement progressif, ni d'une compression modérée. Cependant ils peuvent détoner par suite de l'éclatement du fulminate de mercure. Tels sont l'acétylène, le bioxyde d'azote, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, etc. (t. I, p. 106).

2. DEUXIÈME GROUPE. — Les *mélanges gazeux détonants*, formés par l'association de l'oxygène ou du chlore avec l'hydrogène, les gaz hydrogénés et les gaz ou vapeurs carbonés et hydrocarbonés.

3. TROISIÈME GROUPE. — Les *composés minéraux explosifs, corps définis, liquides ou solides*, susceptibles de détoner par choc, friction ou échauffement, tels que :

I. Le sulfure d'azote, le chlorure d'azote et l'iodure d'azote;

L'azoture de mercure et certains autres azotures métalliques;

Les oxydes fulminants d'or et de mercure, qui sont aussi des dérivés azotés;

II. Les oxacides du chlore liquides et l'acide permanganique concentré;

III. Les sels ammoniacaux solides, formés par les oxacides du chlore, de l'azote, du chrome, du manganèse et analogues.

4. QUATRIÈME GROUPE. — Les *composés organiques explosifs, corps définis, solides ou liquides*, susceptibles de détoner par choc, friction ou échauffement, tels que :

I. Les éthers azotiques proprement dits : éther azotique, nitroglycérine, nitromannite, etc.

II. Les dérivés azotiques des hydrates de carbone : coton, papier, bois, celluloses diverses, dextrines, sucres, etc.

III. Les dérivés nitrés et spécialement les dérivés aromatiques, par exemple le phénol trinitré et ses sels (acide picrique et picrates); l'oxyphénol nitré (acide oxypicrique et oxypicrates). Le formène tétranitré, la chloropicrine (formène chlorotrinitré), le nitrométhane (formène nitré) et ses homologues, ainsi que leurs dérivés, prennent aussi place ici.

IV. Les dérivés diazoïques, soit l'azotate de diazobenzol et les corps congénères, les acides nitroliques et autres dérivés polyazotés des nitréthanes, auxquels paraissent se rattacher les fulminates de mercure, d'argent, etc.

V. Les dérivés des acides minéraux suroxygénés, tels que :

D'une part, les azotites, chlorates, perchlorates, chromates, permanganates des alcalis organiques;

D'autre part, les éthers azoteux, les éthers perchloriques, etc.

VI. Ici nous pourrions ajouter encore les dérivés explosifs de l'eau oxygénée; peroxydes d'éthyle, d'acétyle, etc.

VII. Les dérivés hydrocarbonés des oxydes minéraux facilement réductibles, et spécialement les sels d'oxyde d'argent et d'oxyde de mercure, tels que l'oxalate d'argent, l'oxycyanure de mercure, etc.

VIII. Les dérivés des carbures d'hydrogène et autres corps caractérisés par un excès d'énergie par rapport à leurs éléments, tels que les acétylures métalliques et congénères.

5. CINQUIÈME GROUPE. — *Mélanges de composés explosifs définis avec des corps inertes.* — Chacun des composés précédents, solides ou liquides, peut être mélangé avec des matières inertes, destinées à en atténuer les effets. De tels mélanges constituent la dynamite proprement dite, à base de silice ou d'alumine, le fulmicoton mouillé ou paraffiné, la nitroglycérine méthylée, c'est-à-dire dissoute dans l'alcool méthylique, le fulmicoton et la dynamite au camphre, etc.

6. SIXIÈME GROUPE. — *Mélanges formés par un composé oxydable explosif et un corps oxydant non explosif, destiné à compléter la combustion du premier.* — Tels sont :

I. Le fulmicoton mêlé à l'azotate de potasse, ou à l'azotate d'ammoniaque, le picrate de potasse mêlé au chlorate de potasse, ou à l'azotate de potasse, etc.

II. Tels sont encore les mélanges d'acide azotique monohydraté avec les composés pernitrés, tels que la benzine binitrée, les to-

luènes nitrés, l'acide picrique (phénol trinitré), etc., mélanges pâteux pour la plupart.

III. Les mélanges d'acide hypoazotique et de corps nitrés se rangent encore ici.

7. SEPTIÈME GROUPE. — *Mélanges à base oxydante explosive.* — On peut constituer en sens inverse du précédent :

I. Les mélanges formés par un corps explosif qui renferme un excès d'oxygène (nitroglycérine, nitromannite), et un corps oxydable, tel que la dynamite au charbon.

II. Les mélanges analogues où le corps oxydant et le corps oxydable sont tous deux explosifs, tels que la dynamite gomme, formée par une association de cellulose azotique et de nitroglycérine, etc.

8. HUITIÈME GROUPE. — *Mélanges formés par des corps oxydables et des corps oxydants, solides ou liquides, dont aucun n'est explosif séparément.* — Ce groupe comprend :

I. La poudre noire, formée par l'association du soufre et du charbon avec l'azotate de potasse, et constituant les variétés désignées sous le nom de *poudre à canon, poudre de fusil, poudre de chasse, poudre de mine*, etc.

II. Les poudres diverses, formées par l'association des corps hydrocarbonés : charbon, houille, sciure de bois, celluloses diverses, amidon, sucre, cyanoferrure ; ou bien encore par l'association du soufre ou des métaux, avec les azotates de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de plomb, etc.

III. Les mélanges liquides ou pâteux, formés par l'association de l'acide azotique monohydraté liquide, soit avec un liquide combustible, soit avec une matière solide, sur lesquels il n'exerce pas de réaction instantanée.

IV. On peut ranger ici les mélanges de l'acide hypoazotique (peroxyde d'azote) liquide avec diverses substances oxydables, telles que le sulfure de carbone ou l'essence de pétrole.

V. Les poudres formées par l'association des corps combustibles avec les chlorates ou les perchlorates.

VI. Les poudres formées par l'association des corps combustibles avec divers corps comburants, tels que : bichromate de potasse, acide chromique, oxydes de cuivre, de plomb, d'antimoine, de bismuth, etc.

VII. On pourrait assimiler aux mélanges de ce groupe les mélanges formés par l'association d'un sulfure, d'un phosphure métal-



lique, ou d'un composé binaire analogue, avec un autre métal apte à déplacer le premier sous forme gazeuse (le mercure, par exemple), avec dégagement de chaleur.

### § 3. -- Division du troisième Livre.

La variété des mélanges explosifs ainsi créés par la pratique, en vue des applications, est indéfinie. Cependant le nombre des composés usuels est limité, et nous allons signaler les principaux que nous nous proposons d'examiner en particulier.

Mais auparavant nous présenterons dans le Chapitre II les données générales qu'il est nécessaire ou utile de connaître, pour définir la fabrication et l'emploi d'un explosif déterminé;

Le Chapitre III comprend l'étude des gaz explosifs, mélanges gazeux détonants et substances congénères (1^{er} et 2^e groupes);

Le Chapitre IV est consacré aux composés explosifs non carbonés (3^e groupe);

Dans le Chapitre V, nous traiterons des éthers azotiques proprement dits (4^e groupe);

La suite des matières de ce groupe est étudiée dans les quatre Chapitres suivants, qui comprennent également les mélanges constitutifs du 5^e, du 6^e et du 7^e groupe.

Les dynamites seront examinées dans le Chapitre VI;

Le fulmicoton et ses congénères, dans le Chapitre VII;

Les picrates, dans le Chapitre VIII;

Les composés diazoïques, dans le Chapitre IX;

Enfin le 8^e groupe sera examiné, savoir :

Les poudres à base d'azotates, dans le Chapitre X;

Les poudres à base de chlorates dans le Chapitre XI;

Et nous terminerons par quelques considérations générales.

## CHAPITRE II.

### DONNÉES GÉNÉRALES RELATIVES A L'EMPLOI D'UN EXPLOSIF DÉTERMINÉ.

#### § 1. — Données théoriques.

1. Les corps explosifs ne peuvent être employés avec profit et sécurité que si on les caractérise par un certain nombre de données, tant théoriques que pratiques, que nous allons énumérer.

2. Soient d'abord les données théoriques. Elles ont été exposées en principe dans le Livre I^{er}; mais il paraît être utile de les résumer ici, à un point de vue plus spécial. Ces données se rattachent à sept ordres de mesures, savoir :

- (1) L'équation chimique de la transformation;
- (2) Les chaleurs de formation des composants et des produits;
- (3) Leurs chaleurs spécifiques;
- (4) Leurs densités;
- (5) Les pressions développées;
- (6) Le travail initial qui détermine la réaction (température d'inflammation, nature du choc, etc.);
- (7) La loi qui détermine la vitesse de la transformation, en fonction de la température et de la pression;
- (8) Le travail total qu'une matière explosive peut effectuer (énergie potentielle).

Chacun de ces ordres de mesures embrasse lui-même plusieurs déterminations distinctes.

3. (1) L'équation chimique de la transformation explosive comprend :
- 1° La connaissance des *corps primitifs* et celle des *produits*, comme nature et comme poids relatifs (t. I, p. 15 et 19).
  - 2° La connaissance du *volume des gaz permanents*, réduits à 0° et 0^m,760, que développe la transformation (t. I, p. 37). Ce volume peut être, soit calculé *a priori*, soit mesuré directement, et comme élément essentiel de l'analyse chimique.

3° La connaissance du *volume gazeux* (réduit par le calcul à 0° et 0^m,760) des produits actuellement liquides ou solides, mais susceptibles d'acquies l'état gazeux à la température de l'explosion. Il y a souvent lieu sous ce rapport à une discussion.

4° La connaissance de l'état de dissociation des produits, au moment de l'explosion et pendant la période du refroidissement (t. I, p. 23).

En fait, cette donnée n'est connue jusqu'à présent avec précision pour presque aucun corps composé et notre ignorance à cet égard est l'une des principales causes des divergences observées entre les résultats de la pratique et les données du calcul théorique.

5° La connaissance du *poids de l'oxygène actuellement employé* dans la réaction explosive.

6° La connaissance du *poids de l'oxygène nécessaire* pour une combustion totale se déduit de la précédente.

4. (2) LES CHALEURS DE FORMATION DES COMPOSANTS ET DES PRODUITS comprennent :

1° La connaissance des *chaleurs de formation* de ces divers corps, depuis leurs éléments, quantités données par les Tables thermochimiques (t. I, p. 190 et suivantes).

2° Leur *chaleur de combustion totale par l'oxygène libre*, ou par les *composés oxydants* (azotates, chlorates, oxydes, etc.), laquelle s'en conclut.

3° La connaissance de la *chaleur de vaporisation des corps*, actuellement *liquides* ou *solides*, mais susceptibles de prendre l'état gazeux dans les conditions de l'explosion (t. I, p. 215).

4° La *chaleur dégagée par la transformation explosive* se conclut aussi des données précédentes, supposées connues. Au contraire, elle peut être mesurée directement et employée dans le calcul inverse de ces mêmes données.

5. (3) LES CHALEURS SPÉCIFIQUES des composants et des produits sont, en général, connues par les Tables, pour la température ordinaire (t. I, p. 216 à 219). Pour les hautes températures, telles que celles développées pendant l'explosion, nos connaissances à cet égard sont fort imparfaites.

On déduit de la chaleur spécifique moyenne des produits la *température développée pendant l'explosion*. Le calcul se fait d'après la connaissance des quantités de chaleur (t. I, p. 27 et p. 45); mais la certitude du résultat en est subordonnée à la connaissance de la dissociation et à celle des chaleurs spécifiques (voir t. I, p. 42).

Les procédés de mesure directe des températures seraient préférables; mais ils n'ont pas pu être tentés avec quelque probabilité jusqu'à présent, si ce n'est dans un seul cas, celui de la poudre noire.

6. (4) LES DENSITÉS DES COMPOSANTS ET DES PRODUITS peuvent être mesurées à la température ordinaire (t. I, p. 220).

1° On en tire les *volumes moléculaires*.

Il conviendrait d'y joindre la connaissance des coefficients de dilatation des divers corps solides, liquides ou gazeux, afin d'en déduire le volume exact des produits à la température de l'explosion. Ce sont là des données malheureusement mal connues, et l'on se contente d'ordinaire des densités prises à froid, pour les solides et les liquides, et des densités calculées d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, pour les gaz.

2° Ces données sont nécessaires pour calculer *a priori*, d'après les mêmes lois, la *pression théorique* que l'explosif développerait en détonant dans son propre volume (t. I, p. 55 et 62).

3° Elles seraient également utiles pour calculer la *pression théorique, sous toute densité de chargement* (t. I, p. 62, 65); c'est-à-dire le volume réel occupé par les gaz au moment de l'explosion. Mais il faudrait pour cela que l'on connût exactement la densité réelle des produits solides, liquides et gazeux, à cette température.

7. (5) LES PRESSIONS développées doivent être mesurées directement (t. I, p. 46) :

1° Sous diverses densités de chargement;

2° On en déduit une *courbe* qui permet d'évaluer, d'après les expériences mêmes, la pression réelle développée sous une densité égale à l'unité, c'est-à-dire la *pression spécifique* (t. I, p. 61), ainsi que :

3° La *pression maximum* développée par l'explosif. C'est celle du corps détonant dans son propre volume (t. I, p. 61).

Si l'on admet qu'il y a proportionnalité entre les pressions et les fortes densités de chargement (t. I, p. 59), la pression spécifique, c'est-à-dire la pression développée sous une densité égale à l'unité, caractérisera la force de l'explosif.

Les mesures effectives ainsi obtenues pour les *pressions réelles* devront être comparées avec les *pressions théoriques* calculées, comme il vient d'être dit, à l'aide des lois de Mariotte et de Gay-Lussac (t. I, p. 53). Dans ce calcul, il convient de tenir compte du volume occupé par les produits solides ou liquides (t. I, p. 55).

4° Une donnée plus certaine, facile à calculer *a priori* et à vérifier expérimentalement, est la *pression permanente* exercée par les

gaz de l'explosion, ramenés à 0° dans une capacité déterminée et suffisamment résistante (t. I, p. 64). Elle est souvent limitée par la liquéfaction des produits, tels que l'acide carbonique.

5° On peut donner également comme terme de comparaison, sinon absolu du moins relatif, le *produit caractéristique*, c'est-à-dire le produit de la chaleur dégagée multiplié par le volume réduit des gaz et divisé par la chaleur spécifique des corps formés (t. I, p. 64). Ce produit, en théorie, donne sensiblement les mêmes rapports entre les diverses matières explosives que la pression théorique.

8. (6) LE TRAVAIL INITIAL qui détermine la réaction paraît se résumer dans la connaissance des données suivantes :

1° La *température de réaction commençante*, température qu'il est nécessaire de mesurer directement ;

2° Le plus petit choc qui détermine la décomposition, ainsi que les effets dus au choc, ou à la mise de feu, s'en déduiraient sans doute dans une théorie complète.

A défaut de cette donnée théorique, on mesure la hauteur minimum de chute d'un poids donné, qui soit nécessaire pour faire détoner la matière placée dans des conditions définies.

Plus généralement, mais d'une façon plus vague, on cherche si elle détone par le choc de fer sur fer, bronze sur bronze, pierre sur pierre, bois sur bois, fer sur bronze, sur pierre, sur bois, bronze sur pierre, sur bois, pierre sur bois ; ou bien encore par frottements exercés dans diverses conditions, etc.

9. (7) LA LOI DES VITESSES de décomposition, dans les cas d'inflammation simple, et la vitesse de propagation de l'onde explosive dans les autres cas (t. I, p. 133), présentent une importance capitale. Mais cette loi n'est pas connue la plupart du temps.

10. (8) LE TRAVAIL TOTAL exercé par une matière explosive, dans des conditions données, répond à la différence entre la chaleur dégagée par la transformation chimique effectuée sans travail extérieur et la chaleur réellement dégagée dans les conditions de l'expérience : différence qui pourrait être mesurée à la rigueur par expérience.

En principe, le travail maximum serait mesuré par la chaleur même dégagée (énergie potentielle). Mais on doit envisager seulement le travail que peuvent fournir les gaz développés par l'explosion, dans le cas d'une détente indéfinie. La théorie de ces effets n'a été abordée que pour la poudre de guerre (t. I, p. 35).

11. Dans la pratique, on y supplée par des notions empiriques, tirées de l'étude des effets de chaque explosif sur diverses espèces de récipients et de matériaux. Ces effets sont d'ailleurs complexes : car ils résultent à la fois du travail total, de la pression exercée, de la loi des vitesses et de la nature des matériaux.

Sans entrer à cet égard dans des détails circonstanciés, je citerai comme exemple l'essai de la force d'une matière explosive, d'après la grandeur de la capacité produite par son explosion au sein d'un bloc de plomb (procédé d'Abel). On prend, par exemple, un bloc de plomb, ayant 250^{mm} de côté sur 280^{mm} de hauteur et pesant 175^{kg} ; on perce suivant l'axe un canal cylindrique, d'un diamètre comparable à celui d'une barre de mineur (28^{mm},5) et profond de 178^{mm}. On dépose au fond un poids déterminé : soit 10^{gr}, 20^{gr}, ou 30^{gr} de la matière explosive, disposée au besoin sous une couche ou enveloppe imperméable. On y place un détonateur, à l'extrémité d'une mèche de longueur convenable, et l'on achève de remplir le trou avec de l'eau, qui joue le rôle de bourrage. On détermine l'explosion ; puis on mesure la capacité de la chambre en forme de poire qui s'est produite. Les rapports entre les accroissements de capacités, produits sous l'influence de poids égaux des divers explosifs, peuvent être pris comme mesures comparatives de leur puissance. Quand la matière est trop vive, il se produit un système de déchirures, dirigées à peu près suivant une ligne diagonale, dans une section verticale quelconque passant par l'axe du bloc ; lesquelles tendent à détacher dans la masse totale une sorte de tronc de cône. Mais on évite cet accident, en diminuant le poids de la matière.

On a constaté que les rapports des accroissements de capacité, obtenus avec des poids variables de diverses matières, demeurent les mêmes ; le poids étant d'ailleurs supposé très petit, relativement à celui du bloc. Voici quelques-uns de ces rapports, qui expriment l'accroissement de capacité produit par 1^{er} d'explosif, d'après les expériences de la Commission des substances explosives :

Nitromannite.....	43 ^{cc}
Nitroglycérine.....	35
Dynamite à 75 pour 100.....	29
Fulmicoton sec.....	34
Fulmicoton (0 ^{gr} ,40) + azotate d'ammoniac (0 ^{gr} ,60).....	32
Fulmicoton (0 ^{gr} ,50) + azotate de potasse (0 ^{gr} ,50).....	21

Fulminate de mercure.....	13,5
Le même, en éliminant le poids du mercure par le calcul.....	45
Panclastites : 1 ^{vol} sulfure de carbone + 1 ^{vol} acide hypoazotique.....	25
2 ^{vol} CS ² + 1 ^{vol} AzO ³ .....	18
3 ^{vol} CS ² + 5 ^{vol} AzO ³ (oxydation complète).....	28
1 ^{vol} essence de pétrole ⁽¹⁾ + 1 ^{vol} AzO ³ .....	28
2 ^{vol} essence de pétrole ⁽¹⁾ + 1 ^{vol} AzO ³ .....	18
1 ^{vol} nitrotoluène + 1 ^{vol} AzO ³ .....	29

Ce procédé fournit des données comparatives très intéressantes. Mais il ne s'applique pas aux poudres lentes (t. I, p. 12), telles que la poudre noire; le bourrage étant alors chassé avant que la chambre se soit agrandie.

Dans le cas des poudres rapides, les rapports ne sont pas les mêmes que ceux qui résultent de la comparaison tirée des quantités de chaleur et des volumes gazeux. Ainsi ces deux quantités sont à peu près les mêmes pour la nitroglycérine et la nitromannite; tandis que les capacités sont supérieures d'un quart pour cette dernière: sans doute parce que son explosion s'opère dans un temps plus court.

La classification de la force relative des explosifs, d'après leurs effets, change beaucoup suivant que l'on opère avec ou sans bourrage. En général, les études de ce genre ne sont pleinement valables que pour les travaux, effets et matériaux comparables à ceux qui ont fait l'objet des expériences préliminaires.

11. Tel est l'ensemble des données scientifiques que nous devons chercher à acquérir pour pouvoir prétendre à la théorie complète d'une matière explosive déterminée.

En fait et dans la pratique, ces données sont moins nombreuses que ne l'indiqueraient les développements précédents. Elles se réduisent, en effet, dans l'état de nos connaissances, aux suivantes :

- 1° Équation chimique de la transformation;
- 2° Chaleur dégagée par cette transformation;
- 3° Volume (réduit à 0° et 0^m,760) des gaz et des corps gazéifiables dans les conditions de la transformation;
- 4° Pressions développées.

---

(¹) Renfermant  $\frac{1}{2}$  de son volume de sulfure de carbone.

5^e Indications empiriques plus ou moins grossières relatives au travail effectué.

Ces cinq ordres de données règlent notre connaissance de la force des matières explosives.

Observons ici que les trois premières mesures se déduisent de la seule équation chimique du phénomène, et des Tables thermo-chimiques; la quatrième et la cinquième se calculeraient à l'aide des précédentes, si les lois de la Thermodynamique des gaz et celles de la résistance des matériaux étaient suffisamment connues.

## § 2. — Questions pratiques relatives à l'Emploi de matières explosives.

1. Dans la pratique, une matière explosive doit satisfaire à un certain nombre de conditions, que nous allons résumer. Ces conditions concernent l'emploi, la fabrication, la conservation et la stabilité de la matière explosive. Commençons par l'emploi.

2. La matière explosive, mise *sous un petit volume* et sous un poids modéré, doit développer un *volume de gaz considérable*, et une *grande quantité de chaleur* : circonstances qui excluent les gaz explosifs et les mélanges gazeux détonants; au moins dans la plupart des applications.

3. La *transformation chimique* que la matière subit doit être *produite dans un temps très court*; afin que la chaleur ne se dissipe pas à mesure, ce qui réduirait extrêmement la pression.

Observons en outre que l'effort d'une pression brusque produit de tout autres effets de rupture, sur une matière donnée, que si la même pression est lentement exercée.

Dans les travaux de mine, ou dans les armes, une réaction lente exposerait en outre à ce que les gaz s'échappassent peu à peu, à travers les interstices de la terre, ou du chargement.

4. La *mesure empirique de la force* d'une matière explosive sera effectuée à l'aide d'un système d'épreuves aussi rapprochées que possible des conditions de son emploi pratique (t. I, p. 7).

A défaut de cet emploi, qui se prête mal à des comparaisons précises, on réalise des essais sur une petite échelle, tels que :

L'usage du mortier éprouvette, ou du pendule balistique, pour les poudres destinées à projeter des projectiles dans les armes;

L'usage de bombes de diverses épaisseurs, sur lesquelles sont étudiés la charge de rupture (t. I, p. 96) et le mode de fragmentation;



La rupture des pierres de taille, des rails, des fers en T, des poutres de fer, des masses de fer, fonte ou fer forgé, ou des poutrelles de divers bois et de différents équarrissages, par des charges posées à leur surface;

La courbure imprimée à des plaques de tôle épaisse, dans des conditions comparatives;

L'écrasement d'un petit bloc de plomb par une charge posée à sa surface, avec ou sans bourrage;

L'écrasement d'un crusher de cuivre (t. I, p. 48);

La forme et la grandeur des chambres produites au sein d'une masse d'argile, ou bien au sein d'une masse de plomb par l'explosion d'une charge intérieure (*voir* plus haut, p. 138), etc., etc.

Nous renverrons aux Traités et Mémoires techniques pour la description de ces diverses épreuves, dont la théorie exacte serait presque impossible à donner aujourd'hui.

5. La *matière explosive* doit pouvoir être *maniée et transportée* par voiture et par chemin de fer, avec une sécurité au moins relative, et elle ne doit pas être trop sensible à la friction ou aux chocs. C'est là ce qui a à peu près exclu de la pratique la nitroglycérine pure et les poudres chloratées.

La même circonstance restreint à la guerre l'emploi de la dynamite et celui de la poudre-coton pure, parce que ces substances détonent sous le choc de la balle.

6. La matière doit détoner *seulement dans des conditions exactement connues*, susceptibles d'être produites ou évitées à volonté : telles que :

Mise de feu spéciale, usage de capsules et d'amorces déterminées;

Emploi de l'électricité pour rougir un fil, ou pour produire une étincelle;

Choc de deux pièces métalliques disposées à l'avance;

Réaction chimique définie, par exemple celle de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse mêlé avec un corps combustible; etc.

Les conditions, dans lesquelles la matière explosive est amenée à détoner, doivent être réalisables sans trop de difficultés : c'est ainsi que la détonation du coton-poudre paraffiné devient presque impossible au-dessus d'une certaine dose de paraffine. De même, un mélange d'essence de pétrole et d'acide hypoazotique, à volumes égaux, ne détone pas sous l'influence d'une capsule ordinaire au fulminate; tandis qu'il acquiert cette propriété par l'addition d'un dixième de sulfure de carbone, etc.

7. L'explosion doit produire des *effets prévus à l'avance*, au moins dans une certaine limite, comme *direction*, comme *caractères généraux* et comme *intensité*.

C'est ainsi qu'une réaction trop brusque, opérée dans une arme de guerre, en détermine la rupture avant que le projectile ait eu le temps de se déplacer. Toute matière capable de produire de tels effets sera donc exclue : c'est ce qui empêche l'emploi de la nitroglycérine pure ou du picrate de potasse, dans les armes.

Un obus doit être cassé en gros morceaux et non pulvérisé par l'explosion de la substance intérieure : ce qui s'oppose à l'emploi du fulminate de mercure pur.

La réaction de la poudre dans une arme doit être assez progressive pour que le projectile acquière une vitesse initiale déterminée.

8. A un point de vue plus particulier, la matière explosive *ne doit pas détériorer les armes* : soit par réaction chimique (sulfuration, oxydation, etc.) ; soit par encrassage (cendres et matières fixes, emplombage, etc.) ; soit par usure mécanique.

9. Dans les travaux souterrains, la matière explosive *ne doit pas produire de gaz délétères*, susceptibles d'asphyxier les ouvriers (oxyde de carbone, hydrogène sulfuré, vapeurs nitreuses, vapeurs cyanhydriques, etc.).

En général, elle ne doit pas produire *trop de fumée* à la guerre.

10. Au contraire, *dans certaines opérations militaires*, il peut être *utile de produire beaucoup de fumée* : pour masquer un mouvement ou des ouvrages, par exemple.

Il peut être aussi *utile de produire des gaz délétères*, pour rendre impraticable pendant quelque temps une galerie de mine, etc.

11. Les *effets pyrotechniques*, signaux, éclairage, feux de joie, etc., représentent un tout autre ordre de conditions spéciales à remplir, mais sur lesquelles je ne m'étendrai pas autrement, ce sujet étant étranger au présent ouvrage.

12. La *nécessité de diviser les matières explosives*, ou de les *façonner sous une forme déterminée* entre parfois en compte.

Ainsi la dynamite et les poudres proprement dites sont plus faciles que la poudre-coton à partager en petites masses pulvérolentes, destinées à être introduites dans une cavité quelconque, dont elles remplissent les anfractuosités, telle qu'un trou de mine.

Par contre, la poudre-coton comprimée peut être divisée aisément.

ment, et *travaillée avec des outils*, de façon à lui donner une forme propre, indépendante de toute enveloppe; particulièrement l'on a soin de l'imprégner à l'avance de paraffine, matière qui offre en outre l'avantage de diminuer la sensibilité explosive de la poudre-coton.

13. Dans divers cas, on comprime et on agglomère les matières explosives sous la presse hydraulique, pour en augmenter la densité et pour modifier la loi de propagation de l'inflammation. La poudre noire et le fulmicoton se prêtent bien à cette opération, qu'il serait périlleux de tenter avec le fulminate ou les poudres chloratées.

14. Citons encore l'emploi des matières fulminantes sous forme de capsules, d'amorces ordinaires, ou de fortes amorces, dites *détonateurs*, destinées à provoquer l'explosion d'une masse considérable d'une autre substance (t. I, p. 92).

On les met alors en œuvre par petites quantités, en se tenant en garde contre les dangers que présente leur préparation et leur manipulation; dangers qui ne seraient pas acceptés dans l'industrie pour une matière fabriquée ou employée en grandes masses.

Nous nous bornerons aux indications qui viennent d'être énumérées et qui répondent aux principaux usages des matières explosives dans la guerre et dans l'industrie. Quant aux effets eux-mêmes que l'on se propose d'atteindre, on conçoit que la diversité de ces effets spéciaux recherchés dans les matières explosives soit illimitée; nous avons signalé les principaux dans le Tome I^{er} (p. 7 à 9).

### § 3. — Questions pratiques relatives à la Fabrication.

1. La fabrication d'une matière explosive doit pouvoir être faite dans des conditions de *prix de revient*, appropriées avec leurs usages industriels : un même effet dans les mines et dans l'industrie en général devant être produit au plus bas prix possible. Dans les usages militaires cette condition intervient aussi, mais à un moindre degré : la facilité et la sécurité relative d'emploi dominant tout.

2. La fabrication doit pouvoir être installée régulièrement et sans danger, ou avec le moindre danger possible, tant pour les opérateurs que pour le voisinage.

3. Les incommodités résultant pour les uns et les autres, soit des

vapeurs nuisibles, soit du bruit et des dégâts, résultant d'explosions accidentelles, doivent entrer aussi en ligne de compte.

Mais je ne m'étendrai pas davantage sur cet ordre de questions.

#### § 4. — Questions pratiques relatives à la Conservation.

1. Les matières explosives doivent pouvoir être conservées sans aucune décomposition spontanée, dans les conditions atmosphériques ordinaires, sous les divers climats, dans des circonstances de température et de lumière modérée, d'état hygrométrique moyen, etc.

2. La lumière vive est particulièrement à redouter pour les composés azotiques, dont elle détermine souvent l'altération chimique.

3. Les variations étendues de température exercent aussi une influence importante : particulièrement si elles déterminent la congélation de certains ingrédients, tels que la nitroglycérine dans les dynamites; ou si elles augmentent la fluidité de certains corps, telle que cette même nitroglycérine, et par suite leur tendance à l'exsudation. La séparation entre la nitroglycérine et son absorbant peut ainsi avoir lieu par le fait de variations répétées de la température, voire même de congélations et de dégels répétées.

Sous l'influence d'une température un peu élevée, mais susceptible de se présenter dans la pratique, surtout dans les pays chauds, certains composés peuvent s'évaporer lentement et modifier la composition primitive des mélanges. C'est ce qui arriverait, par exemple, à de la dynamite ordinaire chauffée très longtemps au bain-marie; la nitroglycérine s'évaporant peu à peu, et la matière perdant par suite une partie de sa puissance.

L'élévation de la température pourrait aussi déterminer la vaporisation rapide de certains composants et, par suite, leur élimination; par exemple, dans le cas des mélanges renfermant de l'acide hypoazotique, qui bout à 26°.

4. La conservation doit demeurer satisfaisante, même dans les conditions hygrométriques très diverses de l'atmosphère ambiante.

C'est cette condition qui a fait exclure les corps déliquescents, tels que l'azotate de soude, dans la fabrication de la poudre de guerre. Ce sel est également à éviter dans la fabrication de la dynamite; attendu que la formation accidentelle d'une solution con-

centrée d'azotate, de soude, due à la déliquescence du sel solide, détermine la séparation de la nitroglycérine en nature et transforme une matière maniable en un mélange non homogène et très dangereux.

L'azotate de diazobenzol se décompose complètement sous l'influence de l'humidité.

5. Les sels dont est imprégnée l'*atmosphère marine* constituent une cause spéciale d'altération, dont il faut tenir compte, surtout pour les explosifs destinés à être employés sur les navires ou même transportés par eux; l'air fluissant par pénétrer dans le récipient le mieux clos, par suite des variations de température et de pression.

6. A ce même point de vue, il est utile de savoir si une matière explosive résiste à l'*action massive de l'eau liquide*, qui peut mouiller les matières explosives par accident, sur mer en particulier. On sait que l'eau détruit la poudre de guerre, en dissolvant le salpêtre; elle déplace peu à peu, par une sorte de liquation, la nitroglycérine dans la dynamite siliceuse. Les dynamites qui renferment des azotates sont également décomposées par l'eau.

La dynamite siliceuse déposée dans une eau courante perd peu à peu sa nitroglycérine, par voie de dissolution; la nitroglycérine étant un peu soluble dans l'eau.

Au contraire, l'eau pure n'altère pas la poudre-coton, soit mouillée simplement, soit plongée dans une eau courante. L'inflammabilité de la matière, restreinte par la présence de l'eau, reparaît avec tous ses caractères après dessiccation.

La poudre-coton mouillée peut d'ailleurs être conservée et même mise en œuvre en cet état, avec un moindre danger d'inflammation accidentelle que dans l'état sec.

Cependant la poudre-coton maintenue mouillée pendant longtemps peut devenir le siège de moisissures, et autres végétaux microscopiques, qui en altèrent à la longue les propriétés.

7. L'*exsudation lente* de la nitroglycérine, dans les dynamites fabriquées avec de mauvais matériaux, constitue un obstacle à leur conservation, ainsi qu'un danger grave : car elle a pour effet de substituer à une matière peu sensible aux chocs et aux frottements la nitroglycérine pure, qui est au contraire extrêmement sensible.

On a dit comment la congélation suivie du dégel, et l'action même de l'eau pourraient aussi donner lieu à cette exsudation.

8. La séparation possible des divers ingrédients d'un mélange,

sous l'influence des secousses dues au transport, par terre ou par mer, est également à considérer.

9. L'action lente que les métaux, constitutifs des cartouches métalliques, exercent sur le salpêtre et le soufre des poudres, surtout si ces poudres sont tant soit peu hygrométriques, peut déterminer l'oxydation et la sulfuration de ces métaux, aux dépens du salpêtre et du soufre : il en résulte à la longue un certain affaiblissement des effets obtenus avec les poudres récentes, d'après les expériences du colonel Pothier.

On voit par là comment la conservation des matières explosives donne lieu à des problèmes spéciaux très divers : il suffira d'avoir signalé ici les précédents.

### § 5. — Épreuves de Stabilité.

1. Les épreuves de stabilité, que l'on fait subir dans la pratique à une matière explosive donnée, résument les conditions les plus essentielles, parmi celles qui viennent d'être énumérées. Ce sont les suivantes :

2. *Stabilité à l'air.* — La matière doit se maintenir au contact de l'air, sans évaporation, ni liquation, ni altération apparente; même après plusieurs jours de conservation.

Elle ne doit pas attirer l'humidité atmosphérique.

3. *Neutralité.* — Elle doit être neutre en général, et conserver cette neutralité; surtout elle doit ne pas dégager de vapeurs acides, même quand on l'échauffe pendant quelques instants dans une étuve maintenue vers 60°.

4. *Exsudation.* — Elle ne doit pas laisser exsuder les substances liquides, la nitroglycérine par exemple, qu'elle renferme : soit, spontanément; soit par une pression modérée, telle que celle que l'on exerce en refoulant doucement la matière avec un piston de bois, dans un tube de laiton percé de trous latéraux. Le piston dans cet essai ne sera pas pressé à la main, mais pressé par un poids, que l'on augmente graduellement, jusqu'à exsudation.

Chauffée vers 55° à 60° dans une étuve, la matière ne doit pas donner lieu à la séparation de petites gouttelettes, même par une légère pression.

Soumise à une température inférieure à zéro, puis ramenée à la

température ordinaire, et cela à plusieurs reprises, elle ne doit pas non plus produire d'exsudation.

L'exsudation ne doit pas avoir lieu davantage sous l'influence d'un air saturé d'humidité : par exemple, en abandonnant la matière pendant quinze jours dans un coffre garni d'étoupes humides.

Il convient encore de rechercher si la matière, soumise pendant quelques jours à une série de trépidations, dans des conditions analogues à celles du transport par terre ou par mer, ne donne pas lieu à la séparation de quelqu'un de ses composants.

Ces épreuves d'exsudation sont surtout essentielles pour les dynamites : la séparation de la nitroglycérine ayant pour effet de les rendre extrêmement dangereuses.

3. *Choc.* — On cherche si la matière détone par le choc du marteau sur une enclume ; ou mieux par la chute d'un poids déterminé, tombant de hauteurs variables, sur une parcelle de matière posée sur une enclume.

Une matière explosive ne doit pas détoner par le choc, ou par la friction de bois sur bois ; ou de bois sur métal (bronze ou fer). Il en est qui ne détonent pas par le choc de bronze sur bronze, mais qui détonent par fer sur fer.

L'introduction accidentelle de quelque grain ou fragment de sable siliceux, ou autre roche dure, rend la détonation plus facile ; surtout lorsqu'on procède par frottement.

L'action du choc de la balle à diverses distances doit être étudiée, spécialement pour les matières destinées aux opérations militaires.

6. *Immersion.* — On place la matière explosive sous l'eau, sans enveloppe, pendant quinze à vingt minutes. Elle ne doit ni s'y dissoudre, ni s'y déliter, ni donner lieu à une séparation de gouttelettes liquides. Cette épreuve n'est applicable qu'aux matières susceptibles de se trouver en contact avec l'eau pendant leur emploi.

7. *Chaleur.* — On examine d'abord si la matière s'enflamme au contact d'un corps en ignition, et comment elle brûle dans cette condition.

On recherche aussi l'influence d'un échauffement progressif très lent ; afin de voir s'il donne lieu à une évaporation partielle de quelques-uns des composants.

On procède enfin à un échauffement rapide : en plaçant, par exemple, une petite quantité de matière dans une capsule métallique

mince, que l'on dépose à la surface d'un bain d'huile ou de mercure (*), porté à l'avance et maintenu à une température fixe. On détermine à quelle température se produit l'explosion et s'il existe une température plus basse, à laquelle il se développe une inflammation simple, ou même une décomposition progressive.

Ces questions générales étant définies, nous allons procéder à l'étude des divers groupes et espèces de matières explosives. Rappelons d'ailleurs que nous ne nous proposons pas de faire l'histoire individuelle et pratique de chacune d'elles dans tous ses détails, ce qui nous conduirait trop loin ; mais nous voulons surtout signaler les données scientifiques qui les caractérisent, en étudiant les principaux corps explosifs connus, ces corps étant envisagés comme types de toutes les substances analogues.

(*) La capsule doit être alors en platine.



## CHAPITRE III.

### GAZ EXPLOSIFS ET MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS.

#### § 1. — Division du Chapitre.

Ce Chapitre comprend l'étude des gaz explosifs définis; celle des mélanges gazeux détonants, formés par exemple par l'association de l'oxygène avec un gaz combustible; celle des mélanges de gaz liquéfiés; enfin celle des mélanges de gaz et de poussières combustibles: tous systèmes dont l'étude se rattache à celle des gaz eux-mêmes.

#### § 2. — Gaz explosifs et congénères.

1. Il existe un certain nombre de gaz définis, susceptibles de se transformer avec explosion, sous l'influence du choc, de la compression brusque, de l'échauffement, de l'étincelle électrique, etc. Tels sont l'ozone et les composés oxygénés du chlore, qui détonent, soit par compression brusque, soit par échauffement. Ces corps sont caractérisés par ce que leur formation, soit depuis l'oxygène ordinaire, dans le cas de l'ozone, soit depuis leurs éléments, dans le cas des gaz composés, a lieu avec absorption de chaleur.

Ce dernier caractère appartient également à d'autres gaz, dont on n'a pas su pendant longtemps déterminer la décomposition explosive, tels que les composés oxygénés de l'azote, l'acétylène et quelques autres gaz hydrocarbonés, l'hydrogène arsénié, le cyanogène, la vapeur d'acide cyanhydrique, le chlorure de cyanogène, la vapeur de sulfure de carbone. J'ai réussi cependant, dans ces derniers temps, à faire détoner les gaz de cette catégorie sous l'influence du fulminate de mercure (*voir* t. I, p. 106).

2. La chaleur dégagée par la décomposition des gaz explosifs est connue: elle est précisément égale à la chaleur absorbée dans la formation (t. I, p. 176). On peut dès lors, en partant de cette donnée, calculer la pression et la température développées par

l'explosion, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et en employant les chaleurs spécifiques des éléments gazeux, mesurées à la température ordinaire. Observons qu'il ne saurait s'agir ici de dissociation, puisque les produits de l'explosion sont des gaz élémentaires.

En m'appuyant sur ces principes, je vais donner d'abord la chaleur dégagée, la température produite et la pression développée, pour l'ozone et le gaz hypochloreux : quant aux gaz chloreux et hypochlorique, aucune mesure n'a été prise jusqu'ici à leur occasion. J'y joindrai l'indication sommaire des résultats relatifs au bioxyde d'azote, au cyanogène et à l'acétylène.

3. L'ozone se change en oxygène ordinaire, dès la température ordinaire. Cette transformation est d'autant plus rapide que l'on opère sur un mélange d'oxygène et d'ozone plus riche en ozone, le dernier gaz n'ayant jamais été isolé à l'état de pureté ⁽¹⁾. Elle s'accélère avec la température et devient explosive sous l'influence d'une compression brusque ⁽²⁾.

La chaleur dégagée est égale à  $+ 1,4^{\text{Cal}}, 8$  pour  $24^{\text{gr}}$  d'ozone, occupant  $11^{\text{lit}}, 16$  ; soit  $+ 29^{\text{Cal}}, 6$  pour le poids moléculaire  $(\text{Oz})^2 = \text{O}^6$  ( $48^{\text{gr}}$ ) d'après mes expériences ⁽³⁾ ; c'est-à-dire  $616^{\text{Cal}}$  par kilogramme de matière.

La chaleur spécifique moléculaire de l'oxygène étant égale à  $6,95$  pour  $32^{\text{gr}}$  (soit  $\text{O}^2$ ) à pression constante ; si l'on suppose cette chaleur spécifique invariable, la température acquise par l'ozone pur, se transformant en oxygène, serait dès lors :  $2840^{\circ}$  à pression constante. A volume constant, la chaleur spécifique moléculaire est  $5,0$  pour  $\text{O}^2$ , et la chaleur dégagée s'élève à  $+ 29^{\text{Cal}}, 9$ . Par suite, la chaleur spécifique étant supposée constante, la température produite serait :  $3987^{\circ}$ .

La pression développée à volume constant, calculée d'après cette donnée, serait égale à  $23^{\text{atm}}, 4$ .

Telles sont les données caractéristiques de l'ozone, supposé pur et pris sous la pression normale. Si j'y insiste, c'est que cette transformation représente un cas type dans la théorie des corps explosifs ; attendu qu'il s'agit d'un gaz simple changeant seulement de condensation.

⁽¹⁾ Sur la vitesse de la transformation, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIV, p. 361 ; t. XVI, p. 167.

⁽²⁾ CAUPEIS ET HUTTENRICH. *Comptes rendus*, t. XCI, p. 577.

⁽³⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. X, p. 152.

Dans la pratique, l'ozone pur n'ayant jamais été obtenu jusqu'ici, la transformation a lieu sur un mélange d'ozone et d'oxygène ordinaire. Donnons encore le calcul de la pression développée, pour un mélange susceptible de fournir après transformation un poids d'oxygène, provenant de l'ozone, égal au seizième du poids total (6,2 centièmes): mélange qu'il est facile de préparer dans les conditions ordinaires avec mon appareil (t. I, p. 325).

La chaleur dégagée est toujours la même pour un poids donné d'ozone; mais elle se répartit entre l'oxygène qui en provient et l'excès du même gaz préexistant. Par suite, la température produite à volume constant sera :  $245^{\circ}$ ; et la pression développée :  $1^{\text{atm}},9$  environ.

4. L'acide hypochloreux détone sous l'influence d'une température supérieure à  $60^{\circ}$ , ou bien sous l'influence d'une étincelle, ou d'un choc, etc.

Il dégage ainsi :  $+7^{\text{cal}},6$  par  $\text{ClO} = 43^{\text{gr}},5$  occupant  $11^{\text{lit}},16$ ; soit  $+15^{\text{cal}},2$  pour le poids moléculaire ( $87^{\text{gr}}$ ),

$\text{Cl}^2\text{O}^2 = \text{Cl}^2 + \text{O}^2$ , dégage :  $+15^{\text{cal}},2$  à pression constante ;

soit  $175^{\text{cal}}$  par gramme de matière.

La chaleur spécifique de  $\text{O}^2$  étant  $3,5$  et celle de  $\text{Cl}^2$   $8,6$ , la somme est  $12,1$  à pression constante: la température développée dans le mélange final des éléments, par le fait de leur séparation, sera dès lors :

$$\frac{15400}{12,1} = 1256^{\circ}.$$

A volume constant, la somme des chaleurs spécifiques des éléments se réduit à  $10,1$ , et la chaleur développée monte à  $15^{\text{cal}},5$ . La température produite s'élève ainsi à  $1535^{\circ}$  et la pression calculée à  $9^{\text{atm}},9$ .

5. J'ai cru utile de donner ces résultats, parce qu'ils sont typiques, en raison du caractère gazeux des composants et des produits, et de la nature élémentaire de ces derniers. Au même point de vue, il est intéressant de signaler aussi les détonations du bioxyde d'azote, de l'acétylène et du cyanogène; bien qu'elles aient lieu seulement sous l'influence du fulminate de mercure.

6. La décomposition du bioxyde d'azote en éléments, telle qu'elle est provoquée par le fulminate (t. I, p. 114), se complique, en raison de la combustion de l'oxyde de carbone produit par le détonateur. Si elle pouvait avoir lieu isolément, elle fournirait une pression

moindre que l'ozone pur. En effet, on arrive aux chiffres suivants :

Chaleur dégagée,

$$Q = + 21^{\text{cal}}, 6 \text{ pour } \text{Az O}^2 (30^{\text{gr}});$$

Température développée à volume constant,

$$t = 420,4^{\circ};$$

Pression produite,

$$p = 16^{\text{atm}}, 4.$$

7. La détonation de l'acétylène, provoquée également par le fulminate, (t. I, p. 109), donne lieu aux effets suivants :

Chaleur dégagée,

$$Q = 61^{\text{cal}} \text{ pour } \text{C}^2 \text{H}^2 (26^{\text{gr}});$$

Température développée à volume constant,

$$t = 6220^{\circ}.$$

Pression produite,

$$p = 23^{\text{atm}}, 8.$$

8. La détonation du cyanogène, provoquée par le fulminate (t. I, p. 113), répond aux effets que voici :

Chaleur dégagée,

$$Q = 74^{\text{cal}}, 5 \text{ pour } \text{C}^2 \text{Az}^2 (52^{\text{gr}});$$

Température développée à volume constant,

$$t = 7600^{\circ};$$

Pression produite,

$$p = 28^{\text{atm}}, 8.$$

Dans ces calculs, on suppose que la chaleur moléculaire du carbone solide égale celle de l'oxygène gazeux, à volume constant.

On voit par ces chiffres que la température développée et la pression produite par l'acétylène et par le cyanogène surpasseraient les effets produits par tous les autres gaz explosifs; même en tenant compte de l'état solide du carbone.

## § 2. — Mélanges gazeux détonants.

1. Le chlore et l'oxygène sont les seuls gaz simples qui puissent fournir des mélanges gazeux explosifs, par leur association avec des gaz combustibles, hydrogénés ou carburés.

Parmi les gaz composés, les oxydes du chlore et les oxydes de l'azote partagent cette propriété.

2. J'ai consigné dans le Tableau suivant les données caractéristiques pour les principaux mélanges gazeux détonants, constitués par ces divers gaz, tant comburants que combustibles.

Ici, la chaleur dégagée résulte de la formation de certains corps composés : par conséquent, la pression maximum calculée en théorie pourra être atténuée notablement en pratique, par suite de la dissociation ; elle pourra l'être aussi en raison de la variation des chaleurs spécifiques. J'y reviendrai tout à l'heure ; mais donnons d'abord les valeurs théoriques.

NATURE DU MÉLANGE EXPLOSIF.	FORMULE rapportée au poids moléculaire.	POIDS moléculaire total.	PRODUITS.
Oxygène et hydrogène.....	$H^2 - O^2$	18 ⁸⁷	$H^2O^2$ liquide $H^2O^2$ gazeuse
Chlore et hydrogène.....	$H - Cl$	36,5	$HCl$ gaz
Protoxyde d'azote et hydrogène....	$H^2 - Az^2O^2$	46	$Az^2 + H^2O^2$ liquide $Az^2 + H^2O^2$ gaz
Bioxyde d'azote et hydrogène (1)...	$H^2 + AzO^2$	52	$Az + H^2O^2$ liquide $Az + H^2O^2$ gaz
Oxyde de carbone et oxygène.....	$C^2O^2 + O^2$	46	$C^2O^2$ gaz
Oxyde de carb. et protoxyde d'azote.	$C^2O^2 + Az^2O^2$	72	$C^2O^2 + Az^2$
Formène et oxygène.....	$C^2H^2 - O^2$	80	$C^2O^2 + 2H^2O^2$ liquide $C^2O^2 + 2H^2O^2$ gaz
Acétylène et oxygène.....	$C^2H^2 - O^2$	106	$2C^2O^2 + H^2O^2$ liquide $2C^2O^2 + H^2O^2$ gaz
Acétylène et bioxyde d'azote.....	$C^2H^2 + 5AzO^2$	176	$2C^2O^2 + H^2O^2$ liq. + 5 Az $2C^2O^2 + H^2O^2$ gaz + 5 Az
Éthylène et oxygène.....	$C^2H^4 - O^2$	114	$2C^2O^2 + 2H^2O^2$ liquide $2C^2O^2 + 2H^2O^2$ gaz
Éthylène et bioxyde d'azote.....	$C^2H^4 - 6AzO^2$	208	$2C^2O^2 + 2H^2O^2$ liq. + 3 Az ² $2C^2O^2 + 2H^2O^2$ gaz + 3 Az ²
Hydure d'éthylène et oxygène....	$C^2H^6 - O^2$	114	$2C^2O^2 + 3H^2O^2$ liquide $2C^2O^2 + 3H^2O^2$ gaz
Vapeur d'éther et oxygène.....	$C^2H^6O^2 - O^2$	266	$4C^2O^2 + 5H^2O^2$ liquide $4C^2O^2 + 5H^2O^2$ gaz
Vapeur de benzine et oxygène.....	$C^2H^6 - O^2$	318	$6C^2O^2 + 3H^2O^2$ liquide $6C^2O^2 + 3H^2O^2$ gaz
Cyanogène et oxygène.....	$C^2Az^2 - O^2$	116	$2C^2O^2 + Az^2$
Cyanogène et bioxyde d'azote.....	$C^2Az^2 - 4AzO^2$	172	$2C^2O^2 + 3Az^2$

(1) Cette réaction n'a pas lieu directement. Elle a été calculée comme terme de comparaison. Elle se produit.

(2) Ce volume se rapporte à la pression 0^m, 76 et à zéro. On suppose l'eau gazeuse : ce qui revient à n'appli-

(3) Cette pression est calculée d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. La chaleur dégagée a été réduite à  $\frac{1}{100}$  sur la chaleur. On a admis en outre les valeurs suivantes pour les chaleurs spécifiques à volume constant :

2,2 pour  
1,8 pour  
2,1 pour  
1,9 pour

On suppose que le mélange explosif a été préparé sous la pression atmosphérique.

CHALEUR DÉGAGÉE à pression constante		VOLUME GAZEUX RÉDUIT, $v_r$ , occupé par 1 kilogramme		PRESSION théorique ( $\pm$ ).
pour le poids moléculaire.	pour le kilogramme.	Initial.	Final.	
Cal	cal	mc	mc	atm
69,0	3833	1,86	0,918	20
59,0	3278	1,86	1,24	18
22,0	603	0,61	0,61	25
89,6	1948	0,97	0,48	20
79,6	1730	0,97	0,97	24
90,6	2831	1,395	0,35	28
80,6	2519	1,395	1,05	34
68,2	1483	0,73	0,48	35,5
88,8	1233	0,62	0,62	44
213,5	2669	0,84	0,28	44
193,5	2419	0,84	0,84	42
318,1	3001	0,71	0,43	48
308,1	2907	0,71	0,63	38
416,1	2364	0,76	0,57	45
406,1	2307	0,76	0,70	45
341,4	2753	0,72	0,36	45
321,4	2592	0,72	0,72	45
571	2745	0,75	0,54	45
551	2649	0,75	0,75	45
389,3	2742	0,71	0,31	45
359,3	2530	0,71	0,79	45
655,7	2465	0,59	0,34	45
605,7	2277	0,59	0,75	45
783,2	2463	0,60	0,42	45
753,2	2369	0,60	0,63	45
262,5	2263	0,58	0,58	45,5
348,9	2028	0,65	0,65	

rait sans doute sous l'influence d'une amorce de fulminate de mercure (t. I, p. 109).  
 quer les formules, où ce volume figure, qu'au-dessus de 100° en général.  
 ce qu'elle serait à volume constant, d'après les formules du t. I, page 32; ce qui ne fait ici que des écarts intérieurs à

H₂O = 18  
 HCl = 36,5  
 CO₂ = 44  
 Al₂ = 78

3. D'après ce Tableau, le travail maximum qui puisse être effectué par l'un des divers mélanges gazeux explosifs, travail proportionnel à la chaleur dégagée, c'est-à-dire l'énergie potentielle de ces mélanges, varie seulement du simple au double pour les gaz qui renferment du carbone et de l'hydrogène, mélangés avec l'oxygène pur (l'eau supposée gazeuse). En outre, ce travail est à peu près le même pour les divers gaz hydrocarburés.

Un tel travail surpasse d'ailleurs celui de tous les composés explosifs solides ou liquides, pris sous le même poids. Avec l'hydrogène et l'oxygène par exemple, il est quadruple de celui de la poudre ordinaire, deux fois aussi grand que celui de la nitroglycérine. Avec les gaz hydrocarburés, il est triple de celui de la poudre et une fois et demie celui de la nitroglycérine. Mais les avantages qui pourraient résulter de l'énergie potentielle des mélanges gazeux explosifs, comparée à celle des solides et des liquides, sont compensés dans la pratique par les inconvénients qui résultent du volume plus grand des mélanges gazeux et de la nécessité de les conserver dans des enveloppes résistantes.

À ce même point de vue de l'énergie potentielle des mélanges gazeux, rapportée à l'unité de poids, aucun comburant ne rivalise, en général, avec l'oxygène pur; attendu que tout autre composé oxydant renferme des éléments inactifs (est inutile), qui partagent la chaleur, sans fournir une énergie compensatrice suffisante, au moment de la destruction du composé oxydant.

4. Remarquons que les pressions théoriques, calculées pour les divers mélanges explosifs, ne varient guère que du simple au double; limites d'écart que nous retrouverons tout à l'heure entre les pressions réellement observées; cela, malgré la diversité de composition et de condensation des gaz envisagés.

5. Au surplus, les pressions calculées sont purement théoriques et destinées uniquement à servir de termes de comparaison. En effet, les chiffres mesurés par les observateurs sont beaucoup plus faibles : ce qui s'explique, soit en raison de la brève durée de l'état de combinaison intégrale qui semble répondre à l'onde explosive; soit à cause de l'évaluation inexacte des chaleurs spécifiques employées dans les calculs; soit enfin à cause de la dissociation.

Développons cette discussion.

Il suffirait d'admettre l'existence d'une certaine dissociation pour réduire les pressions à moitié, ou même au tiers des valeurs calculées.



Cependant la vitesse de propagation de l'onde explosive, telle qu'elle a été mesurée (t. I, p. 151), paraît indiquer qu'au moment de sa production le système explosif renferme la totalité de la chaleur dégagée par une combinaison intégrale : ce qui exclurait la dissociation (t. I, p. 165), peut-être en raison de la grandeur même de la pression développée. Mais la propagation de l'onde est si rapide que la pression observée répond probablement dans tous les appareils à un système déjà en partie refroidi, et cette pression réduite paraît celle qui répond au régime de combustion ordinaire (t. I, p. 167).

On pourrait également expliquer les résultats observés, en admettant la variation des chaleurs spécifiques; en particulier, si l'on double la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau ou de l'acide carbonique ⁽¹⁾.

Entre ces diverses manières de concevoir le phénomène, l'expérience n'a pas encore prononcé d'une manière définitive. Elle tend cependant à montrer que le rôle de la dissociation avait été exagéré à l'origine.

6. Citons maintenant les chiffres observés réellement pour les pressions, sous les réserves qui viennent d'être signalées :

D'après les expériences de M. Bunsen ⁽²⁾, faites par le soulèvement d'une soupape chargée de poids, un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, brûlé à volume constant, développe seulement : 10^{atm},3; au lieu de 24 calculés. Le nombre observé répondrait à la combinaison d'un tiers du mélange seulement dans l'hypothèse de la dissociation. Mais un tel calcul repose sur l'emploi d'une chaleur spécifique de l'acide carbonique beaucoup trop faible ⁽³⁾.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène, brûlé à volume constant, développe de même, d'après M. Bunsen, 9^{atm},6; au lieu de 20^{atm} calculés. Le nombre observé répondrait encore à la combinaison d'un tiers du mélange, dans l'hypothèse de la dissociation. Mais il est sujet à la même objection pour les chaleurs spécifiques.

MM. Mallard et Le Châtelier sont arrivés à des valeurs expérimentales voisines par leurs mesures, fondées sur l'emploi d'un manomètre métallique : soit 8^{atm},6 pour le mélange d'oxyde de car-

⁽¹⁾ Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 344 à 346.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XIV, p. 116; 1868.

⁽³⁾ Voir mes observations à ce sujet (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 305).

bone et d'oxygène; 9^{atm},2 pour le mélange d'hydrogène et d'oxygène; 14^{atm},0 pour le formène et l'oxygène; 8^{atm},1 pour le chlore et l'hydrogène, etc.

Voici les nombres que nous avons observés, M. Vieille et moi, avec les principaux mélanges détonants, par une autre méthode, fondée sur l'enregistrement des pressions à l'aide d'un piston mobile.

Hydrogène et oxygène : $H^2 + O^1$ .....	7,7 à 9,6 (*)
Hydrogène et protoxyde d'azote : $H^2 + Az^1O^2$ .....	11,1
Hydrogène, azote et oxygène : $H^2 + Az^2 + O^2$ .....	8,2
»                    »                    » $H^2 + 2Az^2 + O^2$ .....	7,1
Oxyde de carbone et oxygène : $C^2O^2 + O^2$ .....	9,4
Oxyde de carbone et protoxyde d'azote : $C^2O^2 + Az^2O^2$ .....	9,7
Oxyde de carbone, azote et oxygène : $C^2O^2 + Az^2 + O^2$ .....	7,4
»                    »                    » $C^2O^2 + Az + O^2$ .....	7,8
Oxyde de carbone, hydr. et oxygène : $C^2O^2 + H^2 + O^2$ .....	7,5
»                    »                    » $C^2O^2 + H^3 + O^2$ .....	8,0
Formène et oxygène : $C^2H^2 + O^2$ .....	13,6
Acétylène et oxygène : $C^2H^2O^{10}$ .....	13,7
Éthylène et oxygène : $C^2H^2 + O^{12}$ .....	13,8
Hydruie d'éthylène et oxygène : $C^2H^6 + O^{15}$ .....	11,9
Éthylène, hydrogène et oxygène : $C^2H^2 + H^2 + O^{12}$ .....	12,3
Cyanogène et oxygène : $C^2Az^2 + O^8$ .....	19,5
Cyanogène, azote et oxygène : $C^2Az^2 + Az^2 + O^8$ .....	15,1

Le cyanogène fournit la pression maximum, conformément à la théorie.

Mais les valeurs observées sont seulement les  $\frac{2}{3}$  des valeurs théoriques pour l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le formène; elles se réduisent au tiers environ pour les autres carbures d'hydrogène et pour le cyanogène.

Il résulte encore de ces indications que les rapports véritables des pressions observées ne s'écartent pas beaucoup des rapports théoriques : ces derniers peuvent donc servir à la rigueur dans les comparaisons, au moins pour une première approximation.

7. En remplaçant l'oxygène par par son mélange avec l'azote, c'est-à-dire par l'air atmosphérique, pour effectuer la combustion des gaz et des vapeurs, on obtient des systèmes d'un grand intérêt

(*) Suivant que l'on opère avec une chambre de 300^{cc}. ou une chambre de 7^{cc}.

dans les applications. En effet, c'est un semblable mélange d'air et de formène qui constitue le *grisou*, si redoutable dans les mines.

Un mélange analogue, composé avec l'air et le gaz d'éclairage, a donné lieu fréquemment à des accidents graves dans les maisons et les égouts.

La vapeur d'éther, celle du sulfure de carbone, celle des essences de pétrole associés à l'air, ont produit plus d'une fois des incendies et des explosions dans les fabriques et les laboratoires.

Examinons de plus près les effets de cette substitution de l'air à l'oxygène.

8. Elle ne change pas la chaleur dégagée, ni par conséquent le travail maximum développable par un poids donné du corps combustible.

9. Au contraire elle modifie les pressions, et cela de deux manières. En effet, à première vue, on conçoit que les pressions théoriques doivent tomber à moitié et même plus bas, à cause de la nécessité d'échauffer l'azote, et même l'oxygène excédant : ce qui abaisse la température. Par exemple, l'hydrogène, mêlé avec cinq fois son volume d'air, ne développerait plus, d'après la théorie, que  $8^{\text{atm}},5$ ; au lieu de  $20^{\text{atm}}$ ; avec dix fois son volume d'air :  $5^{\text{atm}},1$  seulement.

10. Ces chiffres sont encore supérieurs aux valeurs réelles, pour les mêmes causes qui abaissent les pressions avec l'oxygène pur; c'est-à-dire en raison de la dissociation, ou bien de l'accroissement des chaleurs spécifiques (p. 157).

Mais l'influence de ces causes est restreinte par l'abaissement de la température. Ainsi, d'après M. Bunsen, la moitié du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène brûlerait, au lieu du tiers, dès que la température diminue au-dessous de  $2360^{\circ}$ . Au-dessous de  $1156^{\circ}$ , la quantité brûlée augmenterait encore et ainsi de suite, jusqu'à devenir totale. Cependant les derniers chiffres doivent être regardés comme douteux. En effet, ils ont été conclus des pressions observées, en supposant les chaleurs spécifiques constantes, ce qui n'est pas admissible (1); or les effets observés peuvent être expliqués également par la variation des chaleurs spécifiques, variation incontestable pour les gaz composés.

Par exemple, la chaleur spécifique de l'acide carbonique croissant

---

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XII, p. 365.

avec la température, le mélange gazeux qui le renferme se trouve porté à une moindre température, par une quantité de chaleur donnée, et la pression développée est diminuée d'autant.

Mais l'écart est diminué par l'introduction d'une certaine dose de gaz inerte, lequel tend à abaisser pour son propre compte la température. La pression sera même réduite proportionnellement davantage pour de tels mélanges, que pour les mélanges explosif qui ne renferment pas de gaz inertes.

11. C'est ce que l'expérience confirme.

Dès 1861, M. Hirn avait mesuré la pression développée par la combustion de l'air mêlé avec dixième de son volume d'hydrogène et il avait trouvé 3^{atm},25, au lieu de 5^{atm},14; la réduction serait d'un tiers environ, au lieu d'être supérieure à la moitié, comme avec l'oxygène pur.

M. Mallard a fait des déterminations analogues (*Annales des Mines*, t. VII, 1871), sur divers mélanges d'air et de gaz combustibles. Enfin je citerai les expériences récentes de MM. Mallard et Le Châtelier sur les pressions développées par les mélanges d'air et de formène, ainsi que sur les mélanges d'air et de gaz d'éclairage (*Journal de Physique*, 2^e série, t. I, p. 182).

Les mesures des auteurs ont été exécutées au moyen d'un ressort creux, jouant le rôle de manomètre enregistreur et communiquant avec une chambre de combustion de 4^{lit}.

0,94	(CO + O)	mêlé avec 0,06 de gaz inerte (az. et vap. d'eau.	8,6 ^{atm}
0,31	(CO + O)	» 0,66 de CO ² , 0,040 O; 0,01 vap. d'eau.	6
0,955	(H + O)	» 0,03 Az et 0,015 vapeur d'eau.	9,2
0,67	(H + O)	» 0,32 O + 0,01 »	8,3
0,65	(H + O)	» 0,34 H + 0,01 »	8,1
0,49	(H + O)	» 0,49 O + 0,02 »	7,2
0,32	(H + O)	» 0,67 H + 0,01 »	6,3
0,33	(H + O)	» 0,65 Az + 0,02 »	6,3
0,19	(H + O)	» 0,54 H + 0,25 Az + 0,03 vap. d'eau.	5,15
0,17	(H + O)	» 0,14 H + 0,69 Az + 0,02 »	5,0
0,95	(H + Cl)	» 0,03 H + 0,02 vapeur d'eau.	8,1
0,74	(H + Cl)	» 0,25 Cl + 0,01 »	7,1
0,51	(H + Cl)	» 0,47 H + 0,02 »	7,0
0,41	(H + Cl)	» 0,59 H + 0,01 »	6,0

Le mélange tonnant à base de formène (C²H⁴ + O²), mêlé avec

trois fois son volume d'air, a donné des pressions voisines de 7^{atm}.

Avec le même mélange pur, le chiffre montait vers 14^{atm}.

Voici maintenant le Tableau de quelques déterminations que nous avons faites, M. Vieille et moi, par la méthode du piston mobile.

I. — *Mélanges de deux gaz combustibles.*

CO + H + O ² .....	7,8 ^{atm}
2 CO + 3 H + 5 O.....	8,3
C ² H ² + H ² + O ¹¹ .....	13,3

II. — *Mélange de gaz tonnants avec un gaz inerte.*

H + O + Az.....	8,2 ^{atm}
H + O + 2 Az.....	7,4
H + Az + AzO.....	9,5
CO + O + Az.....	7,7
2 CO + O ² + Az.....	8,0
C ² Az + O ² + Az.....	15,6

On peut tirer de ces mesures diverses conséquences fort importantes pour l'étude théorique des températures de combustion, des chaleurs spécifiques et de la dissociation; mais cette discussion nous conduirait trop loin et il suffira d'avoir cité les chiffres ci-dessus comme termes de comparaison.

12. La température peut être ainsi abaissée jusqu'à la limite où l'inflammation cesse de se propager, limite intéressante parce qu'elle est la même que celle qui commence à produire en sens inverse l'inflammation du mélange.

Nous avons ici deux notions distinctes à préciser : la composition limite (1) et la température limite.

13. *Composition limite d'inflammabilité.* — Un mélange gazeux explosif cesse de brûler lorsque la proportion relative de l'un de ses composants tombe au-dessous d'une certaine proportion. Par exemple, 3^{vol} du gaz tonnant formé par 1^{vol} d'oxygène et 2^{vol} d'hydrogène cessent de s'enflammer, lorsqu'ils sont mélangés avec 27^{vol} d'oxygène, ou bien avec 24^{vol} d'hydrogène. Un volume analogue de

(1) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 73 et 342.

vapeur d'eau, au-dessus de 100°, empêche aussi l'inflammation. De même, à la température ordinaire : 18^{vol} d'azote, 12^{vol} d'oxyde de carbone, 9^{vol} d'acide carbonique, 6^{vol} de gaz ammoniac, ou d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfureux, etc.

3^{vol} du gaz tonnant formé par 1^{vol} d'oxygène et 2^{vol} d'oxyde de carbone cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 10^{vol} d'oxyde de carbone, ou avec 39^{vol} d'oxygène.

Le mélange du formène avec l'air ne donne lieu à une combustion exacte que s'il est formé par 9^{vol}, 5 d'air pour 1^{vol} de formène. Il cesse de brûler lorsque la proportion de l'air surpasse 17^{vol} à 20^{vol}; données fort importantes, en raison de la présence du grisou dans les mines.

Au voisinage des limites d'inflammabilité, la combustion est incomplète.

Ces limites varient d'ailleurs notablement avec le procédé d'inflammation et surtout avec la température et la masse du corps en ignition, qui sert à produire la combustion. Elles varient pareillement suivant la nature de l'étincelle électrique, lorsque celle-ci est employée à produire l'inflammation : l'étincelle produite avec le concours d'un condensateur étant bien plus efficace que les étincelles ordinaires. Tout ceci se conçoit, l'agent d'inflammation propageant autour de lui la combustion dans une sphère plus ou moins étendue, suivant la quantité de chaleur qu'il apporte lui-même (1).

De là résultent dans un mélange limite des variations et des apparences singulières, le mélange se remplissant de petites flammes disséminées, qui se propagent çà et là, et dont la production précède l'état de combustion générale : ces curieux effets ont été l'objet d'une étude spéciale par MM. Schläsing et Demondésir.

On pourrait citer encore les phénomènes singuliers que présente la solfatare de Pouzzole. Vers certains points, et surtout dans un enfoncement, il s'y dégage des fumerolles, jets irréguliers de vapeur d'eau, mélangée avec une trace d'hydrogène sulfuré : or il suffit d'en approcher un corps enflammé, tel qu'un morceau d'amadou, pour que l'hydrogène sulfuré brûle au contact de l'air dans lequel il est disséminé, avec production d'un nuage qui s'étend peu à peu et se propage tout autour, jusqu'à des distances assez considérables (2). La facile inflammabilité du soufre et de ses composés

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 338, 342, 343, 346.

(2) MELLORE et PIVA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXXIV, p. 331.

joue un rôle dans cette circonstance : mais il ne saurait s'agir ici de phénomènes explosifs.

Au point de vue des effets mécaniques produits par un mélange tonnant, la vitesse de propagation de l'inflammation est très essentielle : celle-ci ayant lieu tantôt par combustion ordinaire ; tantôt en vertu d'une véritable onde explosive, qui chemine incomparablement plus vite (t. I, p. 86 et 93 ; 133 et 166). Or les limites de composition auxquelles l'onde explosive cesse de se produire sont beaucoup plus élevées que celles qui répondent à l'inflammation simple. C'est là un résultat très important au point de vue des applications ; je me bornerai à renvoyer à cet égard aux développements présentés dans le t. I, p. 163.

La limite d'inflammabilité et surtout la propagation plus ou moins facile de l'inflammation sont influencées par la pression, qui augmente la masse de la matière échauffée, dans un temps et dans une étendue donnés, et restreint par suite l'influence du refroidissement.

La limite est également modifiée par la température initiale du mélange : je veux dire que l'excès de température du corps qui produit l'inflammation sur celle du mélange inflammable devra être d'autant moindre que ce dernier mélange sera lui-même porté à l'avance à une plus haute température (voir t. I, p. 164).

En général, pour que la propagation de la combustion ait lieu, il est nécessaire que la chaleur dégagée par l'inflammation des premières parties soit suffisante pour reproduire dans les portions voisines la température initiale à laquelle la combustion a commencé.

C'est encore là une question dans laquelle interviennent à la fois les quantités de chaleur dégagées, les chaleurs spécifiques des produits de la combustion et celles des gaz excédants, avec lesquels ces produits sont mélangés. La variation des chaleurs spécifiques des gaz composés avec la température joue donc ici un rôle ; s'il n'en était pas ainsi, il serait toujours facile de calculer *a priori* la température limite. Citons divers faits observés, relativement à cette dernière température.

14. *Température d'inflammation.* — Cette température, qui répond au travail minimum nécessaire pour déterminer la réaction, présente un certain intérêt dans les applications. Elle a été souvent étudiée depuis H. Davy.

Voici à cet égard les données les plus récentes, qui sont dues à MM. Mallard et Le Châtelier (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 825).

$2^{\text{vol}} \text{H} + 1^{\text{vol}} \text{O}$ .....	550° à 570°
$1^{\text{vol}} \text{O} + 2^{\text{vol}} \text{H}$ .....	530°
$1^{\text{vol}} \text{air} + 2^{\text{vol}} \text{H}$ .....	530° à 570°
$2^{\text{vol}} \text{air} + 1^{\text{vol}} \text{H}$ .....	550°
$1^{\text{vol}} \text{O} + 2^{\text{vol}} \text{H} + 3^{\text{vol}} \text{CO}^2$ .....	560° à 590°
$1^{\text{vol}} \text{O} + 5^{\text{vol}} \text{CO}$ .....	630° à 650°
$1^{\text{vol}} \text{O} + 2^{\text{vol}} \text{CO}$ .....	650°
$2^{\text{vol}} \text{O} + 1^{\text{vol}} \text{CO}$ .....	650° à 660°
$2^{\text{vol}} \text{air} + 1^{\text{vol}} \text{CO}$ .....	650° à 660°
$1^{\text{vol}} \text{O}^2 + 2^{\text{vol}} \text{CO} + 3^{\text{vol}} \text{CO}^2$ .....	700° à 715°
$2^{\text{vol}} \text{air} + 1^{\text{vol}} \text{CO} + 3^{\text{vol}} \text{CO}^2$ .....	715° à 725°
$2^{\text{vol}} \text{O} + 1^{\text{vol}} \text{C}^2 \text{H}^2$ .....	} 650° explosion 600 combustion lente
$1^{\text{vol}} \text{O} + 2^{\text{vol}} \text{C}^2 \text{H}^2$ .....	
$1^{\text{vol}} \text{C}^2 \text{H}^2 + 9^{\text{vol}} \text{air inférieure}$ à	750°

On remarquera combien la température d'inflammation des mélanges tonnants, formés par l'association de l'oxygène, soit avec l'hydrogène, soit avec l'oxyde de carbone, soit avec le formène, est peu modifiée par l'introduction d'un volume même notable de gaz étrangers. Il en est ainsi du moins tant que l'on n'approche pas des limites auxquelles le mélange cesse de brûler.

Cependant l'addition d'un même volume d'acide carbonique influence davantage sur l'oxyde de carbone que sur l'hydrogène; comme si les produits mêmes de la combustion du mélange exerçaient une influence spéciale sur sa température d'inflammation.

Les auteurs ont encore observé qu'il existe des différences très sensibles entre les temps nécessaires pour enflammer un mélange gazeux, porté à une température donnée. Ainsi les mélanges renfermant de l'hydrogène ou de l'oxygène de carbone s'enflamment immédiatement; tandis qu'il faut un certain temps pour les mélanges du formène avec l'air ou l'oxygène. Il en résulte qu'une barre de fer chauffée, même au rouge blanc, n'enflamme pas ces derniers mélanges; les gaz s'échappant avant d'avoir subi l'action de cette température pendant un temps suffisant. Ces observations sont fort importantes pour l'étude du grisou.

15. J'ajouterai que l'oxydation des gaz et matières organiques, portés vers 300° ou 400°, peut s'effectuer lentement, avec une lueur phosphorescente, visible seulement dans l'obscurité; ainsi qu'on l'observe en versant de l'éther, ou de l'alcool absolu, sur une brique rouge de feu. Les produits mêmes de l'oxydation changent par là,



l'aldéhyde se formant par exemple au moyen de l'éther. Mais si l'on prolonge ces réactions, surtout en présence d'un corps poreux et de petite masse, l'oxydation est activée par la chaleur même qu'elle dégage et elle peut élever la température du système jusqu'au degré d'inflammation subite et explosive. C'est ce qui arrive parfois avec du coton imbibé d'huile, avec de l'amadou en combustion lente, avec du charbon roux, etc. On a observé dans les usines et dans les poudreries de graves accidents produits par cette cause d'inflammation, c'est-à-dire dus à l'élévation de température qui résulte d'une oxydation lente et s'accélérait d'elle-même.

16. Les gaz qui renferment du soufre s'enflamment à des températures bien plus basses que les gaz hydrocarbonés, dès 250° par exemple. Je citerai à cet égard l'expérience suivante, que j'ai coutume de montrer dans mes Cours. On verse dans deux soucoupes, d'un côté de l'éther, de l'autre du sulfure de carbone; puis on saisit avec une pince de fer un charbon rouge de feu, n'émettant aucune flamme : ce charbon introduit dans l'éther s'y éteint. Mais si l'on se borne à l'y rouler, de façon à faire disparaître l'incandescence superficielle, et qu'on l'introduise aussitôt dans le sulfure de carbone, celui-ci s'enflamme et il peut alors communiquer le feu à l'éther placé auprès de lui.

Je citerai encore certains composés, tels que l'acétylène chloré et l'acétylène bromé, qui s'enflamment spontanément au contact de l'air, en vertu de phénomènes analogues. De même plusieurs composés phosphorés.

17. Revenons maintenant à la question des pressions. Au lieu de brûler un gaz combustible par l'oxygène pur, on serait porté à espérer quelque avantage du protoxyde d'azote ou du bioxyde d'azote, attendu que ces gaz fournissent, par leur propre décomposition, un volume d'azote additionnel et une quantité de chaleur supplémentaire. Mais ces avantages sont à peu près compensés par la nécessité d'échauffer l'azote (Tableau de la p. 154).

18. Il en serait tout autrement si l'on envisageait seulement le travail total. Celui-ci étant proportionnel à la chaleur dégagée, il est accru avec le protoxyde d'azote et avec le bioxyde d'azote.

Il existe aussi certains agens oxydants solides, tels que le chlorate de potasse, qui fournissent plus de chaleur que l'oxygène libre.

Au contraire, l'oxygène pur en produit plus que l'azotate de potasse et que la plupart de ses composés liquides ou solides.

L'échauffement des éléments, autres que l'oxygène, consomme

d'ailleurs une partie de ce travail : ce qui limite l'élévation de température et la pression, ainsi qu'il vient d'être dit.

Observons en outre que l'emmagasinage de l'oxygène dans ses composés est toujours très dispendieux.

C'est là ce qui ne permet guère d'espérer que l'on puisse établir en général des machines économiques empruntant leur force motrice à des matières explosives solides, telles que la poudre à canon; ainsi que Papin l'avait rêvé tout d'abord. Peut-être cependant de telles machines, si l'on réussissait à les régler, s'appliqueraient-elles à des conditions spéciales, où l'intérêt qu'il y aurait à réduire le volume des appareils l'emporterait sur toute autre considération.

19. Il résulte de ces faits et considérations que l'emploi des mélanges gazeux paraît plus économique dans les machines que celui des autres mélanges explosifs, solides ou liquides. En fait, l'industrie utilise les machines à gaz, fondées sur la combustion du gaz d'éclairage par l'air. Mais ici le combustible et le comburant sont amenés du dehors et les produits évacués à mesure, ce qui restreint le volume des appareils. Il en serait autrement, si l'on devait les emmagasiner tous.

20. Les mélanges gazeux que nous étudions ont été supposés faits sous la pression atmosphérique : les *pressions théoriques* qu'ils développent alors, étant comprises entre  $18^{\text{atm}}$  et  $51^{\text{atm}}$ , demeurent fort éloignées des pressions développées par la plupart des matières explosives solides ou liquides. Les *pressions effectives* sont bien moindres encore, puisqu'elles ne surpassent pas  $20^{\text{atm}}$  (p. 158); résultat contraire aux opinions que beaucoup de personnes s'étaient faites à cet égard pendant le siège de Paris.

21. Si l'on comprimait d'avance les mélanges gazeux explosifs, on y trouverait avantage. Mais les pressions développées ne deviendraient comparables à celles des mélanges solides ou liquides que par l'emploi de compressions énormes, capables, par exemple, de réduire au centième, ou à une fraction moindre, le volume initial du mélange; c'est-à-dire de l'amener à une densité pareille à celle des solides et des liquides. Outre les difficultés pratiques d'une telle compression, elle aurait pour effet de liquéfier la plupart des gaz hydrocarbonés, sans liquéfier en même temps l'oxygène : ce qui détruirait l'homogénéité du mélange explosif et la possibilité de l'enflammer d'un seul coup.

## § 4. — Mélanges de gaz liquéfiés et liquides analogues.

C'est ici que l'on pourrait tirer certains avantages de l'emploi du protoxyde d'azote liquide, ou de l'acide hypoazotique liquide, composé assimilable à un gaz liquéfié, en raison de sa grande volatilité.

Je ne parlerai pas des oxydes du chlore, dont les propriétés comburantes seraient extrêmement précieuses, si le manquement n'en était trop dangereux, à cause de leur aptitude à détoner spontanément. Au contraire, les oxydes d'azote sont stables à froid.

Or les oxydes d'azote liquide peuvent être associés avec les carbures liquéfiés dans des récipients hermétiques.

On obtient ainsi des mélanges dont la force explosive théorique est comparable à celle des composés les plus énergiques, tels que la nitroglycérine, ou les mélanges du chlorate de potasse, soit avec la poudre-coton, soit avec le picrate de potasse.

De tels mélanges de gaz liquéfiés, formés par les oxydes de l'azote, ne détonent pas directement; mais ils peuvent le faire sous l'influence d'amorces au fulminate de mercure, ce qui complète le rapprochement entre ces mélanges et la dynamite.

J'avais réalisé quelques essais de ce genre avec le protoxyde d'azote liquide, pendant le siège de Paris.

M. Turpin a eu récemment l'idée de recourir à l'acide hypoazotique, qui est plus maniable, attendu qu'il demeure liquide jusque vers 26° et peut dès lors être mélangé aisément avec divers composés combustibles, tels que le sulfure de carbone, l'éther, les essences de pétrole, etc. Voilà la base des *panclastites*, brevetées par cet ingénieux inventeur.

On ne sait pas encore jusqu'à quel point un corps aussi volatil que l'acide hypoazotique, et dont la vapeur est si dangereuse à respirer et si corrosive, peut se prêter aux applications. Mais on peut remarquer que ce corps représente à peu près de l'oxygène liquide, la perte d'énergie étant presque nulle dans sa formation (t. I, p. 195). Sa décomposition explosive offre l'inconvénient d'échauffer l'azote, qui n'intervient pas dans la combustion.

L'étude des mélanges de ce genre offre une très grande variété; mais les réactions qu'ils développent sont imparfaitement connues à l'exception de celles des systèmes qui répondent à une combustion totale. Je me bornerai donc à ceux-là.

Voici quelques chiffres qui mettent en évidence l'énergie théorique des mélanges, formés par le protoxyde d'azote liquide et par l'acide hypoazotique.

MATIÈRE EXPLOSIVE (1).	CHALEUR dégagée par 1 gr eau gazeuse.	VOLUME réduit des gaz formés (2).	PRESSION permanente à $\infty$ sous la densité de chargement $\frac{1}{n}$ (3).	PRESSION théorique au moment de l'explosion.
Protoxyde d'azote liquide et hydrure d'éthylène li- quifié $C^1H^2 + 7Az^2O^2.$	1356	0,79	$\frac{590}{n - 0,16}$ atm	$\frac{21700}{n}$
Éthylène (4) ou carbures liquides analogues $C^2H^4 + 6Az^2O^2.$	1418	0,76	$\frac{610}{n - 0,12}$	$\frac{22200}{n}$
Acétylène liquéfié (4) $C^2H^2 + 5Az^2O^2.$	1564	0,73	$\frac{640}{n - 0,07}$	$\frac{24300}{n}$
Benzine liquide $C^{12}H^{10} + 15Az^2O^2.$	1339	0,73	$\frac{640}{n - 0,07}$	$\frac{19600}{n}$
Cyanogène liquéfié (4) $C^2Az^2 + \frac{1}{2}Az^2O^2.$	1416	0,69	$\frac{600}{n}$	$\frac{26900}{n}$
Sulfure de carbone liquide $C^2S^2 + 6Az^2O^2.$	1017	0,59	$\frac{590}{n}$	$\frac{15350}{n}$
Nitrobenzine liquide $C^{12}H^9AzO^2 + 12\frac{1}{2}Az^2O^2.$	1346	0,71	$\frac{630}{n - 0,04}$	$\frac{22100}{n}$
Acide hypoazotique li- quide et hydrure d'éthy- lène liquide (5) $C^2H^2 + \frac{1}{2}AzO^2.$	1794	0,79	$\frac{644}{n - 0,28}$	$\frac{23800}{n}$
Cyanogène liquéfié $C^1Az^2 + 2AzO^2.$	1800	0,62	$\frac{620}{n}$	$\frac{25400}{n}$
Nitrobenzine liquide $C^{12}H^9AzO^2 + 6\frac{1}{2}AzO^2.$	1568	0,60	$\frac{480}{n - 0,12}$	$\frac{20000}{n}$
Sulfure de carbone liquide $C^2S^2 + 3AzO^2$ (6).	1129	0,47	$\frac{470}{n}$	$\frac{15040}{n}$
Nitroglycérine.	1460	0,72	$\frac{480}{n - 0,20}$	$\frac{19000}{n}$

(1) La chaleur de liquéfaction du protoxyde d'azote,  $Az^2O^2 = 11gr$  a été trouvée égale à  $4Cal$ , par Favre. J'admettrai le même chiffre pour les autres gaz liquéfiés envisagés ici.

(2) Ce volume doit être, en réalité, multiplié par  $(1 + \alpha t)$ , pour rendre l'eau réellement gazeuse à  $t$ . On s'est borné à deux décimales — observation qui s'applique aussi aux colonnes suivantes.

(3) L'acide hypoazotique n'est compatible à la longue ni avec l'éthylène, ni avec la benzine.

(4) M. Turpin n'emploie guère que la moitié de la proportion d'acide hypoazotique signalée ici; ce qui donne lieu à une combustion incomplète, avec dépôt de soufre, etc.

(5)  $n$  exprime dans  $n$  centimètres cubes; eau liquide. Ces chiffres ne sont applicables que si la valeur de  $n$  est assez grande pour que l'acide carbonique ne soit pas liquéfié. De même pour l'acide sulfureux, dans le cas du sulfure de carbone.

§ 5. — Gaz et poussières combustibles.

1. Un gaz peut constituer des mélanges explosifs, non seulement par son association avec un autre gaz, mais aussi avec une poussière solide ou liquide. De là résultent des systèmes tout particuliers. Leur caractère explosif est facile à concevoir : attendu que ces systèmes, une fois enflammés, donnent lieu à une expansion subite, avec accroissement de pression. Mais l'explosion d'un semblable système est nécessairement plus lente que celle d'un mélange purement gazeux : la propagation de la réaction ayant lieu seulement à mesure que chaque particule solide est atteinte par les gaz incandescents, provenant de la combustion des particules voisines. On conçoit par là l'influence exercée par la moindre trace de vapeur ou gaz combustible, déjà mêlée à l'air, pour faciliter l'inflammation.

2. On a remarqué des explosions de cet ordre dans les mines de charbon de terre, dans les moulins et magasins à farine, et dans les locaux renfermant du soufre en poudre impalpable.

Les nuages formés par les vapeurs de pétrole et autres carbures volatils ont aussi donné lieu à des explosions analogues, soit dans les caves et magasins, soit même en plein air, mais les effets sont ici d'un caractère mixte ; à cause de la tension propre de vapeur de ces carbures, dont une portion doit être envisagée comme gazeuse dans les mélanges.

3. Je m'occuperai seulement des mélanges formés par l'air associé avec une poussière combustible. Définissons d'abord les limites qui répondent au maximum d'effet avec les mélanges d'air et de poussière combustible, supposés réalisés dans les proportions convenables au moment de l'explosion.

1° *Mélanges d'air et de charbon.* — 1 mètre cube d'air peut donner naissance par son oxygène à 208^{lit} d'acide carbonique, réduit à 0° et 0^m, 76. Ce même volume d'air brûlerait 112^{gr} de carbone pur.

Or un pareil système, c'est-à-dire un mélange intime et aussi uniforme que possible d'air et de charbon en poudre, s'il était brûlé à volume constant, développerait une pression théorique de 15^{atm}, 5.

Si la dose du carbone était doublée (224^{gr}) et que tout pût se changer en oxyde de carbone, on obtiendrait 416^{lit} de ce dernier gaz et la pression développée serait de 6^{atm}, 7.

Les poussières charbonneuses peuvent à la rigueur être assimilées au carbone pour de semblables effets.

En tous cas, on voit que la limite maxima des pressions théoriques, développables par la combustion d'une poussière carbonneuse, est de l'ordre de grandeur des pressions développées par le grisou lui-même.

2° *Mélanges d'air et d'amidon.* — Soit la poussière d'amidon, que nous substituerons à la farine, pour la commodité du calcul : 1 mètre cube d'air brûlerait 255^{gr} d'amidon ( $C^{12}H^{10}O^{10}$ ), en développant une pression théorique un peu supérieure à celle que produirait le charbon (à cause de la vapeur d'eau).

3° *Mélanges d'air et de soufre.* — Enfin 1 mètre cube d'air brûlerait environ 300^{gr} de soufre en poudre, en développant une pression de 11^{atm.}

4. Les limites que nous venons de définir supposent une répartition uniforme de la poussière au sein de l'air, répartition qui ne peut être réalisée que dans des conditions toutes spéciales de mouvement et de division de la poussière. Aussi est-il difficile de les reproduire par expérience.

De tels systèmes d'ailleurs, en les supposant produits momentanément, ne peuvent subsister dans le même état, à moins d'une agitation très violente, parce que l'action de la pesanteur tend à en séparer les composants; contrairement à ce qui arrive pour les systèmes formés par les mélanges de deux gaz.

Par suite, dans un système de gaz et de poussières, les proportions relatives se modifient continuellement avec le temps, ainsi que les propriétés combustibles du système, lesquelles ne peuvent conserver leur maximum que pendant un court instant.

5. Mais, par contre, les poussières combustibles mêlées à l'air demeurent inflammables bien au delà des limites de combustibilité des mélanges purement gazeux et il suffit d'un seul grain enflammé pour propager la flamme, soit dans les couches voisines, soit à la surface des corps solides environnants.

Telles paraissent être les conditions les plus communes dans les accidents produits par les poussières inflammables au fond des mines : ils sont dus à une inflammation propagée, plutôt qu'à une explosion véritable. Cependant l'expansion des gaz est assez brusque pour produire de violents effets mécaniques, qui sont fort dangereux.

6. La propagation du feu dans un mélange d'air et de poussières combustibles est activée par les mouvements d'expansion et de projection des masses gazeuses, enflammées tout d'abord.

C'est ainsi que dans les mines de houille l'observation a conduit à attribuer un rôle particulièrement dangereux aux poussières charbonneuses, soulevées en tourbillon par un coup de mine et qui propagent l'inflammation et l'asphyxie dans les galeries, jusqu'à de très grandes distances. On a vu ainsi un coup de mine, dont le jet de flamme n'allait pas au delà de 4^m, propager la combustion dans les poussières soulevées jusqu'à une distance de plus de 14^m et atteindre des ouvriers qui se croyaient à l'abri.

Les coups de mine qui débourent sont surtout dangereux sous ce rapport.

A l'origine, il se produit une véritable amplification de la flamme; au delà, c'est une simple propagation de l'inflammation de la poussière.

Plus les poussières sont fines, plus le volume de la flamme initiale qui provoque le phénomène peut être restreint.

7. La proportion des matières volatiles que la poussière de houille peut fournir joue un rôle essentiel : car ces matières, réduites en vapeur par la combustion, concourent à leur tour à la propagation de l'inflammation.

Ces poussières ne brûlent d'ailleurs que d'une façon incomplète et en vertu d'une sorte de distillation, qui les dépouille de leur hydrogène et laisse comme résidu des parcelles de coke, adhérentes aux parois et aux boiseries. En raison de ce fait, ce n'est pas le mélange d'air et de poussière fait dans les proportions théoriques qui est le plus combustible, mais un mélange plus riche en carbone; attendu que les couches superficielles des grains prennent seules part à la combustion.

8. Enfin la propagation de l'inflammation se fait d'autant mieux que l'air de la mine renferme déjà quelque peu d'un gaz combustible, tel que le formène, souvent en proportion trop faible pour constituer à lui seul un mélange détonant avec l'air de la mine.

Dans des mélanges de ce genre, une poussière même inerte, telle que la magnésic, abaisse les limites de combustibilité : un mélange contenant seulement 2,75 centièmes de grisou peut ainsi brûler. Mais, dans ce cas, la combustion ne se propage point. Cette circonstance paraît due à l'emménagement de la chaleur par la magnésic, qui chauffe ensuite les parties gazeuses voisines et abaisse par là même leur limite de combustibilité (p. 163).

Les poussières combustibles sont évidemment plus efficaces. Elles accroissent d'ailleurs la violence de l'explosion produite par

le grisou, en raison du volume des gaz et de la chaleur supplémentaire qu'elles fournissent. En outre, elles tendent à accrottre la dose de l'oxyde de carbone, si dangereux pour les mineurs.

Toutes ces circonstances, observées par les ingénieurs et directeurs des mines, ont été l'objet d'expériences méthodiques de la part de M. Galloway et de M. Abel en Angleterre, ainsi que de MM. Mallard et Le Châtelier, en France (1), dans l'enquête instituée récemment par la Commission du grisou. Je renverrai pour plus de détails aux publications faites par cette Commission.

---

(1) *Annales des Mines*, janvier et février 1882.



## CHAPITRE IV.

### COMPOSÉS EXPLOSIFS DÉFINIS NON CARBONÉS.

#### § 1.

La liste générale de ces composés a été donnée à la p. 130; les seuls qui aient été l'objet d'expériences suffisamment précises pour en parler ici sont : le sulfure d'azote, le chlorure d'azote, le chlorate de potasse, et certains sels ammoniacaux des acides suroxygénés, tels que l'azotate, le perchlorate, le bichromate d'ammoniaque.

#### § 2. — Sulfure d'azote : $AzS^2$ .

1. Le sulfure d'azote renferme, pour 1^{ca} = 46^{sr} : 32^{sr} de soufre et 14^{sr} d'azote;

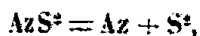
Soit pour 1^{ls} : soufre 69^{6sr}, azote 30,4^{sr}.

Sa densité est égale à 2,22.

Il est solide et cristallisé.

Chauffé à 207°, il se décompose, brusquement et avec explosion, en soufre et azote.

2. D'après l'étude thermique que nous avons faite de ce corps (t. I, p. 388), sa décomposition explosive sous pression constante,



dégage + 32^{ca}, 2 pour 46^{sr}; sous volume constant, + 31^{ca}, 9.

3. Elle développe : 11^{lit}, 16 d'azote.

Cela fait pour 1^{ls} : 69,4^{ca} et 2,42^{lit}, 6 d'azote réduit à 0° et 0^m, 760.

A la température de l'explosion, le soufre doit être envisagé comme gazeux et même comme possédant sa densité théorique, densité qu'il acquiert à partir de 800°, d'après MM. Troost et Deville. Le volume total des gaz pour 1^{ls} serait alors, à la température  $t$  : 485^{lit}, 2 (1 +  $zt$ ).

Pour calculer la pression théorique à volume constant, il faut

connaître les chaleurs spécifiques du soufre sous ses divers états et les chaleurs de transformation de ce corps passant de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état gazeux, enfin depuis l'état gazeux développé vers 448°, où le soufre possède une densité triple de sa densité théorique, jusqu'à l'état où il a repris sa densité normale. Ce calcul ne peut être effectué en se fondant uniquement sur les données expérimentales, qui font en partie défaut. Nous avons dit comment on peut y suppléer jusqu'à un certain point (t. I, p. 58). On y trouvera les données du calcul, dont je me bornerai à reproduire ici les résultats.

4. La température théorique développée par l'explosion du sulfure d'azote, à volume constant, peut être évaluée à 4375°.

5. Évaluons maintenant les pressions.

Soit d'abord la *pression permanente*, c'est-à-dire la pression après refroidissement, l'explosion ayant eu lieu dans une capacité constante. Pour une densité de chargement égale à l'unité, la pression, à 0°, serait : 242^{atm},6, si le volume occupé par le soufre était nul. Mais 1^m renferme en réalité 340^{cc} de soufre solide : la pression permanente deviendra dès lors : 367^{atm},6; soit 390^{kg} par centimètre carré, en admettant la loi de Mariotte.

Si le sulfure d'azote avait détoné dans une capacité entièrement remplie, c'est-à-dire dans son propre volume, 1^{kg} occuperait seulement 450^{cc}. Après explosion, le volume du soufre solide étant déduit, il resterait 110^{cc} pour l'azote : ce qui porterait la pression théorique à 2205^{atm},6; ou 2340^{kg} par centimètre carré.

En général, 1^{kg} de cette matière étant enfermé dans une capacité de  $n^{\text{m}}$ , c'est-à-dire étant admise la densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , la pression permanente par centimètre carré sera

$$\frac{250^{\text{kg}}, \frac{1}{n}}{n = 0,340}$$

valeur théorique dont la réalité se rapprochera d'autant plus que  $n$  sera plus grand.

6. Le calcul des pressions développées au moment même de l'explosion est plus hypothétique : nous le rappellerons cependant comme terme de comparaison (voir t. I, p. 59). Ce calcul doit s'établir en supposant le soufre gazeux, à la température de l'explosion.

La pression développée sera dès lors, pour une densité de char-

gement égale à l'unité

$$485^{atm}, 2 \left( 1 + \frac{t}{273} \right).$$

En supposant  $t = 4375^{\circ}$ , comme il a été dit plus haut,

$$1 + \frac{t}{273} = 17,0;$$

et le produit ci-dessus devient  $8246^{atm}$ ; soit  $8555^k$  par centimètre carré.

Si le sulfure d'azote détonait dans son propre volume, on aurait  $18702^k$ .

Plus généralement pour la densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , on aura

$$\frac{8555^k}{n}.$$

Tels sont les chiffres théoriques.

7. Voici les chiffres réels que nous avons obtenus, avec l'appareil décrit t. I, p. 48.

Densité de chargement.	Pressions.
0,1.....	815 ^k
0,2.....	1703
0,3.....	2441

Ce qui donne, pour une densité égale à l'unité :

815,0; 851,5; et 813,7: en moyenne 827,0; valeur à peine inférieure au chiffre 8555, déduit de la théorie.

Ces pressions sont voisines de celles du fulminate de mercure. Cependant le sulfure d'azote est beaucoup moins vif dans ses effets; sans doute en raison d'une certaine détente, produite par les transformations successives que le soufre éprouve en se refroidissant, changement de densité gazeuse, liquéfaction et solidification. Il en résulte que les effets produits par les deux substances, envisagées comme *détonateurs* et jouant le rôle d'amorce, doivent être très dissemblables.

### § 3. — Chlorure d'azote : Az Cl³.

1. Le chlorure d'azote est réputé l'un des corps les plus dangereux à manier, à cause de la facilité avec laquelle il détone par le choc, le frottement, ou le contact de divers corps.

2. Son équivalent = 120^{gr},5.

3. Composition :

Azote.....	116
Chlore.....	88½
	1000

4. Son état est liquide. Cependant il peut être évaporé dans un courant d'air à la température ordinaire.

5. Sa densité égale 1,65.

6. Le chlorure d'azote se décompose dès qu'on le chauffe, même au-dessous de 100°, et il se détruit lentement à la température ordinaire. Il détone au contact d'une multitude de corps.

7. Le chlorure d'azote détone en se résolvant en éléments :



Il développe ainsi 41^{lit},64 de gaz permanents; soit : 370^{lit},4 par kilogramme.

La quantité de chaleur dégagée dans cette réaction est considérable, mais mal connue. En effet, les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Hautefeuille sur ce point (*) ont fourni deux nombres qui, calculés avec les valeurs actuellement adoptées pour les chaleurs de formation de l'ammoniaque et de son chlorhydrate, (t. I, p. 356 et 363) discordent presque du simple au double.

8. On peut cependant évaluer la *pression permanente*.

Pour une densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , elle serait  $\frac{370^{\text{lit}},4}{n}$ , soit

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 152. Les auteurs ont employé deux réactions : celle du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque, en présence de l'eau, et celle de l'acide hypochloreux sur le même sel, et ils ont cru que les résultats qui se déduisent de leurs mesures étaient concordants. Mais les valeurs déduites des données mêmes qu'ils ont adoptées, en écartant certaines fautes de calcul, seraient : — 51,7 et — 39,3.

Si l'on fait le compte, toujours à l'aide de leurs mesures, mais au moyen des chaleurs de formation actuellement reçues pour l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique et le chlorhydrate d'ammoniaque, on trouve : — 57,8 et — 37,8.

La discordance de ces résultats tient probablement à ce que les réactions ne se passent pas complètement d'après les formules indiquées. Il conviendrait de reprendre ces mesures, en opérant sur du chlorure d'azote pur, et par voie de décomposition, la synthèse étant ici fort incertaine.

$\frac{382^{kg},7}{n}$  par centimètre carré, en admettant  $n$  assez grand pour que le chlore ne prenne pas l'état liquide.

Au contraire, si le chlore est liquéfié, la densité du chlore liquide étant 1,33, 1065^{cc} de ce corps occuperont 807^{cc}, et dès lors la pression développée par l'azote, qui formait le quart seulement du volume gazeux, sous la pression normale, sera  $\frac{95^{kg},7}{n - 0,80}$ ; chiffre fort inférieur à celui que fournit le sulfure d'azote.

9. Le travail maximum que le chlorure d'azote puisse développer est considérable; mais les données actuelles tendent à montrer que ce travail est fort inférieur à celui de la poudre noire, lorsque ces deux substances font explosion sous le même poids, dans une capacité égale quelle qu'elle soit.

Ce sont là des résultats qui semblent contredire, à première vue, ce que l'on sait des phénomènes terribles produits par l'explosion du chlorure d'azote. Le chlorure d'azote, en effet, est regardé comme le type de ces substances brisantes, qui ne peuvent être employées dans les armes, pour effectuer les mêmes travaux de projection que la poudre réalise par sa détente progressive.

10. Tâchons de nous rendre compte de ces différences. La principale, sans doute, doit être attribuée à la nature des produits de l'explosion et à l'absence complète de tout composé susceptible de dissociation. En effet, la pression et le travail résultent de la chaleur dégagée de la décomposition du chlorure d'azote. Or, celle-ci donne naissance à des corps élémentaires, qui n'ont aucune tendance à se recombinaison, quelles que soient la température et la pression. La pression initiale atteindra donc tout d'abord son maximum, et le chlorure d'azote fournira de suite tout le travail dont il est susceptible: soit en disloquant les matériaux sur lesquels il agit; soit en les écrasant, s'ils ne sont pas suffisamment compacts; soit enfin en leur communiquant sa force vive, sous forme de mouvements de projection et de rotation.

Il y a plus: la pression décroîtra très brusquement, tant par le fait de ces transformations que par celui du refroidissement et de la détente des gaz; et elle décroîtra sans qu'aucune nouvelle quantité de chaleur, reproduite à mesure, intervienne pour modérer la chute rapide des pressions. Pression initiale énorme et s'abaissant presque subitement, ce sont là des conditions éminemment

favorables à la rupture des vases qui contiennent le chlorure d'azote.

Ces conditions contrastent avec celles qui président à la combustion de la poudre, puisque dans cette dernière l'état final de combinaison des éléments ne se produit pas tout d'abord d'une manière complète et qu'il devient plus avancé, à mesure que la température s'abaisse. La pression initiale pourrait donc être moindre avec la poudre qu'avec le chlorure d'azote. Mais, en revanche, elle décroît moins vite, à cause de l'intervention des nouvelles quantités de chaleur reproduites pendant la période du refroidissement. J'ai déjà insisté sur ces considérations (t. I, p. 28).

Pour achever d'expliquer les différences observées entre les propriétés du chlorure d'azote et celles de la poudre ordinaire, il convient de tenir compte en outre de la durée des réactions moléculaires. En effet, la transformation presque instantanée du chlorure d'azote développe des pressions dont le brusque accroissement ne donne pas aux corps environnants le temps de se mettre en mouvement pour y obéir graduellement. On sait qu'il suffit d'une pellicule d'eau à la surface du chlorure d'azote pour produire de tels effets.

11. Il conviendrait de parler maintenant de l'*iodure d'azote*, composé si sensible au choc et à la friction que l'on ne peut pour ainsi dire pas l'isoler. Chacun a vu les expériences dont ce corps est le sujet dans les cours publics. Mais il est si instable, que l'on n'a pas réussi jusqu'à présent à en déterminer avec certitude la composition. Aucun essai n'a été fait pour en mesurer la chaleur de formation.

#### § 4. — Chlorate de potasse : $\text{ClO}^{\circ}\text{K}$ .

1. Le chlorate de potasse n'est pas explosif par simple choc ou friction, à la température ordinaire. Cependant le sel en poudre, enveloppé dans une mince feuille de platine et frappé fortement avec un marteau sur une enclume, développe quelque dose de chlorure; c'est-à-dire qu'il éprouve une décomposition partielle.

Lorsqu'il est fondu et échauffé trop brusquement, il se décompose avec incandescence et donne lieu parfois à des explosions dangereuses. En raison de cette circonstance, on croit utile de présenter les chiffres suivants.

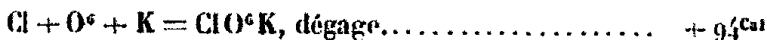
2. Le chlorate de potasse a pour équivalent : 122,6.

3. Composition :

Oxygène.....	392	}	608
Potassium.....	319		
Chlore.....	289		
	1000		

4. Densité ; 2,33.

5. Chaleur de formation



6. Le sel fond à 334°, sans éprouver de décomposition ; du moins si l'on opère à température fixe.

Il se décompose lentement à 352° ; mais plus rapidement, si l'on en élève brusquement la température.

Cette décomposition s'opère suivant deux procédés distincts.

En effet, le sel chauffé avec précaution fournit une grande quantité de perchlorate de potasse :



réaction qui dégage + 51^{cal},5, mais qui ne donnerait lieu à aucun gaz, si elle se développait seule.

En fait, elle est toujours accompagnée par une autre transformation, effectuée sur une portion notable de matière : c'est la décomposition directe du chlorate de potasse en chlorure de potassium et oxygène,



La dernière réaction devient de plus en plus prédominante, à mesure que l'on opère à une température plus haute ou que l'on surchauffe les substances. Elle paraît même s'opérer seule, en présence de l'oxyde de cuivre ou du bioxyde de manganèse.

7. Cette décomposition, rapportée à la température ordinaire, dégage + 11^{cal}, sous une pression constante ; soit + 11,8 à volume constant.

Cela fait par kilogramme : 81^{cal},6 à pression constante ; et 87^{cal},4 à volume constant ;

A 350° et au-dessus, cette réaction dégage davantage de chaleur,

le chlorate de potasse étant fondu; mais on ne peut donner le chiffre exact, la chaleur de fusion du sel n'ayant pas été mesurée.

8. On obtient ainsi 33^{lit},48 de gaz (volume réduit);

Soit par kilogramme : 273^{lit},1, sous la pression normale et à 0°.

9. La chaleur spécifique moléculaire du chlorure de potassium étant 12,9 et la chaleur spéciale moléculaire de l'oxygène, 0°, à volume constant, 7,4, cela fait en tout 20,3. On en conclut que, si ces données demeuraient constantes, la température théorique des produits serait 581°, à volume constant.

Le corps initial étant pris à  $t$ , la température théorique serait  $581° + t$ . Soit, par exemple,  $t = 400°$ ; la température développée par la décomposition atteindrait 982°. Elle serait même alors accrue de quelques centaines de degrés, en raison de la chaleur de fusion du chlorate de potasse.

Ces données théoriques n'ont rien qui s'écarte trop des résultats observables, si l'on tient compte de l'incandescence développée au moment de la décomposition explosive du chlorate de potasse.

10. La pression permanente, après refroidissement, s'évalue en retranchant le volume du chlorure de potassium; soit 30,4^{cc} par kilogramme de la capacité fixe, où s'est opérée la décomposition.

Pour une densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , on a

$$\frac{273,1 \text{ lit}, 1}{n - 0,304}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\frac{284,5 \text{ lit}, 2}{n - 0,304}$$

ce qui fait pour  $n = 1$  : 405^{lit} par centimètre carré.

Si l'on suppose le chlorate détonant dans son propre volume;

$n = \frac{1}{2,33} = 0,429$ ; c'est-à-dire la pression permanente serait : 2,306^{lit}.

11. A la température même de la décomposition, celle-ci étant supposée produite sans le concours d'un échauffement extérieur, la pression théorique est à peu près triplée. Elle devient, en effet, en



négligeant la dilatation du chlorure de potassium,

$$\frac{273,1 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}{n - 0,304} = \frac{855^{\text{mm}}}{n - 0,304} = \frac{819^{\text{mm}}}{n - 0,304},$$

par centimètre carré.

Ce qui fait, pour  $n = 1$ : 1248^{kg}.

§ 5. — Azotite d'ammoniaque :  $\text{AzO}^{\text{H}}$ ,  $\text{AzH}^{\text{H}}$ .

1. L'équivalent est égal à 64^g.

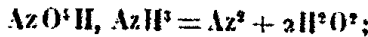
2. Voici la composition :

Azote.....	437,5	}	Eau.....	562,5
Hydrogène.....	62,5			
Oxygène.....	500,0			
	1000,0			

La densité n'est pas connue.

3. Le sel sec peut détoner lorsqu'on le chauffe brusquement, même au-dessous de 80°.

4. Il se décompose principalement en eau et azote :



ce qui fournit 22^{lit}, 32 de gaz permanents; soit pour 1^{kg}: 349^{lit}.

5. La réaction même dégage + 73^{cal}, 2 à pression constante, et + 73^{cal}, 4 à volume constant; soit pour 1^{kg}: 1144^{cal} à pression constante; 1153^{cal} à volume constant.

6. A la température de l'explosion, l'eau est gazeuse; ce qui triple le volume des gaz. Ceux-ci occupent donc

$$65^{\text{lit}}, 96 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Par contre, la chaleur développée doit être rapportée à la formation de l'eau gazeuse; ce qui la réduit à + 53^{cal}, 8.

7. La température théorique des produits s'obtiendra en divisant 53,800 par 19, 2, ce qui donne 2800°.

8. La pression permanente s'obtient en retranchant de la capacité fixe le volume de l'eau, soit 562^{cc}, 5 pour 1^{kg}.

Pour la densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , elle sera donc

$$\frac{349^{\text{atm}}}{n - 0,5625};$$

soit

$$\frac{361^{\text{kg}}}{n - 0,56}.$$

Pour  $n = 1$ : 820^{kg} par centimètre carré.

9. A la température théorique de la décomposition, la pression devient, l'eau étant gazeuse,

$$\frac{1147 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}{n} = \frac{12961^{\text{atm}}}{n}, \text{ ou } \frac{13393^{\text{kg}}}{n};$$

ce qui fait, pour  $n = 1$ : 13393^{kg} par centimètre carré.

§ 6. — Azotate d'ammoniaque :  $\text{AzO}^{\text{H}}, \text{AzH}^{\text{H}}$ .

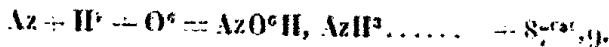
1. Équivalent = 80^{gr}.

2. Composition :

Azote.....	350	{	Eau.....	450
Hydrogène.....	50		Oxygène excédant....	200
Oxygène.....	600			
	1,000			

3. Densité, 1,707.

4. Chaleur de formation depuis les éléments :



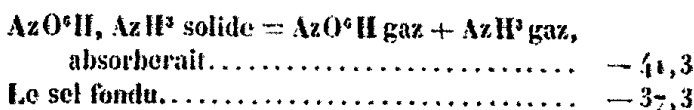
5. Ce sel commence à se décomposer un peu au-dessus de 100°, non sans se sublimer en partie (t. I, p. 364). Vers 200°, il se sépare assez nettement en protoxyde d'azote et eau, sans que cette destruction ait lieu cependant à une température fixe.

Si l'on surchauffe, et surtout à partir de 230°, la décomposition s'accélère de plus en plus (*nitrum flammans*), et elle finit par devenir explosive, en même temps que le sel entre en incandescence (t. I, p. 20).

6. Une décomposition brusque fournit, en même temps que le protoxyde d'azote, divers produits répondant à des décompositions simultanées; de telle sorte que l'azotate d'ammoniaque peut éprouver huit transformations distinctes, dont plusieurs simultanées dans certaines décompositions explosives. Nous allons les énumérer, en évaluant pour chacune d'elles la chaleur mise en jeu, la pression permanente, la température théorique et la pression théorique.

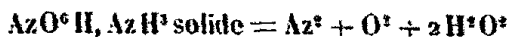
7. 1° La volatilisation intégrale absorbe une quantité de chaleur inconnue; elle ne donne lieu dès lors à aucun calcul.

8. 2° La dissociation intégrale en acide et base



Cela fait, pour 1^{kg} de sel solide: — 516^{cal}. Dès lors cette réaction n'est pas explosive et ne saurait être produite sans énergie étrangère.

9. 3° La formation de l'azote et de l'oxygène libre



dégagerait au contraire de la chaleur; soit, sous pression constante,

L'eau liquide: + 50^{cal}, 1; l'eau gazeuse: + 30,7;

A volume constant, ces chiffres deviennent + 50,9 et + 33,7.

Il se produit ainsi, à la température  $t$ , un volume gazeux égal à

$$33^{\text{m}}, 5 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau liquide;}$$

ou bien

$$78^{\text{m}}, 1 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau gazeuse.}$$

Soit pour 1^{kg}:

$$418^{\text{m}}, 7 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau liquide;}$$

ou bien

$$976^{\text{m}} \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau gazeuse.}$$

La température théorique, développée à volume constant, serait

$$\frac{32,700}{21,6} = 1501^{\circ}.$$

La pression permanente à 0°, en tenant compte du volume de l'eau liquide (450^{cc} pour 1^{kg}), sera, pour une densité de chargement  $\frac{1}{n}$ :

$$\frac{418^{\text{atm}},7}{n - 0,450}$$

soit

$$\frac{432^{\text{kg}}}{n - 0,450}$$

Pour  $n = 1$ , on aurait en théorie 787^{kg} par centimètre carré.

Le sel décomposé dans son propre volume, c'est-à-dire 1^{er} occupant 0^{cc},585, la pression permanente devient 3200^{kg}.

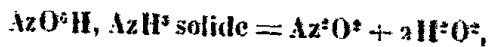
A la température développée par la décomposition, l'eau étant gazeuse, la pression théorique serait

$$\frac{976 \left( 1 + \frac{0,01}{273} \right)}{n} = \frac{6344^{\text{atm}}}{n}; \quad \text{ou bien} \quad \frac{6555^{\text{kg}}}{n}$$

Le sel étant décomposé dans le volume même qu'il occupe à l'état solide : 11200^{kg}.

Ces valeurs représentent le maximum des effets que puisse produire la décomposition de l'azotate d'ammoniaque, les réactions suivantes produisant toutes moins de chaleur et un moindre volume de gaz.

10. 1^{re} La formation du protoxyde d'azote et de l'eau est la réaction prépondérante, lorsqu'on procède par échauffement progressif. Cette réaction,



dégagerait :

Eau liquide : + 29^{cal},5 à pression constante; + 30,1 à vol. constant.  
Eau gazeuse + 10^{cal},2                   "                   + 12,0           "

Le volume des gaz produits à la température  $t$  sera :

$$+ 22^{\text{lit}},3 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \quad \text{l'eau liquide;}$$

$$+ 66^{\text{lit}},9 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \quad \text{l'eau gazeuse;}$$

soit, pour  $t^{\text{es}}$  :

$$278^{\text{at}}, 7 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau liquide;}$$

$$836^{\text{at}}, 2 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau gazeuse.}$$

La température théorique est, à volume constant :  $\frac{12000}{21,6} = 555^{\circ}$ .

La pression permanente, à  $0^{\circ}$  :

$$\frac{278^{\text{at}}, 7}{n - 0,45}, \text{ soit } \frac{288^{\text{ks}}}{n - 0,450};$$

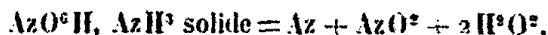
mais cette valeur n'est applicable que si  $n$  est assez grand pour que le protoxyde d'azote ne se liquéfie point. Pour les fortes densités de chargement, elle devient fictive.

A la température théorique, l'eau étant gazeuse, la pression serait

$$\frac{836, 2 \left( 1 + \frac{555}{273} \right)}{n} = \frac{2559^{\text{atm}}}{n}; \text{ soit } \frac{264^{\text{ks}}}{n}.$$

Le sel se décomposant dans le volume qu'il occupe à l'état solide :  $4500^{\text{ks}}$ . Toutes ces valeurs n'atteignent guère plus du tiers des chiffres répondant à la formation de l'azote libre.

#### 11. 5° La formation du bioxyde d'azote,



dégagerait :

Eau liquide : +  $28^{\text{at}}, 5$  à pression constante ; +  $29,3$  à vol. constant ;

Eau gazeuse : +  $9^{\text{at}}, 2$  " " +  $11,2$  " "

Le volume des gaz produits à la température  $t$  :

$$33^{\text{at}}, 5 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau liquide;}$$

$$78^{\text{at}}, 1 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau gazeuse.}$$

Ce volume est le même que dans le cas de la formation de l'azote libre.

La température théorique, à volume constant :  $\frac{11200}{21,6} = 518^{\circ}$ .

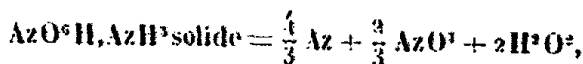
La pression permanente, à  $0^{\circ}$ , est la même que pour la formation de l'azote libre, soit :  $\frac{432^{kg}}{n = 0,450}$ ; elle est d'ailleurs fictive pour les fortes densités de chargement, le bioxyde d'azote se liquéfiant.

À la température théorique, l'eau gazeuse, la pression serait

$$\frac{976 \left( 1 + \frac{518}{273} \right)}{n} = \frac{2753^{kg}}{n}; \text{ soit } \frac{2840^{kg}}{n}.$$

Le sel décomposé dans le volume qu'il occupe à l'état solide :  $4860^{kg}$ ; valeurs voisines de celles qui répondent au protoxyde d'azote.

### 12. 6° La formation du gaz azoteux,



dégagerait :

Eau liquide : +  $42^{\text{cat}}, 5$ , à press. constante ; +  $43, 1$ , à vol. constant ;

Eau gazeuse : +  $23^{\text{cat}}, 3$  " " +  $25, 1$  " "

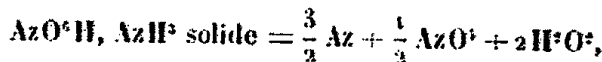
Le volume des gaz à la température  $t$  est le même que pour le protoxyde d'azote, soit :

$$+ 22^{\text{lit}}, 3 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau supposée liquide ;}$$

$$+ 66^{\text{lit}}, 9 \left( 1 + \frac{t}{273} \right), \text{ l'eau supposée gazeuse.}$$

En tous cas, cette réaction ne peut se développer que sur une fraction de matière ; l'acide azoteux existant seulement à l'état dissocié, en présence du bioxyde et du gaz hypoazotique excédants. Il paraît dès lors inutile de donner les calculs relatifs aux pressions et aux températures, remarque qui s'applique également aux réactions suivantes.

### 7° La formation du gaz hypoazotique,



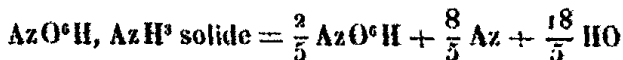
dégagerait :

Eau liquide : +  $48^{\text{cat}}, 8$  à pression constante ; +  $49, 5$  à vol. constant

Eau gazeuse : +  $29^{\text{cat}}, 5$  " " +  $31, 4$  " "

Le volume des gaz, à la température  $t$ , est le même que pour le protoxyde d'azote et pour le gaz azoteux.

8° La formation de l'acide azotique gazeux



dégagerait, l'acide et l'eau gazeuse et non combinés entre eux : + 33^{Cal}, 4 à pression constante ; + 35^{Cal}, 1 à volume constant.

Le volume des gaz à la température  $t$ , l'eau et l'acide affectant l'état gazeux, serait 67^{lit}  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

Celui des gaz permanents : 17^{lit}, 8  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$  ; c'est le moindre de tous. La pression permanente serait aussi la plus faible de toutes. Au contraire, la chaleur dégagée est la plus forte. Mais ce mode de décomposition est accessoire.

13. Nous avons cru utile de développer l'étude des modes de décompositions multiples et simultanées de l'azotate d'ammoniaque, comme typiques dans l'étude des matières explosives ; cette multiplicité de réactions simples n'étant pas connue en général avec précision pour les autres corps. On remarquera à cet égard que, dans les décompositions explosives de ce sel, la chaleur à volume constant peut varier de + 35^{Cal}, 1 à 11^{Cal}, 2 ; le volume des gaz, de 62^{lit}, 5  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$  à 78^{lit}, 1  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

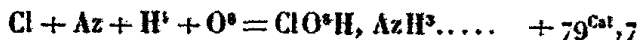
§ 5. — Perchlorate d'ammoniaque :  $\text{ClO}^{\circ}\text{H}, \text{AzH}^{\circ}$ .

1. Équivalent : 117,5.

2. Composition :

Cl.....	302
Az.....	119
H.....	34
O.....	545
	1000

3. Chaleur de formation depuis les éléments :



4. La décomposition de ce sel par la chaleur a été étudiée pré-

cédemment (p. 114). Elle se résume dans une réaction principale :  
 $\text{ClO}^3\text{H}$ ,  $\text{AzH}^3$  solide =  $\text{Cl}$  +  $\text{O}^1$  +  $\text{Az}$  +  $4\text{HO}$  gazeuse... +  $38^{\text{cal}}$ , 3  
 l'eau liquide : +  $58$ , 3. Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $4963^{\text{cal}}$ .

A volume constant, on aurait : +  $59^{\text{cal}}$ , 5, eau liquide; et +  $40^{\text{cal}}$ , 7, eau gazeuse.

5. Cette réaction produit, à la température  $t$ , l'eau supposée liquide :  $44^{\text{lit}}$ , 6  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

L'eau gazeuse :  $89^{\text{lit}}$ , 3  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $379^{\text{lit}}$ , 6  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau liquide; et  $759^{\text{lit}}$ , 2  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau gazeuse.

6. Température théorique, à volume constant :

$$\frac{40700}{34,9} = 1563^{\circ}.$$

7. La pression permanente à  $0^{\circ}$ , pour une densité de chargement  $\frac{t}{n}$ , en tenant compte du volume de l'eau liquide ( $307^{\text{cc}}$  pour  $1^{\text{kg}}$ ), serait

$$\frac{379^{\text{atm}}, 6}{n - 0,307}; \quad \text{soit} \quad \frac{391^{\text{kg}}}{n - 0,307}.$$

Mais ce chiffre ne s'applique qu'aux faibles densités de chargement. En effet, pour de fortes densités, le chlore est liquéfié et occupe  $327^{\text{cc}}$ . Le volume des gaz permanents est par là diminué d'un quart.

La pression permanente devient dès lors  $\frac{291^{\text{kg}}}{n - 0,534}$ ; ce qui fait pour  $n = 1$  :  $631^{\text{kg}}$  par centimètre carré.

A la température théorique de la décomposition, l'eau et le chlore étant gazeux, la pression devient

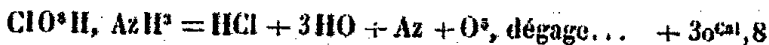
$$\frac{893^{\text{atm}} \left(1 + \frac{1563}{273}\right)}{n} = \frac{6004^{\text{atm}}}{n}, \quad \text{ou} \quad \frac{6201^{\text{kg}}}{n};$$

chiffres qui ne sont pas fort éloignés des effets maximum dont l'azotate d'ammoniaque est susceptible.

La décomposition qui a servi de base aux calculs précédents n'est pas exclusive, quelque peu de perchlorate se décomposant en



même temps avec formation d'acide chlorhydrique; or,



en produisant 100^{lit}, 4  $\left(1 + \frac{4}{273}\right)$  de gaz. Mais cette réaction est accessoire.

§ 8. — Bichromate d'ammoniaque :  $\text{Cr}^2\text{O}^6, \text{AzH}^3, \text{HO}$ .

1. Nous prendrons ce sel comme type des sels ammoniacaux formés par les oxacides métalliques.

Son équivalent est représenté par 196, 4.

2. Composition :

Az .....	111
Cr.....	41,5
H.....	32
O.....	412
	1000

3. La chaleur de formation depuis les éléments ne peut être calculée, la chaleur d'oxydation du chrome étant inconnue. Mais la décomposition du sel ne produisant pas d'oxyde inférieur au sesquioxyde de chrome, il suffit d'en évaluer la formation depuis cet oxyde et depuis l'eau préexistante que renferment les sels d'ammoniaque.

J'ai trouvé ainsi (1) :

Cr ² O ³ précip. + O ³ + H ³ + Az = Cr ² O ⁶ , AzH ³ + HO solide.	+ 79,0 ^{Cal}
Cr ² O ³ précip. + HO liquide + O ³ + H ³ + Az = Cr ² O ⁶ , AzH ³ , HO solide, dégage .....	+ 44,5
Cr ² O ³ précip. + O ³ + AzH ³ dissoute + HO liquide = Cr ² O ⁶ , AzH ³ , HO, solide.....	+ 23,5
» dissous.....	+ 17,3

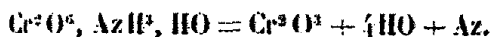
Quelques remarques sont ici nécessaires.

Les chiffres ci-dessus sont relatifs à un état spécial de l'oxyde de chrome, celui de l'oxyde de chrome précipité à froid, de l'alun de chrome étendu, par la potasse étendue, employée à dose strictement équivalente. Mais ils varient suivant les états multiples de cet

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 399 et 536.

oxyde (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 87); la variation par l'oxyde précipité peut s'élever jusqu'à  $+6^{\text{cal}},9$  d'après mes observations. Avec l'oxyde anhydre et surtout avec cet état qui se produit avec incandescence (Berzélius), l'écart serait plus grand encore : circonstance qui explique la résistance plus grande aux acides de l'oxyde de chrome calciné. Dans le cas de la formation des chromates, la chaleur dégagée devrait être diminuée de la chaleur de transformation de l'oxyde de chrome ordinaire en oxyde calciné, par exemple soit  $-q$ . Cette quantité s'ajoute au contraire à la chaleur dégagée par les décompositions explosives dans lesquelles les chromates interviennent.

4. Le bichromate d'ammoniaque, chauffé vivement, entre en incandescence et se décompose tumultueusement, avec formation d'eau et d'oxyde de chrome, en vertu d'une véritable combustion interne,

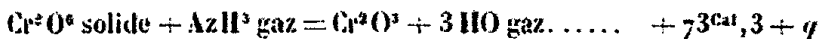


Cette réaction dégage :

Eau liquide :  $+59^{\text{cal}}$ , à press. constante;  $+60^{\text{cal}},4$ , à vol. constant;

Eau gazeuse :  $+39^{\text{cal}},0 + q$ , à press. const.;  $+40^{\text{cal}},4$ , »

La réaction directe de l'acide chromique sur le gaz ammoniac, en l'absence de l'eau, dégagerait près du double :



à pression constante.

5. La décomposition explosive du bichromate d'ammoniaque produit les volumes gazeux suivants :

L'eau liquide,  $11^{\text{lit}},2 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ;

L'eau gazeuse,  $55^{\text{lit}},7 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :

$88^{\text{lit}},6 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau liquide;

$44^{\text{lit}},3 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau gazeuse.

6. Température théorique, à volume constant (l'oxyde de chrome solide) :  $+\frac{40,400}{31,1} = 1300^{\circ}$ ; ou plus exactement :  $1300^{\circ} + \frac{q}{31,1}$ .

7. Pression permanente à 0°, en tenant compte du volume de l'eau liquide et de l'oxyde de chrome (densité = 5,2),

$$\frac{88^{\text{atm}},6}{n - 0,401}; \text{ soit } \frac{91^{\text{kg}},6}{n - 0,401}.$$

Pour  $n = 1$ , on a 153^{kg} par centimètre carré, pression bien plus faible que celle des corps précédents.

A une haute température, la vaporisation de l'eau tend à quintupler la pression qui serait attribuable à l'azote seul.

Ainsi, à la température théorique, de la décomposition on aurait la pression (1)

$$\frac{413^{\text{atm}} \left( 1 + \frac{1300}{273} \right)}{n - 0,116} = \frac{2570^{\text{atm}}}{n - 0,116}; \text{ soit } \frac{2656^{\text{kg}}}{n - 0,116}.$$

Pour  $n = 1$ , ce chiffre s'élève à 2990^{kg} environ.

Toutes ces valeurs sont bien plus faibles que celles relatives aux corps précédents, c'est-à-dire à l'azotate et au perchlorate d'ammoniaque.

---

(1) En négligeant la quantité  $q$ .

## CHAPITRE V.

### ÉTHERS AZOTIQUES PROPREMENT DITS.

#### § 1.

Nous signalerons les éthers suivants, envisagés comme types des dérivés azotiques d'alcools monoatomiques et polyatomiques :

L'éther azotique de l'alcool ordinaire, dont j'ai mesuré la chaleur de formation;

L'éther méthylazotique, employé naguère dans l'industrie des matières colorantes;

L'éther diazotique du glycol, remarquable parce que sa décomposition répond à une combustion totale sans excès d'aucun élément.

L'éther triazotique de la glycérine, ou nitroglycérine;

Enfin l'éther hexazotique de la mannite, ou nitromannite.

Il conviendrait d'y joindre, pour mémoire, les mélanges explosifs formés par l'association d'un composé organique avec l'acide azotique fumant, ou bien avec l'acide hypoazotique; mais ces mélanges sont étudiés ailleurs.

#### § 2. — Éther éthylazotique : $C^2H^5(AzO^2H)$ .

1. Équivalent : 91.

2. Composition :

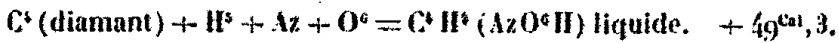
C =	26,4
H =	5,5
Az =	15,4
O =	52,7
	1000

3. Le corps est liquide; il bout à 86°.

4. Densité : 1,132 à 0°.

5. Cet éther peut être enflammé, lorsqu'on opère sur une petite quantité de matière liquide. Il se forme ainsi de la vapeur nitreuse en abondance; mais, pour peu que l'on surchauffe à l'avance la vapeur de l'éther au-dessus de 140°, il détone avec violence.

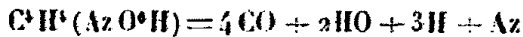
6. La chaleur de formation depuis les éléments a été trouvée (p. 21) :



Dans l'état gazeux, elle doit être voisine de + 42^{cal}.

La chaleur de combustion totale du corps liquide par un excès d'oxygène : + 311^{cal}, 2.

7. La décomposition suivante :



dégagerait, l'éther et l'eau liquide : + 71^{cal}, 3 à pression constante; + 73^{cal}, 5 à volume constant. Tous les corps supposés gazeux, la chaleur dégagée doit être voisine de la même valeur.

Enfin l'éther liquide, l'eau gazeuse, on aurait : + 61^{cal}, 3, à pression constante; + 64^{cal}, 6, à volume constant.

Pour 1^{kg}, on aurait, à pression constante, l'éther et l'eau liquide : 783^{cal}, 5; à volume constant, 791^{cal}, 6.

On n'examinera pas ici les autres modes de décomposition possibles.

8. Le volume des gaz permanents, à la température  $t$ , sera, pour 1^{kg} = 916^{cc} :

$$89^{\text{lit}}, 3 \left( 1 + \frac{t}{273} \right); \text{ l'eau gazeuse } 111^{\text{lit}}, 6 \left( 1 + \frac{t}{273} \right).$$

Soit pour 1^{kg} : 981^{lit}, 3  $\left( 1 + \frac{t}{273} \right)$ , pour les gaz permanents; 1226^{lit}  $\left( 1 + \frac{t}{273} \right)$ , si l'on y ajoute l'eau gazeuse.

9. La température théorique, à volume constant :

$$\frac{64000}{26,4} = 2424^{\circ}.$$

10. La pression permanente, à 0° (l'eau liquide occupant 198^{cc}) :

$$\frac{981^{\text{atm}}}{n - 0,198} \quad \text{ou} \quad \frac{1016^{\text{kg}}}{n - 0,198}.$$

Mais cette formule n'est applicable qu'aux faibles densités de chargement, à cause de la liquéfaction de l'acide carbonique produite sous de fortes densités.

8. La pression développée à la température théorique et calculée d'après les lois des gaz :

$$\frac{1226^{\text{atm}} \left( 1 + \frac{2425}{273} \right)}{n} = \frac{12137^{\text{atm}}}{n} ; \text{ soit } \frac{12541^{\text{atm}}}{n}$$

§ 3. — Éther méthylazotique :  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{AzO}^6\text{H})$ .

1. Équivalent : 77.

2. Composition :

C.....	156
H.....	39
Az... ..	182
O.....	623
	1000

3. Ce corps est liquide; il bout à 66°.

4. Densité à 20° : 1,182.

5. Cet éther peut être enflammé en petite quantité, à la température ordinaire; mais sa vapeur surchauffée vers 150° détone violemment. Elle peut même détoner à froid, au contact d'une flamme (explosion de Saint-Denis, 19 novembre 1874), et communiquer la détonation à l'éther liquide.

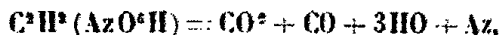
6. Chaleur de formation depuis les éléments (p. 27) :

$$\text{C}^2(\text{diamant}) + \text{H}^2 + \text{Az} + \text{O}^6 = \text{C}^2\text{H}^2(\text{AzO}^6\text{H}) \text{ liquide...} + 39,6^{\text{Cal}}$$

7. L'éther gazeux, ce chiffre doit être voisin de..... + 32

La chaleur de combustion totale du corps liquide..... + 157,9

8. En admettant la décomposition suivante :



la chaleur dégagée à pression constante serait

$$\text{L'éther liquide, l'eau gazeuse.....} + 113,8^{\text{Cal}}$$

à pression constante; + 114^{Cal}, à volume constant.

L'éther et l'eau liquide.....	+ 133,8 ^{Cal}
Soit pour 1 ^{kg} .....	1605

Tous les corps gazeux, la chaleur dégagée demeure voisine.

9. Le volume des gaz permanents, pour 1^{er} :  $33^{\text{lit}}, 5 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ;  
 pour l'eau gazeuse :  $66^{\text{lit}}, 9 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ;

Soit pour 1^{kg}, pour les gaz permanents :  $435^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ;

Pour l'eau gazeuse :  $869^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

10. Température théorique, à volume constant :

$$\frac{114900}{19,3} = 5984^{\circ}.$$

11. Pression permanente, à 0° ( l'eau liquide occupe 351^{cc} ) :

$$\frac{435^{\text{atm}}}{n - 0,351}, \quad \text{ou} \quad \frac{448^{\text{kg}}}{n - 0,351}.$$

Cette valeur est applicable seulement aux faibles densités de chargement, c'est-à-dire dans les limites où l'acide carbonique conserve l'état gazeux.

12. Pression à la température théorique, calculée d'après les lois des gaz :

$$\frac{669^{\text{atm}} \left(1 + \frac{5984}{273}\right)}{n} = \frac{1505,2^{\text{atm}}}{n};$$

soit : 1553,4^{kg} par centimètre carré.

Les pressions permanentes sont bien plus faibles que pour l'éther éthylazotique; mais la chaleur dégagée est plus que double, ce qui donne un avantage à la pression théorique.

§ 4. — Éther glycoldiazotique :  $C^3H^2(AzO^6H)^2$ .

1. Équivalent : 152.

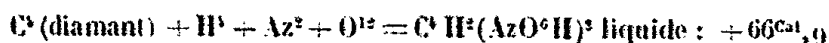
2. Composition :

C.....	158
H.....	26
Az.....	184
O.....	632
	<hr/>
	1000

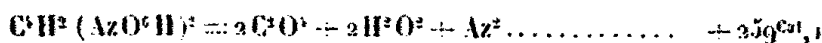
Cette composition est très voisine de celle de l'éther méthylazo-  
tique.

3. Le corps est liquide.

4. La chaleur de formation depuis les éléments, calculée d'après  
la formule de la p. 27,



5. La chaleur de combustion totale et la chaleur de décomposi-  
tion explosive se confondent :



à pression constante, l'eau liquide; +260^{cal},7, à volume constant.

Pour 1^{kg}, on aura : 1705^{cal}, à pression constante; 1715^{cal}, à vo-  
lume constant.

L'eau supposée gazeuse, pour 1^{kg} d'éther : +239^{cal},1, à pression  
constante; on aurait : +241^{cal},9, à volume constant.

6. Volume des gaz permanents, pour 1^{kg} :  $66^{\text{lit}},9 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ; l'eau  
gazeuse,  $111^{\text{lit}},6 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

Soit pour 1^{kg} :  $440^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , pour les gaz permanents ;  
 $734^{\text{lit}} \left(1 - \frac{t}{273}\right)$ , pour l'eau gazeuse.

7. Température théorique :

$$\frac{241,900}{33,6} = 798^{\circ}.$$



8. Pression permanente, à 0° (l'eau liquide occupe 237^{cc}),

$$\frac{440^{\text{atm}}}{n - 0,237}, \text{ ou } \frac{455^{\text{kg}}}{n - 0,237},$$

valeur applicable seulement aux faibles densités de chargement

9. Pression à la température théorique, calculée d'après les lois des gaz :

$$\frac{734 \left( 1 + \frac{7982}{273} \right)}{n} = \frac{22170^{\text{atm}}}{n};$$

soit : 22910^{kg} par centimètre carré.

§ 5. — Nitroglycérine : C³H²(AzO⁶H)³.

1. La nitroglycérine est réputée la plus énergique des substances explosives. Elle disloque les montagnes, elle déchire et brise le fer, elle projette des masses gigantesques. Malgré de redoutables accidents, l'industrie a su tirer parti de ces propriétés extraordinaires. Dans ces derniers temps, il s'est établi en France des fabriques de nitroglycérine. Cette fabrication a commencé sur une grande échelle pendant le siège de Paris, sous l'impulsion et sous la direction du Comité scientifique de défense. Elle a pris depuis lors une importance qui augmente tous les jours; la dynamite tendant à remplacer la poudre de mine, dans la plupart de ses emplois. Nous n'avons pas l'intention de faire ici une étude complète de la nitroglycérine et des dynamites, non plus que de leurs applications industrielles ou militaires; mais il rentre dans le plan de cet Ouvrage de présenter les chiffres qui expriment la chaleur et la pression développées par la décomposition explosive de la nitroglycérine.

Nous allons donc consacrer un paragraphe à la nitroglycérine pure, nous réservant d'étudier les dynamites dans le Chapitre suivant.

2. Formule : C³H²(AzO⁶H)³.

Équivalent : 227.

3. Composition :

C.....	159
H.....	22
Az.....	185
O.....	634
	1000

4. La nitroglycérine est liquide; mais elle se solidifie à 12°. Ces cir-

constances jouent un rôle important dans les propriétés de la dynamite.

La densité de la nitroglycérine liquide est : 1,60.

Ce corps est très soluble dans l'alcool ou l'éther, mais très peu soluble dans l'eau. Cependant, en présence d'une quantité d'eau suffisante, elle se dissout entièrement : circonstance qui ne permet pas de laisser séjourner longtemps dans un cours d'eau la nitroglycérine libre, ou associée à une matière pulvérulente.

Elle est vénéneuse^(*).

5. La nitroglycérine est fort sensible au choc, et détone aisément par le choc de fer sur fer, ou sur pierre siliceuse. La chute d'un flacon ou d'une tourie a suffi parfois pour en déterminer l'explosion. Le choc de cuivre sur cuivre et surtout de bois sur bois est réputé moins dangereux : cependant il y a des exemples d'explosion provoquée par un choc de cette nature.

6. La nitroglycérine pure se conserve indéfiniment : j'en ai conservé un flacon dans mes collections pendant une dizaine d'années, sans qu'elle donnât aucun indice d'altération. Mais il suffit d'un peu d'humidité, ou d'une trace d'acide libre, pour provoquer une décomposition qui, une fois commencée, s'accélère parfois jusqu'à l'inflammation et même jusqu'à l'explosion de la matière.

L'action de la lumière solaire détermine aussi la décomposition de la nitroglycérine, de même que celle des composés nitriques en général.

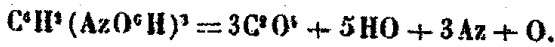
Les étincelles électriques l'enflamment, quoique difficilement. Elles peuvent même la faire détoner dans certaines conditions : par exemple, sous l'influence d'une série de fortes étincelles, la nitroglycérine s'altère, brunit, puis détone.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise sensiblement, surtout vers 100°; elle peut même distiller entièrement, si l'on maintient longtemps cette température. Mais, si l'on porte la température brusquement vers 200°, la nitroglycérine s'enflamme et, un peu au-dessus, elle détone avec une violence terrible.

Son inflammation, provoquée par le contact d'un corps en ignition, donne lieu à de la vapeur nitreuse et à une réaction complexe, avec production d'une flamme jaune, sans explosion proprement dite; du moins tant qu'on opère sur de petites quantités de matière. Mais si la masse est trop grande, elle finit par détoner.

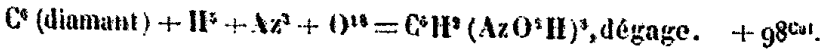
(*) Sur la préparation à l'aide de deux mélanges binaires, faits à l'avance. Voir Boutmy et Faucher (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 786)

La détonation de la nitroglycérine répond à une décomposition très simple

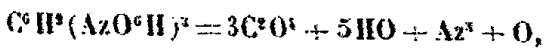


On voit que la nitroglycérine jouit de la propriété exceptionnelle de renfermer plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour en brûler complètement les éléments.

7. Chaleur de formation depuis les éléments (p. 24) :



8. La chaleur de combustion totale et la chaleur de décomposition sont identiques, d'après ce qui vient d'être dit. La réaction devra donc être représentée par la formule suivante :



La chaleur mise en jeu sera

L'eau liquide, à press. const. + 356^{cal}, 5; à vol. const. + 358,5  
L'eau gazeuse " + 331^{cal}, 1; " + 335,6

Pour 1^{kg}, à pression constante, eau liquide : 1570^{cal};

A volume constant : 1579^{cal}.

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé 1600, chiffre dont l'écart ne surpasse pas celui des erreurs d'expérience possibles de part et d'autre.

Dans les ratés de détonation, signalés à la page 25, la chaleur dégagée est nécessairement moindre, la combustion étant incomplète.

9. Volume des gaz permanents pour 1^{cc} : 106^{lit}  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau liquide;

$$161^{lit}, 8 \left(1 + \frac{t}{273}\right), \text{ l'eau gazeuse;}$$

soit, pour 1^{kg} : 467^{lit}  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau liquide ;

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé en effet : 465^{lit}, à 0°, par expérience.

On aurait : 713^{lit}  $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau gazeuse.

Pour un litre de nitroglycérine liquide, on aurait enfin :

$$747^{lit} \left(1 + \frac{t}{273}\right), \text{ l'eau liquide;}$$

$$1141^{lit} \left(1 + \frac{t}{273}\right), \text{ l'eau gazeuse.}$$

10. Température théorique, à volume constant :

$$\frac{335,600}{48} = 6980^{\circ}.$$

11. Pression permanente, à 0° (l'eau liquide occupe 198^{cc}):

$$\frac{16,5^{\text{atm}}}{n - 0,198}; \quad \text{ou} \quad \frac{18,4^{\text{kg}}}{n - 0,198};$$

Ce chiffre ne s'applique qu'aux faibles densités de chargement et sous la réserve ordinaire de la liquéfaction de l'acide carbonique.

12. Pression à la température théorique :

$$\frac{713 \left( 1 + \frac{6980}{273} \right)}{n} = \frac{18,66^{\text{atm}}}{n}; \quad \text{soit } 19,580^{\text{kg}} \text{ pour un centimètre carré.}$$

3. Comparons ce résultat avec les pressions observées par MM. Sarrau et Vieille, au moyen du crusher et sur la dynamite à 75 pour 100.

Ils ont trouvé, sous la densité de chargement :

$\frac{1}{n} = 0,2 \dots$	$1,620^{\text{kg}}$
$0,3 \dots$	$2890$
$0,4 \dots$	$4265 \text{ (} 3984 \text{ et } 4546 \text{)}$
$0,5 \dots$	$6724 \text{ (} 6902 \text{ et } 6546 \text{)}$
$0,6 \dots$	$9004$

Le volume occupé par la silice, après qu'elle a subi la température de l'explosion, peut être évalué à 0^{cc},1 pour 1^{er} de dynamite. Par suite, le volume occupé par le gaz fourni par 1^{er} de nitroglycérine pure serait égal à  $\frac{4}{3}(n - 0,1)$ , en négligeant la dilatation de la silice par la chaleur.

On trouve ainsi, en rapportant les densités de chargement rectifiées à la nitroglycérine et en calculant les pressions d'après l'écrasement des crushers :

$n' = 6^{\text{cc}}, 5,$	$\frac{P'}{n} = 9230^{\text{kg}}$
$4^{\text{cc}}, 3 \dots \dots \dots$	$12430^{\text{kg}}$
$3^{\text{cc}}, 2 \dots \dots \dots$	$13640$
$2^{\text{cc}}, 5 \dots \dots \dots$	$16800$
$2^{\text{cc}}, 1 \dots \dots \dots$	$18900$

On remarquera que les valeurs de  $\frac{P'}{n}$  ne sont pas constantes.

Mais ici intervient la nouvelle théorie des manomètres à écrasement par MM. Sarrau et Vieille (t. I, p. 50), laquelle explique ces variations par la durée de décomposition de la dynamite et tend à réduire à moitié le chiffre obtenu sous les très fortes densités de chargement.

D'après leurs nouveaux essais, faits avec un piston très pesant pour la densité  $\frac{1}{n} = 0,3$ , on trouve une pression de 2413^{ks}; ce qui répond à  $n' = 4^{\text{e}}, 3$ .

$$\frac{P'}{n'} = 10376^{\text{ks}}.$$

Si nous voulons comparer en toute rigueur ces chiffres aux pressions théoriques, il faut calculer celles-ci en tenant compte de la chaleur cédée à la silice. Soit la chaleur spécifique de celle-ci égale 0,19 et supposée constante, ce qui fait pour 75^{gr,7} de silice 14,4 : la température théorique devient

$$\frac{335600}{62,4} = 5378^{\circ}.$$

La pression correspondante sera

$$\frac{713 \left( 1 + \frac{8378}{272} \right)}{n} = \frac{14759^{\text{atm}}}{n}, \quad \text{soit} \quad \frac{15281^{\text{ks}}}{n};$$

valeur supérieure d'un tiers au chiffre réel trouvé pour les fortes densités.

14. En résumé : sous le même poids la nitroglycérine produit  $3\frac{1}{2}$  fois autant de gaz permanents, réduits à 0°, que la poudre au nitrate, 2 fois autant que la poudre au chlorate.

Sous le même volume elle produit près de six fois autant de gaz permanents que la poudre ordinaire. Comme elle produit d'ailleurs sous le même poids plus du double de chaleur, la différence entre les effets des deux substances prises sous le même poids est facile à prévoir.

Sous le même volume, cette différence est plus grande encore. En effet, 1^{lit} de nitroglycérine pèse 1^{ks},60; tandis que 1^{lit} de poudre ordinaire pèse 0^{ks},906 environ. Sous le même volume que la poudre, la nitroglycérine devra développer une pression dix à douze fois

aussi grande; ce qui pourra être réalisé on fait dans une capacité complètement remplie, comme il arrive dans un trou de mine, ou bien quand on opère sous l'eau. Dans ces conditions, le travail maximum développé par 1^{me} de nitroglycérine pourra s'élever à une valeur triple de celle du travail maximum de la poudre ordinaire sous le même volume.

Ces chiffres colossaux ne sont sans doute jamais atteints dans la pratique, surtout à cause des phénomènes de dissociation; mais il suffit qu'on en approche pour expliquer pourquoi les travaux, et surtout les pressions développées par la nitroglycérine, surpassent les effets produits par toutes les autres matières explosives usitées dans l'industrie. Les rapports que ces chiffres signalent entre la nitroglycérine et la poudre ordinaire, par exemple, s'accordent assez bien avec les résultats empiriques observés dans l'exploitation des mines (1).

La rupture en éclats et l'explosion du fer forgé (2), effets que la poudre ordinaire ne saurait produire, sont de nouvelles preuves de l'énormité des pressions initiales développées par la nitroglycérine. La question de la vitesse de la décomposition intervient d'ailleurs ici (t. I, p. 68 et suiv.).

15. Si la nitroglycérine est brisante, cependant elle fracture les roches sans les écraser en menus fragments. Les faits observés pendant l'étude des pressions exercées par les crushers, sous diverses densités de chargement, pouvaient faire prévoir cette propriété. Elle s'explique encore par les phénomènes de dissociation : les éléments de l'eau et de l'acide carbonique doivent être en partie séparés dans les premiers moments, ce qui diminue les pressions initiales; mais les formations de l'eau et de l'acide carbonique, se complétant pendant la détente, reproduisent successivement de nouvelles quantités de chaleur, qui régularisent la chute des pressions. La nitroglycérine agira donc pendant la détente à la façon

---

(1) Voir les expériences citées dans l'opuscule *la Dynamite*, par Trauzl, extrait par P. Barbe, p. 91 et 92 (1870).

L'effet utile de la nitroglycérine dans les carrières a été trouvé cinq à six fois aussi grand que celui de la poudre de mine, à poids égal. A volume égal, « dans les trous de mine, on obtient avec la dynamite environ huit fois l'effet produit par la poudre »; c'est-à-dire onze fois le même effet pour un poids donné de nitroglycérine pure employé sous cette forme. Il s'agit ici des effets de dislocation, qui dépendent surtout des pressions initiales.

(2) Même Ouvrage, p. 98 et 99.

de la poudre ordinaire. Cependant, la dissociation doit être moindre avec la nitroglycérine, parce que les composés formés sont plus simples et les pressions initiales plus fortes.

Bref, la nitroglycérine réunit les propriétés en apparence contradictoires des diverses matières explosives : elle est brisante, comme le chlorure d'azote; elle disloque et fracture les roches sans les écraser, comme la poudre ordinaire, quoique avec plus d'intensité; enfin, elle produit des effets excessifs de projection : toutes ces propriétés, reconnues par les observateurs, peuvent être prévues et expliquées par la théorie.

16. Je pourrais montrer encore que l'inflammation provoquée sur un point de la masse est moins dangereuse avec la nitroglycérine qu'avec la poudre au chlorate, et même avec la poudre au nitrate; attendu que la combustion d'un même poids de matière élève moins la température des parties voisines, soit à cause du refroidissement produit par le contact des parties liquides ambiantes, soit et surtout à cause de la chaleur spécifique de la nitroglycérine, qui paraît notablement plus grande que celles des poudres au chlorate et au nitrate de potasse.

Quant à la théorie des effets du choc sur la nitroglycérine, je renverrai au Chap. V. du Livre I^{er} (t. I, p. 89).

17. Comparons enfin la nitroglycérine avec la poudre ordinaire, au point de vue du meilleur emploi d'un poids donné d'azotate de potasse. D'après les équivalents : 303 parties de nitre produisent, soit 404 parties de poudre ordinaire, soit 227 parties de nitroglycérine, c'est-à-dire un poids moitié moindre. Mais, en revanche, cette dernière peut développer, dans les circonstances les plus favorables, une pression huit à dix fois aussi grande que le même volume de poudre.

Il résulte de ces nombres qu'un poids donné d'azotate de potasse, s'il pouvait être changé atomiquement et sans perte en nitroglycérine, développerait dans un trou de mine une pression triple de celle que fournirait la poudre ordinaire, fabriquée avec le même poids d'azotate.

§ 6. — Nitromannite :  $C^{12}H^2(AzO^3H)^2$ .

1. Équivalent : 452

2. Composition.

C.....	159
H.....	18
Az.....	186
O.....	637
	<hr/>
	1000

Le corps est cristallisé en fines aiguilles blanches. Il doit être purifié avec soin, en le faisant recristalliser dans l'alcool, pour le débarrasser des produits d'une nitrification incomplète.

3. Sa densité apparente est 1,60; mais en le fondant sous pression on peut observer jusqu'à 1,80, à 20°.

4. Elle fond entre 112° et 113° et se solidifie à 93°.

La température de fusion indiquée par les divers auteurs s'abaisse jusqu'à 70°; mais elle se rapporte alors à un produit impur.

5. La nitromannite commence à émettre des vapeurs acides dès la température de fusion. Mais cette émission est très lente; elle s'accélère avec l'élévation de température. Chauffée brusquement vers 190°, elle s'enflamme; vers 225°, elle déflagre; vers 310°, elle détone.

Lorsque l'échauffement a été progressif et accompagné par un commencement de décomposition, qui altère la composition du résidu, l'inflammation et la détonation peuvent ne plus avoir lieu.

6. La nitromannite, purifiée par cristallisation dans l'alcool et conservée à l'abri de la lumière solaire, peut être conservée pendant plusieurs années sans altération.

Mais, si l'on néglige de la faire recristalliser, elle renferme des produits beaucoup plus altérables, qui en déterminent la décomposition progressive. Ces produits abaissent également son point de fusion jusque vers 70°.

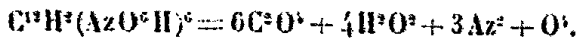
7. La nitromannite détone par le choc fer sur fer avec plus de facilité que la nitroglycérine, mais un peu plus difficilement que le fulminate de mercure. Elle est intermédiaire par ses propriétés bri-



santes. Elle détone par le choc de cuivre sur fer ou cuivre et même de porcelaine sur porcelaine, pourvu que ce dernier choc soit violent.

8. La chaleur de formation de la nitromannite depuis les éléments a été trouvée (p. 25) :  $+156^{\text{cal}},1$ ; d'après un calcul fondé sur les chaleurs de formation de la mannite, de l'acide azotique et de la nitromannite; ou bien  $+161,4$ , d'après la chaleur de combustion de MM. Sarrau et Vieille.

9. La chaleur de combustion totale se confond avec la chaleur de décomposition (voir p. 28). Elle est égale à  $+683^{\text{cal}},9$  à pression constante, l'eau liquide; ou  $689,6$  à volume constant. Soit pour  $1^{\text{kg}}$  à pression constante :  $1513^{\text{cal}}$ ; à volume constant :  $1526^{\text{cal}}$ .



MM. Sarrau et Vieille ont trouvé 1512 à volume constant; ils ont vérifié d'ailleurs que la décomposition a lieu réellement suivant l'équation ci-dessus.

Cette chaleur de combustion est inférieure à celles de la nitroglycérine et du nitroglycol, infériorité due à la formation d'une plus forte dose d'oxygène libre.

10. Volume des gaz permanents pour  $1^{\text{kg}}$  :  $223^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ ; l'eau gazeuse :  $312^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

L'eau gazeuse, on aurait, pour  $1^{\text{kg}}$ , à pression constante :  $+603^{\text{cal}},9$ ; à volume constant :  $+612^{\text{cal}}$ .

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $494^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , pour les gaz permanents;

$692^{\text{lit}} \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ , l'eau gazeuse.

11. Température théorique :  $\frac{612000}{91,2} = 6710^{\circ}$ .

12. Pression permanente, à  $0^{\circ}$  (l'eau liquide occupe  $159^{\text{cc}}$ ):

$$\frac{494^{\text{lit}}^{\text{atm}}}{n - 0,159}, \quad \text{ou} \quad \frac{516^{\text{kg}}}{n - 0,159},$$

sous la réserve ordinaire de la faiblesse des limites de chargement et de la limite de liquéfaction de l'acide carbonique.

13. Pression à la température théorique, calculée d'après les lois des gaz :

$$\frac{692 \left( 1 + \frac{6710}{273} \right)}{''} = \frac{17220^{\text{atm}}}{''}, \text{ soit } \frac{17760^{\text{kg}}}{''},$$

soit 23 510^{kg} par centimètre carré, valeur fort voisine de celles qui concernent le nitroglycol (22 910) et la nitroglycérine (17 580), comme on devait s'y attendre.

14. Les pressions réellement exercées lors de l'explosion de la nitromannite ont été mesurées par MM. Sarrau et Vieille. Ces savants ont trouvé :

Sous la densité de chargement 0,1 : 2273^{kg}.

Sous la densité 0,2 : 4634^{kg};

Soit en moyenne :  $\frac{22950^{\text{kg}}}{''}$ , valeur fort voisine du chiffre théorique.

Mais la nouvelle théorie des auteurs tendrait à la réduire à la moitié (t. I, p. 50, 52).

Cette pression se développe si vite, que le piston du crusher est souvent rompu : ce qui atteste le caractère brisant de la nitromannite.

La même propriété intervient dans les épreuves fondées sur la capacité des chambres creusées au sein des blocs de plomb par les divers explosifs (p. 38). En effet, la capacité creusée par la nitromannite, sous un poids donné, est d'un quart (43^{cc} pour 1^{sr}) plus grande que celle creusée par la nitroglycérine (35^{cc} pour 1^{sr}). La nitromannite manifeste d'ailleurs une tendance bien plus marquée à déchirer les blocs de plomb, suivant des directions diagonales. Ces faits contrastent avec le calcul théorique des pressions ou du travail maximum, qui donnent à peu près la même valeur pour la nitromannite et la nitroglycérine. Ils montrent que le procédé empirique des chambres creusées par un explosif ne mesure réellement ni la pression ni le travail, mais certains effets plus compliqués.

## CHAPITRE VI.

### DYNAMITES (1).

#### § 1. — Dynamites en général.

1. En 1866, à la suite d'accidents effroyables causés par des explosions de nitroglycérine (Stockholm, Hambourg, Aspinwal, San Francisco, Quenast en Belgique), l'emploi de cette substance allait être partout interdit, lorsqu'un Suédois, M. Nobel, imagina de la rendre moins sensible aux chocs en la mélangeant avec une substance inerte, artifice bien connu pour atténuer les effets de la poudre ordinaire, mais qui conduit dans le cas actuel à des résultats inattendus. M. Nobel y ajouta d'abord un peu d'alcool méthylique; puis, cet expédient étant insuffisant, il le mêla avec la silice amorphe. Il désigna ce mélange sous le nom de *dynamite*. Il reconnut bientôt, et ce fut une découverte essentielle, que la détonation exige l'emploi d'amorces spéciales au fulminate de mercure et qu'elle acquiert ainsi une violence exceptionnelle; elle peut alors se produire même sous l'eau. En recourant à l'emploi de ces amorces, on peut à la rigueur se passer de bourrage dans les mines faites avec la dynamite.

Ce nom a été étendu depuis à des mélanges très divers, à base de nitroglycérine, et l'on distingue aujourd'hui une vingtaine de dynamites différentes. On a même désigné par le même mot des mélanges renfermant des explosifs liquides, autres que la nitroglycérine. Les dynamites ont pour caractères communs de ne détoner ni par simple inflammation, ni par choc faible, ni par friction modérée. Mais elles détonent au contraire par l'emploi de fortes amorces, dites détonateurs, généralement constituées par le fulminate de mercure.

On partage les dynamites en plusieurs classes.

---

(1) Voir : *La Nitroglycérine et les Dynamites*, par M. Fritsch, 1873 (*Mémorial de l'officier du Génie*). — *Manuel de pyrotechnie à l'usage de l'Artillerie de Marine*, t. II. — *Traité de la poudre*; etc., revu par Desortiaux, p. 798; 1878.

2. Dans les unes, dites à *base inerte*, la nitroglycérine est associée avec la silice, l'alumine, le carbonate de magnésie, l'alun calciné, la brique pilée, le tripoli, le sable, la cendre de boghead, etc., toutes matières qui n'interviennent que peu ou point par leur composition chimique, mais seulement par leur constitution physique et leur proportion relative. Elles entravent la propagation des chocs moléculaires, dont la succession concordante donne lieu à l'onde explosive (p. 120). Après la déflagration, elles se trouvent plus ou moins modifiées.

3. Les autres dynamites, dites à *base active*, pourraient elles-mêmes être séparées en trois nouveaux groupes.

4. Quelques-unes (dynamites à base d'azotate d'ammoniaque; dynamites à base de chlorate de potasse) résultent de l'association de la nitroglycérine avec une substance explosive, qui détone simultanément, sans que les éléments de l'une interviennent chimiquement dans la décomposition de l'autre. On pourrait les appeler *dynamites à base active simultanée*.

5. D'autres *dynamites à base combustible simple* sont fabriquées, en partant de ce fait que la détonation de la nitroglycérine met en liberté une certaine dose d'oxygène (3,5 pour 100), excédant sur celle qui est nécessaire pour changer tout le carbone en acide carbonique et tout l'hydrogène en eau.

On ajoute alors à la nitroglycérine, soit pure, soit déjà mélangée avec une matière inerte, une certaine dose d'un corps combustible (charbon, sciure, sciure de bois, amidon, paille, son, soufre, blanc de baleine, etc.) destiné à utiliser ces excès d'oxygène.

6. Mais la dose d'oxygène est trop faible en général pour que la proportion correspondante de matière combustible, telle que 1 centième de charbon ou de blanc de baleine, ou bien 2 centièmes de sciure de bois, ou bien encore 3,5 centièmes de soufre en poudre suffisent pour absorber la totalité de la nitroglycérine correspondante. Dès lors on est obligé d'employer dans la pratique la substance complémentaire en grand excès : ce qui constitue les *dynamites à base inerte*: citons seulement la dynamite noire, mélange de charbon et de sable, susceptible d'absorber 45 centièmes de nitroglycérine.

Un semblable excès de matière combustible change le caractère de la réaction chimique, qui peut cesser d'être une combustion totale.

7. On peut encore préparer les *dynamites à base combustible explosive*, en employant, comme complément combustible, un composé explosif par lui-même, mais qui ne renferme pas assez d'oxygène pour éprouver une combustion totale. Tels sont le coton-poudre, les diverses variétés de cellulose nitrique et d'amidon nitrique, l'acide picrique, etc.

Elles se rattachent à deux groupes principaux :

8. 1^o Les *dynamites à base d'azotates*; telles que : la *dynamite à base de poudre noire* (100 parties de poudre noire, associée avec une proportion de nitroglycérine variant de 10 à 50 parties);

*La dynamite à base de poudre de mine;*

*La dynamite à base de salpêtre et de charbon;*

*La dynamite à base d'azotate de baryte et de résine, ou de charbon, avec ou sans addition de soufre;*

Les *dynamites à base d'azotate de soude, de charbon et de soufre*, etc.

Les *dynamites formées de nitroglycérine, de salpêtre et de sciure de bois, ou d'amidon, ou de cellulose.*

9. 2^o Les *dynamites à base de pyroxyle*, telles que la *dynamite de Trautz*, formée de nitroglycérine et de coton-poudre en pâte;

*La glyoxyline d'Abel*, formée des mêmes substances, avec addition de salpêtre;

Les *dynamites à base de ligneux nitrifié* (pâte de papier ou pâte de bois), et analogues.

*La dynamite gomme ou gélatine explosive*, formée par l'association de 93 à 95 parties de nitroglycérine et de 5 à 7 parties de collodion, etc.

10. Observons ici que les proportions relatives de nitroglycérine et de base combustible ou de base explosive, qui sont les plus utiles dans la pratique, ne sont pas toujours celles qui répondent à une combustion totale, à cause des exigences multiples de l'industrie : soit qu'une combustion incomplète donne lieu à un volume de gaz plus considérable; soit que la vitesse de la décomposition et la loi de la détente varient suivant les proportions relatives et les conditions d'emploi.

11. On conçoit encore que l'on puisse associer les matières inertes, les matières combustibles simples et les matières combustibles explosives dans des proportions diverses : ce qui constitue de nouvelles *dynamites à base mixte*, extrêmement variées. Les exi-

gences de la pratique et la fantaisie des inventeurs multiplient chaque jour ces variétés, désignées sous les noms les plus divers et parfois les plus pompeux : *poudre d'Hercule*, *poudre géante*, *pétra-lites*, etc.; mais elles se rattachent toutes aux cinq types précédents.

12. Parmi ces exigences pratiques, signalons quelques-unes de celles qui jouent un rôle le plus essentiel, indépendamment de la question du prix de revient.

Le point le plus essentiel réside dans la puissance du mélange.

En effet, les additions ont d'ordinaire pour effet de diminuer la puissance, en abaissant la dose de nitroglycérine. On cherche ainsi à ralentir la décomposition, de façon à changer l'agent brisant en agent propulsif. Mais si le ralentissement est trop grand, on rentre dans les poudres lentes (t. I, p. 12) et l'on perd les avantages dus à la présence de la nitroglycérine. Il y a donc une limite pratique à ces additions, si l'on veut avoir le plus grand effet utile. L'emploi du mica, au contraire, accroît la vitesse de détonation.

L'homogénéité et la stabilité du mélange sont une chose capitale : il convient en effet que la nitroglycérine soit entièrement absorbée par la matière qui sert de base, et que ce mélange se conserve uniforme, sans altération chimique et sans exsudations dues aux secousses du transport, ou aux variations de la température : autrement, on retomberait dans les inconvénients et les dangers de la nitroglycérine pure. Il faut donc que la matière absorbante ait une structure spéciale, qui s'oppose à la séparation spontanée de la nitroglycérine. Les dynamites à base de sable ordinaire, de brique pilée, de coke en poudre, ont été écartées ainsi à cause de leur instabilité.

La présence d'un excès de nitroglycérine, au delà du terme de saturation, peut même diminuer la puissance d'une dynamite, au lieu de l'accroître; à cause de la différence du mode de propagation de l'onde explosive, dans le liquide et dans le mélange poreux.

C'est ainsi que les effets d'écrasement d'un bloc de plomb sont plus marqués avec la dynamite à 75 centièmes qu'avec une dynamite plus riche et même avec la nitroglycérine pure.

13. Cette tendance à la séparation est accrue par une propriété spéciale de la nitroglycérine, qui joue un rôle important dans l'emploi de toutes les dynamites formées par cet agent : je veux parler de la solidification de la nitroglycérine vers 12°. En effet, en se solidifiant, l'explosif se sépare plus ou moins complètement

de son absorbant et constitue dès lors un système nouveau, doué de propriétés spéciales.

D'une part, la nitroglycérine solide semble moins sensible aux chocs et surtout à leur transmission de proche en proche. Elle exige des amorces plus fortes pour détoner : ce qui oblige d'ordinaire à réchauffer les cartouches pour la liquéfier et reconstituer la dynamite primitive; opération qui a causé des accidents sans nombre dans les mines.

D'autre part, la nitroglycérine ainsi liquéfiée, après avoir été séparée en partie de son absorbant, par la cristallisation, peut ne pas s'y mélanger de nouveau d'une façon aussi intime que précédemment; surtout si l'absorbant n'est pas de bonne qualité et s'il est soumis à une pression.

14. Le degré de sensibilité des dynamites au choc est une circonstance fondamentale, particulièrement pour les applications militaires. En effet, il importe de mettre entre les mains des soldats une matière qui ne détone pas pendant le transport, ou sous le choc de la balle. La dynamite ordinaire à base de silice ne satisfait pas à cette condition; ce qui lui a fait souvent préférer la poudre-coton comprimée, laquelle n'est pourtant pas non plus exempte de danger sous ce rapport.

15. On a cherché à atteindre le but en ajoutant certaines substances étrangères aux dynamites : le camphre, par exemple, à la dose de quelques centièmes; mais l'efficacité de ce mélange est médiocre.

La condition cherchée est particulièrement réalisée par la dynamite gomme, formée de nitroglycérine et de collodion. Mais on rencontre alors un autre écueil : la matière exige pour détoner des capsules spéciales et une dose de fulminate trop considérable. On est obligé d'y suppléer par l'emploi d'une petite cartouche intermédiaire de coton-poudre comprimé, amorcée elle-même au fulminate, ce qui complique la question. Il paraît que, même ainsi, la détonation de la dynamite gomme est parfois difficile à réaliser.

16. Je n'ai pas à entrer ici davantage dans cette discussion technique, si ce n'est pour observer que l'absence de détonation par mise de feu simple et la nécessité d'amorces spéciales, dites détonateurs, comptent parmi les caractères essentiels qui distinguent les dynamites de la poudre de guerre et de ses analogues.

De là résultent d'ailleurs de nouvelles complications dans l'emploi. En effet, en raison de cette circonstance et du risque des

explosions par influence, les amorces doivent être soigneusement éloignées des provisions de dynamite, dans les magasins et pendant les transports; beaucoup d'accidents sont dus à l'oubli de cette précaution.

17. Ces notions générales étant exposées, il faudrait un volume entier pour entrer dans l'étude et la discussion des propriétés de toutes les dynamites proposées, ou même seulement employées. C'est pourquoi nous nous bornerons à traiter avec plus de détail trois variétés de dynamites intéressantes, afin de montrer comment nos théories s'appliquent à leur étude; ce sont :

1^o *La dynamite proprement dite*, à base de silice; l'examen de cette matière sera suivi d'une Note historique relative à la fabrication de la dynamite pendant le siège de Paris, fabrication dont j'ai eu l'occasion de m'occuper;

2^o *La dynamite à base d'azotate d'ammoniaque*;

3^o *La dynamite gomme*, à base de collodion.

## § 2. -- Dynamite proprement dite.

1. Nous avons dit plus haut comment M. Nobel avait inventé cette matière pour obvier aux terribles effets qui résultent de la propagation des chocs dans la nitroglycérine liquide. Moins sensible en effet aux chocs que la nitroglycérine, la dynamite proprement dite peut être transportée et maniée presque sans danger, pourvu que l'on s'astreigne à certaines règles.

2. Depuis seize ans la dynamite a été employée dans les mines et dans le creusement des tunnels, pour disloquer et abattre les roches très dures ou fissurées, ainsi que pour suivre les travaux des ports et autres, dans les terrains aquifères. Elle a été mise en œuvre pour rompre les blocs de pierre, les masses de fonte ou de fer, les blocs de pyrite, les bancs de silex, les glaces accumulées, pour défoncer et ameubler les sols destinés à la culture de la vigne, etc., et ses applications se développent tous les jours; à tel point que la consommation de cet explosif dépasse 5 millions de kilogrammes par an.

La dynamite joue aussi un rôle capital dans l'art de la guerre (torpilles, guerre de mines, destruction de palissades, abatis d'arbres, de bâtiments, de ponts, destructions de rails et de voies ferrées, rupture de canons, etc.)

3. La dynamite proprement dite résulte, avons-nous dit, de l'as-



sociation de la nitroglycérine avec la silice amorphe. A l'origine, M. Nobel avait employé à cet effet le *kieselguhr*, c'est-à-dire la silice d'Oberlohe (Hanovre); mais on a trouvé depuis, en divers lieux, des silices naturelles, telles que la randanite (Auvergne), qui remplissent le même rôle.

La structure spéciale et l'origine organique de ces variétés de silice, formées pour la plupart de carapaces d'Infusoires (Diatomées), avaient été regardées d'abord comme indispensables à la fabrication de la dynamite. Mais la silice amorphe, préparée par une voie chimique, par exemple celle qui résulte de l'action de l'eau sur le fluorure de silicium, n'est pas moins propre à cette préparation : elle emmagasine même des doses de nitroglycérine au moins aussi considérables (plus de neuf fois son poids) que la silice naturelle.

4. On distingue les dynamites d'après leur origine : dynamites Nobel; dynamites Iboz; dynamites de la poudrerie de Vonges; etc., et d'après leur dosage : dynamite n° 1, à 75 pour 100 de nitroglycérine; dynamite n° 2, à 50 pour 100; dynamite n° 3, à 30 pour 100.

5. *Préparation.* — On dessèche d'abord la silice dans des fours, sans la chauffer cependant à une température trop haute; on tamise pour éliminer les gros grains, puis on y incorpore la nitroglycérine. On ajoute à la matière quelques centièmes de carbonate de chaux, de magnésie ou de bicarbonate de soude, afin d'empêcher le mélange de devenir acide, transformation qui est le prélude de sa décomposition spontanée.

6. *Propriétés.* — La matière ainsi obtenue est une substance grise, brune ou rougeâtre (suivant les substances étrangères), un peu grasse au toucher, formant une masse pâteuse. Elle ne doit pas donner lieu à des exsudations notables de nitroglycérine.

La densité absolue de la dynamite est un peu supérieure à 1,60.

La densité relative, définie par la méthode gravimétrique, est 1,50 pour la dynamite à 75 centièmes.

Lorsqu'on prépare la dynamite, on observe une contraction apparente des matériaux; c'est-à-dire que la nitroglycérine occupe un volume moindre que l'air interposé dans la silice.

La nitroglycérine pouvant se congeler à 12°, la dynamite se transforme vers cette température, ou un peu au-dessous, en une masse dure, en se dilatant. Les propriétés de la dynamite se trouvent alors extrêmement modifiées, et elle exige des amorces beau-

coup plus fortes pour détoner : soit 1^{er}, 5 de fulminate, au lieu de 0,5. Cependant la force explosive demeure la même.

Cette circonstance constitue l'un des inconvénients les plus graves dans la conservation et l'emploi de la dynamite. En effet, la nécessité de la faire dégeler occasionne fréquemment dans les ateliers des accidents graves; surtout si cette opération est effectuée à feu nu et sans précautions. C'est ainsi qu'à Parme, en 1878, un lieutenant de cavalerie ayant posé sur un brasier un bidon contenant 1^{er}, 5 de dynamite, il se produisit aussitôt une explosion : 80 personnes furent tuées ou blessées.

En outre, le dégel peut donner lieu à des exsudations de nitroglycérine pure, la nitroglycérine se dilatant par le fait de la solidification. Elle est exposée à détoner ensuite par le choc ou la friction. Il suffit parfois de couper une cartouche gelée avec un outil de fer pour provoquer un accident. Le bourrage même en est dangereux. La dynamite gelée n'a pas perdu d'ailleurs la propriété de détoner par influence.

7. *Action de la chaleur.* — La dynamite, soumise à l'action d'une douce chaleur, n'éprouve aucun changement, même sous l'influence prolongée (une heure) d'une température de 100°.

Échauffée rapidement, elle s'enflamme aux environs de 220°, comme la nitroglycérine. Si on l'enflamme, elle brûle lentement et sans explosion; mais si elle est enfermée dans un vase hermétique et à parois résistantes, elle détone sous l'influence de l'échauffement. Le même accident se produit quelquefois dans l'inflammation d'une grande masse de dynamite, par suite de l'échauffement progressif des parties intérieures, lequel amène toute la masse à la température de la décomposition explosive.

La dynamite d'ailleurs devient plus sensible au choc, de même que les matières explosives en général, à mesure qu'on la porte à une température plus voisine de celle de sa décomposition.

La lumière solaire directe peut déterminer une décomposition lente, comme avec tous les composés nitrés et nitriques.

Les étincelles électriques enflamment la dynamite, en général, sans la faire détoner; du moins quand on opère à l'air libre.

8. *Décomposition spontanée.* — La dynamite préparée avec la nitroglycérine neutre, si l'on prend soin d'y ajouter une petite quantité de carbonate de chaux ou de bicarbonate alcalin, entièrement mélangé, paraît se conserver indéfiniment.

Le contact du fer et de l'humidité l'altère à la longue.

La dynamite qui a éprouvé un commencement d'altération devient acide et parfois susceptible d'explosions spontanées, surtout si elle est contenue dans des enveloppes résistantes.

Cependant la dynamite neutre et bien préparée a pu être conservée pendant dix ans en magasin, sans diminution de sa force explosive.

9. *Action de l'eau.* — L'eau, mise en contact avec la dynamite, s'empare peu à peu de la silice et déplace la nitroglycérine, qui se sépare sous forme liquide. Cette action est lente, mais inévitable. Elle tend à rendre dangereuse toute dynamite mouillée.

Cependant la dynamite ordinaire n'attire guère l'humidité atmosphérique.

On a observé qu'une dynamite à la sciure de bois pouvait être mouillée, puis desséchée sans altération notable; pourvu que l'action de l'eau n'eût pas été trop prolongée.

La dynamite à la cellulose peut être additionnée de 15 à 20 centièmes d'eau; ce qui la rend insensible au choc de la balle, sans lui ôter la propriété de détoner par une forte amorce. Mais la nitroglycérine s'en sépare alors sous une faible pression.

10. *Action du choc.* — La dynamite exige un choc beaucoup plus violent que la nitroglycérine pour détoner. Elle fait explosion par le choc de fer sur fer, ou fer sur pierre; mais non par le choc de bois sur bois.

La dynamite est d'autant plus sensible qu'elle renferme plus de nitroglycérine.

Lorsqu'on frappe la dynamite avec un marteau, la partie directement choquée détone seule, les portions environnantes étant simplement dispersées. En raison de cette circonstance, les effets peuvent varier du simple au double, à moins que la dynamite ne soit contenue dans une enveloppe résistante et complètement remplie, ou placée au fond d'une capacité. Elle détone sous le choc direct de la balle, à 50^m de distance, et même au delà: circonstance des plus graves dans les applications militaires.

11. La détonation de la dynamite se propage dans des tubes entièrement remplis de cette substance, avec une vitesse de 5000^m environ par seconde.

12. Son explosion franche ne produit pas de gaz nuisibles, comparables à ceux de la poudre. Mais, si elle brûle par inflammation simple (ratés de détonation), elle produit du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone et de la vapeur nitreuse, qui sont délétères (p. 25).

13. La chaleur dégagée par la décomposition brusque de la dynamite est la même que sa chaleur de combustion totale, et elle est proportionnelle au poids de la nitroglycérine contenue dans la dynamite.

Elle se calcule dès lors aisément d'après les données de la p. 199.

14. On calcule de même le volume des gaz qu'une dynamite dégage, ainsi que la pression théorique qu'elle peut développer; en tenant compte du volume occupé par la silice (voir p. 200) et de la chaleur qu'elle absorbe par son échauffement.

Nous avons signalé plus haut les expériences de MM. Sarrau et Vieille sur cette question.

15. Montrons ici, d'une manière générale, que les théories thermiques sont favorables à l'emploi de la dynamite.

La dynamite est, en effet, moins brisante que la nitroglycérine, parce que la chaleur dégagée se partage entre les produits de l'explosion et la substance inerte. Par suite, la température s'élève moins, ce qui diminue d'autant les pressions initiales.

Par exemple, la silice et l'alumine anhydres qui peuvent être mélangées avec la nitroglycérine ont à peu près la même chaleur spécifique (0,19) que les produits gazeux de l'explosion de la nitroglycérine, à volume constant. A poids égaux et dans une capacité complètement remplie, elles abaisseront à moitié la température et, par suite, la pression initiale.

Pour un même poids de nitroglycérine, les propriétés brisantes seront donc atténuées proportionnellement au poids de la matière inerte mélangée; tandis que le travail maximum conservera la même valeur, étant toujours proportionnel au poids de la nitroglycérine.

Les mêmes circonstances rendront plus difficile la propagation de l'inflammation simple d'une petite portion de la masse dans les parties voisines: attendu que celles-ci détonent seulement lorsqu'elles sont portées d'une manière brusque à une température approchant de 200°. Aussi la détonation produite par une amorce exige-t-elle une commotion initiale plus forte pour avoir lieu.

Si la déflagration est produite par le choc d'un corps dur ou d'une fusée fulminante, les particules solides interposées dans le liquide répartissent la force vive du choc entre la matière inerte et la matière explosive, et cela dans une proportion qui dépend de la structure de la matière inerte. Celle-ci change ainsi la loi de l'explosion; elle s'oppose jusqu'à un certain degré à la propagation de l'onde explosive, à moins de chocs extrêmement violents, et elle introduit dans les

phénomènes une extrême variété; ainsi qu'il résulte des expériences de M. Nobel et de celles de MM. Girard, Millot et Vogt sur la nitroglycérine mélangée avec la silice, ou l'alumine, ou l'éthyl, ou le sucre.

Il est d'ailleurs évident que les effets utiles de la matière inerte ne se produiront complètement que si le mélange est homogène et sans aucune séparation de nitroglycérine liquide; car le liquide exsudé conserve toutes ses propriétés. De là la nécessité d'une structure spéciale dans la matière solide.

### § 3. — Sur la fabrication de la dynamite pendant le siège de Paris.

Je reproduirai ici, à titre de renseignement historique ⁽¹⁾, le Rapport que j'ai adressé, au nom du Comité scientifique, au Gouvernement de la Défense nationale à Paris.

« Le Comité scientifique de défense s'est préoccupé des avantages que pourrait présenter dans la guerre la nitroglycérine, soit à l'état pur, soit à l'état de mélange avec une matière inerte, mélange connu sous le nom de *dynamite*. On sait, en effet, que la nitroglycérine est capable de produire des effets extraordinaires de dislocation dans les mines, en agissant sur des roches dures, calcaires, ou même argileuses. Elle peut également briser la fonte, l'acier et jusqu'au fer forgé; elle est éminemment propre à renverser les ponts, murs et palissades par simple application; enfin elle peut être employée dans les obus, pour produire des éclats plus nombreux que la poudre. A volume égal, les effets de dislocation sont dix fois aussi intenses qu'avec la poudre, et les travaux de projection ou autres, trois fois aussi considérables.

» La nitroglycérine est facile à préparer; mais elle est très sensible au choc, ce qui en rend la conservation sous forme liquide fort dangereuse. Au contraire, son mélange avec certaines silices naturelles, telles que celle d'Oberlohe (Hanovre), constitue la dynamite, poudre qui ne détone plus sous des chocs ordinaires et qui peut être transportée et maniée avec moins de danger que la nitroglycérine et même que la poudre de guerre proprement dite. L'activité de la dynamite est d'ailleurs proportionnelle au poids de la nitroglycérine qu'elle renferme.

» Le Comité s'est donc occupé de la fabrication de la nitroglyc-

---

(1) Voir la Préface de la 2^e édition, en tête du 1^{er} Volume.

rine pure et de la recherche de matières douées de propriétés analogues à celles de la silice d'Oberlohe.

» Dès le 3 septembre 1870, il a pris connaissance des brochures publiées sur la dynamite par MM. Brüll, ingénieur, et par M. P. Barbe, ancien officier d'artillerie, brochures qui lui avaient été adressées par M. Michel Chevalier. La Société chimique de Paris a, sur notre demande, mis à l'étude la fabrication de la nitroglycérine le 12 septembre. MM. Berthelot, Ch. Girard, Millot et Vogt ont poursuivi cette étude au point de vue scientifique et ils ont précisé, par des expériences, le caractère explosif plus ou moins prononcé des mélanges formés par la nitroglycérine, associée à diverses variétés de silice, alumine et autres matières. M. Brüll nous a fourni, le 16 septembre, des renseignements oraux sur la fabrication, que ses devoirs d'officier ne lui ont pas permis d'exécuter lui-même.

» Le 24 septembre, le Ministre de la Guerre nous a fait demander, par l'intermédiaire du général Susanne et de M. de Clermont-Tonnerre, de nous préoccuper de la fabrication des poudres spéciales, et le Génie volontaire a offert son concours pour quelques-unes d'entre elles.

» Cependant la Commission d'armement, instituée par le Ministre des Travaux publics, sous la présidence de M. Gévelot, se préoccupait, de son côté, de la fabrication de la dynamite; sur sa demande, nous lui avons communiqué de vive voix les renseignements, au fur et à mesure qu'ils nous parvenaient. La Section de Pyrotechnie de ladite Commission (composée de MM. Bianchi, Gaudin, Léon Thomas, Marçais, Ruggieri) a entrepris la fabrication en grand de la nitroglycérine, et réussi à surmonter toutes les difficultés.

» La préparation de la nitroglycérine a été ainsi organisée par nous dans des conditions excellentes, tant comme rendement que comme sécurité relative. On a également trouvé les matières les plus propres à la transformation de la nitroglycérine en dynamite, savoir: silice, alumine et surtout cendres de boghead.

» Deux fabriques ont été montées, l'une sous la direction de M. Dupré, à Grenelle, puis au bassin circulaire de la Villette; l'autre sous la direction de M. Majewski, aux carrières d'Amérique.

» La dynamite préparée dans ces fabriques offre les avantages et les propriétés de la dynamite décrite par Nobel, dynamite spéciale dont la matière première n'existait pas dans Paris assiégé.

» On ne saurait trop faire l'éloge du dévouement et de l'intelligence avec lesquels les personnes précitées ont organisé cette fabri-

cation nouvelle et dangereuse. Le Comité scientifique a visité à plusieurs reprises les ateliers établis d'abord sur l'eau, au quai de Javel, puis au bassin circulaire de la Villette et aux buttes Chaumont, près des carrières d'Amérique. Ces ateliers étaient en mesure de produire, en décembre 1870, 300^{ks} de nitroglycérine par jour. D'après les renseignements qui nous ont été communiqués, MM. Champion et Pellet ont fabriqué de leur côté de la glycérine : ils ont droit aussi à des remerciements.

» La dynamite fabriquée sous la direction de la Commission d'armement a été l'objet d'expériences précises, faites devant le Comité scientifique et devant la Commission d'armement, aux carrières d'Amérique d'abord (24 novembre), puis au polygone de Vincennes (27 novembre, 13 décembre). Ces expériences ont montré que la dynamite fabriquée dans Paris possédait les propriétés remarquables attribuées à la dynamite de Nobel. Elle *brise les rails et disloque les masses maçonnées, par simple apposition* ; elle *fait éclater les pièces de canon, dans la gueule desquelles on l'introduit* ; elle *arrache les tourillons et déforme la pièce elle-même par simple apposition* ; elle peut être *introduite dans les obus* et ceux-ci lancés sans danger par les canons, pourvu que la dynamite ne soit pas trop riche en nitroglycérine. Les obus éclatent en une multitude de fragments au point d'arrivée : tantôt sans fusée, quand la dynamite est saturée de nitroglycérine ; tantôt avec le concours d'une fusée au fulminate, quand la dynamite est moins chargée de nitroglycérine.

» La dynamite ainsi fabriquée a été mise à la disposition du Ministre de la Guerre. »

Elle a reçu diverses applications, parmi lesquelles je signalerai surtout les travaux exécutés sous la direction des ingénieurs des Ponts et Chaussées pour dégager la flottille des canonnières, prise dans les glaces de la Seine, vers Charenton. Les moyens ordinaires avaient été reconnus d'un emploi trop long et trop coûteux pour débayer la Seine, encombrée dans une longueur de plus de un kilomètre par des glaçons, empilés et soudés depuis la surface jusqu'au fond de la rivière, sur une hauteur de 3^m à 4^m. Mais le résultat fut atteint en quelques jours, et avec une dépense minime, par l'emploi de la dynamite, posée simplement à la surface des glaces. Son explosion disloquait la masse et disjoignait les piles de glaçons sur de grandes étendues ; il était facile de les débayer ensuite, en les faisant écrouler dans le courant, au moyen de la proue d'un petit bateau à vapeur. C'est une des applications les plus élégantes que j'aie vues des propriétés de la dynamite.

La destruction des glaces du Rhône à Lyon, en 1871, celle de l'embâcle de la Loire à Saumur en 1880, embâcle de 9 kilomètres de long, pressée en amont par 26 kilomètres de glace de nouvelle formation, ont été également effectuées au moyen de la dynamite.

### § 3. — Dynamite à base d'azotate d'ammoniaque.

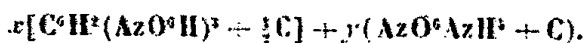
1. Cette matière est très intéressante, à cause de sa grande énergie, laquelle provient à la fois de la nitroglycérine et de l'azotate d'ammoniaque, associés ou non avec une matière combustible complémentaire.

Elle a été proposée à diverses reprises par les inventeurs, avec certaines variantes, dues à l'introduction des corps complémentaires (charbon, cellulose, etc.) : ceux-ci étaient destinés à une double fin, savoir à utiliser l'excès d'oxygène fourni à la fois par la nitroglycérine et par l'azotate d'ammoniaque, et à compléter les propriétés absorbantes de la matière.

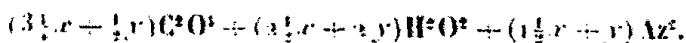
Mais cette dynamite offre un certain inconvénient; parce que l'azotate d'ammoniaque est hygroscopique, surtout dans une atmosphère saturée d'humidité. En outre, l'eau en sépare immédiatement la nitroglycérine.

2. Les proportions relatives de nitroglycérine, d'azotate d'ammoniaque et de matières combustibles peuvent varier extrêmement; même lorsqu'on s'assujettit à la condition d'une combustion totale. Nous envisagerons seulement les mélanges dans lesquels le charbon constitue la matière combustible; et, pour simplifier, nous regarderons le charbon comme du carbone pur.

Tous les systèmes qui satisfont à la condition de combustion totale se ramènent à la formule suivante :



Ils produisent



Le poids correspondant est

$$(230x + 86y)g.$$

La chaleur dégagée (eau gazeuse) est égale à

$$325,7x + 79,2y;$$

soit pour 1^{kg} :

$$\frac{1000}{230x + 86y} (325,7x + 79,2)y.$$



Le volume des gaz est

$$\left(\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y\right) 24^{\text{lit}}, 32(1+x) \frac{0,760}{11}$$

La pression permanente et la pression théorique, pour une densité de chargement  $\frac{1}{n}$ , se déduisent immédiatement des données précédentes.

3. Soit, par exemple :

$$x = 1; \quad y = 16.$$

le poids correspondant :  $230 + 1376 = 1606^{\text{gr}}$ .

La composition immédiate sera, en centièmes :

Nitroglycérine.....	14,1
Azotate d'ammoniaque.....	79,6
Charbon.....	6,3

4. La chaleur dégagée =  $1593^{\text{cal}}$  (eau gazeuse).

Ou bien encore :  $1938^{\text{cal}}$  (eau liquide).

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $992^{\text{cal}}$ , eau gazeuse; ou  $1207^{\text{cal}}$ , eau liquide.

5. Le volume réduit des gaz (eau gazeuse) =  $1769^{\text{lit}}$ .

Ou bien encore :  $642^{\text{lit}}$  (eau liquide).

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $1101^{\text{lit}}$ , eau gazeuse; ou  $400^{\text{lit}}$ , eau liquide.

6. La pression permanente (eau liquide) =  $\frac{400^{\text{atm}}}{n - 0,39}$ ;

Sous les réserves ordinaires de liquéfaction de l'acide carbonique, lorsque  $n$  tombe au-dessous d'une certaine limite.

7. La pression théorique =  $\frac{1717,6^{\text{atm}}}{n}$ , valeur supérieure au chiffre

théorique relatif à la dynamite ordinaire à 75 centièmes (p. 201). Ceci est conforme aux essais pratiques, qui ont conduit à rapprocher la dynamite à 60 centièmes et le mélange formé de 75 parties d'azotate d'ammoniaque, 3 parties de charbon, 4 parties de paraffine et 18 parties de nitroglycérine.

#### § 4. — Dynamites à base de cellulose azotique.

1. L'association de la nitroglycérine avec le coton-poudre a été proposée d'abord en 1868 par Trauzl en Autriche; mais le produit

ainsi obtenu était d'une fabrication dangereuse et difficile : il ne fut pas adopté dans les applications. Cependant on tend à revenir aujourd'hui à des dynamites à base active, d'une formule analogue (*dualines*). On les associe parfois à l'azotate de potasse (*lithofrac-teur*), etc. On fabrique en particulier des mélanges renfermant 50 parties de nitroglycérine et 60 parties de coton-poudre, ou de ligneux nitrifié, avec addition de 2 centièmes de carbonate d'ammoniaque. Ces mélanges ne répondent pas à une combustion exacte, mais ils doivent produire des effets fort voisins de la moyenne de leurs composants. La dynamite à base de nitrocellulose ligneuse est un peu moins sensible au choc et à la congélation que celle qui renferme du coton-poudre. L'azotate de potasse surajouté permet de compléter la combustion ; mais il accroît la sensibilité.

2. Il y a quelques années, Nobel imagina de former un composé d'un ordre tout différent, en dissolvant le collodion dans la nitroglycérine, suivant la proportion de 93 parties de la dernière pour 7 parties de collodion, et il obtint ainsi la substance appelée *gomme explosive*, *gélatine explosive* ou *dynamite gomme* : composé gélatineux, élastique, translucide, jaune clair, plus stable que la dynamite ordinaire, surtout au point de vue physique ; car il ne donne lieu à aucune exsudation, même par la pression. Il est inaltérable par l'eau (voir plus loin). Enfin il est beaucoup plus puissant que la dynamite siliceuse et comparable sous ce rapport à la nitroglycérine pure.

En ajoutant à la dynamite gomme une petite quantité de benzine, ou mieux de camphre (de 1 à 4 centièmes), on la rend insensible aux actions mécaniques, de l'ordre de celles qui déterminent l'explosion de la dynamite ordinaire ; telles que frottements, choc de la balle à courte distance, etc. Sa puissance n'est pas diminuée sensiblement par ce mélange ; mais elle n'entre plus en jeu que sous l'influence de très fortes doses de fulminate, ou bien encore sous l'influence d'une amorce spéciale, formée d'hydrocellulose azotique (4 parties), de nitrocellulose et de nitroglycérine (6 parties), amorce qui doit être sollicitée elle-même par une faible dose de fulminate.

On a évalué le travail du choc initial, nécessaire pour faire détener la dynamite gomme, à six fois celui qui serait exigé pour la dynamite ordinaire, toutes choses égales d'ailleurs : différence attribuable sans doute à la cohésion de la matière ; c'est-à-dire à la masse plus grande des parcelles, au sein desquelles la force vive

du choc, transformée en chaleur, détermine la première explosion, origine de l'onde explosive (t. I, p. 90).

En raison de ces circonstances, la dynamite gomme est bien moins sensible aux explosions par influence.

Toutes ces conditions sont très favorables à son usage comme explosif de guerre. Cependant les espérances qu'elle a d'abord excitées sous ce rapport demeurent incertaines : la difficulté d'une fabrication régulière, et la nécessité d'amorces spéciales, qui ne réussissent même pas toujours à faire détoner à coup sûr la dynamite gomme, s'étant opposées jusqu'ici à la généralisation de son emploi.

### 3. Précisons davantage les propriétés de cette substance.

La dynamite gomme n'absorbe pas l'eau ; elle blanchit seulement à la surface sous cette influence, par suite de la dissolution de la nitroglycérine, contenue dans la couche superficielle. Mais l'action ne va pas plus loin. Le collodion, séparé par l'action de l'eau sur la première couche de matière, étant insoluble dans ce dissolvant, enveloppe tout le reste de la masse d'une pellicule protectrice. La dynamite gomme demeure ainsi inaltérée, même à la suite d'un séjour de quarante-huit heures sous une eau courante. La force explosive a été trouvée la même après cette épreuve.

La congélation n'en change pas non plus la force brisante ; mais elle lui fait perdre en partie son insensibilité au choc.

4. La densité de la dynamite gomme est égale à 1,6 ; c'est-à-dire sensiblement égale à celle de la nitroglycérine, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, en raison de sa composition et de sa structure continue et sans pores. Cette densité est supérieure à la densité apparente du coton-poudre sec (1,0), ou humide (1,16) ; ce qui constitue un avantage réel.

5. La dynamite gomme brûle à l'air libre, sans faire explosion ; du moins quand on opère sur de petites quantités et en évitant un échauffement préalable. Elle a pu être maintenue huit jours à 70°, sans se décomposer.

Maintenue pendant deux mois entre 40° et 45°, elle avait perdu la moitié du camphre et un peu de nitroglycérine, sans autre altération.

Chauffée lentement, elle détone vers 204°.

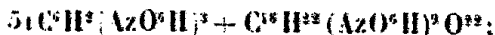
Si elle renferme 10 centièmes de camphre, elle ne fait plus explosion, mais elle fuse.

6. Évaluons maintenant la force de la dynamite gomme, par nos calculs ordinaires.

Je prendrai comme exemple une dynamite gomme formée de 91,6 parties de nitroglycérine et de 8,4 parties de collodion : ce sont les proportions qui répondent à une combustion totale. On admet ici que le collodion répond à la formule

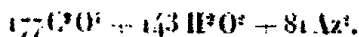


Une telle dynamite est formée dans les rapports



son poids équivalent est 12630^{gr}.

La détonation produit



7. La chaleur dégagée par sa détonation (eau gazeuse) est égale à 19381^{cal};

Ou bien encore à 22241^{cal} (eau liquide).

Soit pour 1^{kg} : 1535^{cal} (eau gazeuse); ou bien encore, 1761^{cal} (eau liquide).

8. Le volume réduit des gaz = 8950^{lit} (eau gazeuse);

Ou bien : 5759^{lit} (eau liquide).

Soit pour 1^{kg} : 709^{lit} (eau gazeuse); ou 456^{lit} (eau liquide).

9. La pression permanente (eau liquide) =  $\frac{456^{atm}}{n - 0,41}$ , sous les réserves ordinaires.

10. La pression théorique =  $\frac{19220^{atm}}{n}$ , valeur presque identique à celle de la nitroglycérine (p. 200).

On aurait pu croire que la pression et la chaleur développées auraient dû être supérieures, en raison de l'utilisation plus complète de l'oxygène. Mais il y a compensation, par suite de la perte d'énergie plus grande, qui a eu lieu d'abord dans la réunion des éléments et, plus tard, dans la combinaison de l'acide azotique avec la cellulose, laquelle dégage + 11^{cal},4 par équivalent d'acide fixe; au lieu de + 4^{cal},9 dégagée dans le cas de la nitroglycérine (voir p. 24).

On voit par là que la dynamite gomme surpasse notablement

la dynamite ordinaire, dans le rapport de 19 : 14 d'après la théorie. Le rapport des effets réels des deux matières a été évalué par M. Hess à l'aide d'essais pratiques, fondés sur la rupture de fortes pièces de bois. Il a été trouvé voisin des nombres 78 : 56 : ce qui concorde sensiblement.

## CHAPITRE VII.

### POUDRE-COTON ET CELLULOSES AZOTIQUES.

#### § 1. — Historique.

1. En 1846, Schönbein proposa de remplacer la poudre de guerre par une substance nouvelle, dont il tint d'abord la composition secrète : c'était la *poudre-coton* ou *fulmi-coton*, dont la découverte est le point de départ des travaux accomplis depuis sur les nouvelles matières explosives. Déjà Braconnot (1832) et Pelouze avaient fait connaître des composés azotiques analogues.

De nombreux essais, poursuivis jusqu'en 1854, amenèrent à reconnaître que le fulmicoton, plus puissant à poids égal que la poudre noire, possédait des propriétés Brisantes qui n'en permettaient guère l'emploi continu dans les armes. Bientôt des accidents terribles et des explosions de poudrières (Bouchet et Vincennes, 1847) témoignèrent de décompositions spontanées, qui en firent suspendre presque partout la fabrication. On continua cependant les essais en Autriche, sous la direction de M. Linck, jusqu'à une nouvelle explosion de magasin, survenue à Simmering en 1862, une tresse s'étant enflammée pendant qu'on la tordait. Une autre explosion eut lieu en 1865, à Wiener-Neustadt.

2. Cependant M. Abel, en Angleterre, réussit à écarter presque tous les risques par une fabrication très soignée, par la mise du coton en pâte, ce qui permet un lavage plus complet, enfin par la compression du coton (1865) à l'aide de presses hydrauliques.

La *poudre-coton comprimée* est ainsi rentrée dans la consommation. Son aptitude à détoner sous l'influence du fulminate de mercure fut découverte en 1868 par M. Brown.

Une explosion, arrivée en 1871 à la fabrique de Stowmarket et dans laquelle périrent 24 personnes, fut attribuée, à tort ou à raison, à la malveillance, et la fabrication du coton-poudre comprimé s'est

poursuivie jusqu'à ce jour en Angleterre. Elle est exécutée en France, depuis quelque temps, à la poudrerie du Moulin-Blanc.

3. Cette fabrication ne s'applique guère qu'aux usages militaires; attendu que le haut prix du fulmicoton l'empêche de rivaliser dans l'industrie avec la dynamite, plus facile d'ailleurs à doser, à diviser, à disposer selon les formes diverses que les mines peuvent réclamer. En Autriche, en Russie, en France, jusqu'à ces derniers temps, on lui a préféré la dynamite, comme explosif de guerre; tandis qu'en Angleterre et en Prusse le fulmicoton a l'avantage; l'Artillerie de marine l'emploie également en France (1), et les services de notre armée de terre tendent à y revenir, à cause de sa conservation plus assurée.

4. Cependant le fulmicoton étant sujet, comme la dynamite, à détoner sous le choc de la balle à de courtes distances, on a cherché à en diminuer la sensibilité: il suffit pour cela d'y incorporer 10 à 15 centièmes d'eau, ou de paraffine. Le fulmicoton humide, en particulier, résiste bien mieux aux agents mécaniques. Il ne peut plus s'enflammer au contact d'un corps en ignition, ou par décomposition spontanée.

Le coton-poudre paraffiné est également moins sensible aux chocs; mais il n'est pas à l'abri du risque d'inflammation.

Par contre, la détonation du coton-poudre mouillé, ou paraffiné, est plus difficile: elle exige l'emploi soit d'une forte dose de fulminate, soit d'une petite cartouche intermédiaire de coton-poudre sec, amorcée elle-même au fulminate.

La présence de l'eau, aussi bien que celle de la paraffine, diminue d'ailleurs la force de l'explosion.

Le dosage de l'eau est sujet à varier par suite de l'évaporation spontanée, ce qui est un inconvénient sérieux.

On emploie dans l'armée allemande la paraffine, dont le dosage est plus facile et n'est pas sujet à varier avec le temps. Cependant la sensibilité aux détonateurs paraît n'être pas la même pour le coton-poudre paraffiné de préparation récente et pour la même matière préparée depuis longtemps; probablement à cause d'un changement de structure, qui résulterait de la cristallisation lente de la paraffine.

5. Le fulmicoton ne renferme pas, comme la nitroglycérine, une

---

(1) Voir *Mémorial des Poudres et Salpêtres (Rapport sur l'emploi du coton-poudre aux opérations de guerre)*, par H. SEBERY (Commission des substances explosives), p. 109; 1882.

quantité d'oxygène suffisante pour la combustion de ses éléments : de là la proposition de l'associer avec l'azotate de potasse, l'azotate de baryte, l'azotate d'ammoniaque, ou avec le chlorate de potasse ; tous corps qui lui fournissent l'oxygène complémentaire.

La glyoxyline de M. Abel renferme non seulement de l'azotate de potasse, mais de la nitroglycérine.

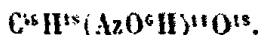
Les mélanges les plus variés à ce point de vue ont été proposés et continuent de l'être chaque jour. Nous signalerons spécialement les poudres Schultzze, formées par de la pâte de bois nitrifiée et associée avec divers azotates, laquelle a pris quelque importance dans ces derniers temps.

6. Dans ce qui suit, nous traiterons seulement du fulmicoton ordinaire, du même fulmicoton mélangé d'eau, et du fulmicoton associé aux azotates ; ces trois matières étant envisagées comme types. Nous nous placerons, comme toujours, principalement au point de vue de l'évaluation de la chaleur dégagée, du volume des gaz et des pressions développées.

## § 2. — Celluloses azotiques : leur composition.

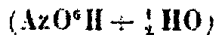
1. La nitrification de la cellulose sous ses diverses formes (coton, papier, paille, pâte de bois, etc.) s'accomplit au moyen de l'acide azotique à divers degrés de concentration, avec ou sans addition d'acide sulfurique monohydraté, et en opérant à diverses températures. Les produits en sont multiples et ont été l'objet de nombreuses recherches. Nous nous bornerons à reproduire ici les résultats du travail le plus récent, celui de M. Vieille⁽¹⁾, qui a opéré à 11°, en présence d'un excès d'acide suffisant pour que l'eau formée dans la réaction n'en modifiât que très peu la composition.

Le maximum de nitrification s'obtient avec les mélanges nitro-sulfuriques ; il répond sensiblement à la formule d'une cellulose endécانيتrique

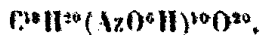


C'est le coton-poudre destiné aux usages militaires.

Avec l'acide azotique seul, répondant à la composition



et en opérant à 11°, on obtient une cellulose décانيتrique, c'est-à-dire moins riche en acide,

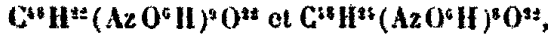


(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 132; 1882.



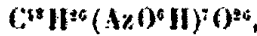
corps complètement soluble dans l'étheracétique, mais presque insoluble dans un mélange d'alcool ou d'éther. C'est encore du coton-poudre.

L'acide un peu plus étendu ( $\text{AzO}^6\text{H} + \text{O}$ , 68HO) fournit les collodions, dont la composition est voisine des celluloses ennéanitrique et octonitrique,



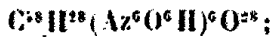
corps solubles dans l'éther acétique et dans un mélange d'alcool et d'éther.

Avec l'acide  $\text{AzO}^6\text{H} + \text{HO}$ , on obtient une cellulose qui répondrait aux rapports d'un composé heptanitrique



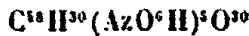
conservant encore l'aspect du coton, mais qui devient gélatineuse, sans se dissoudre véritablement, dans un mélange d'alcool et d'éther et dans l'éther acétique.

Si l'acide est plus dilué, tel que ( $\text{AzO}^6\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{HO}$ ), le coton se dissout dans un tel acide, en donnant une liqueur visqueuse précipitable par l'eau. Le produit obtenu est voisin des rapports caractéristiques de la cellulose hexanitrique

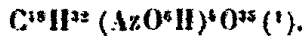


il se gonfle dans l'éther acétique, sans s'y dissoudre. Le mélange d'alcool et d'éther n'agit point sur cette substance.

Avec l'acide  $\text{AzO}^6\text{H}$  mêlé de  $+ 2\frac{2}{3}$  à  $3\text{HO}$ , on obtient des produits friables, sans action sur l'éther acétique et sur le mélange d'alcool et d'éther, et qui varient entre les rapports suivants :



et



(¹) Voici le tableau des volumes de bioxyde d'azote, obtenus par le procédé Schlesing, au moyen des diverses celluloses nitriques, par M. Vieille.

1^{er} fournit :

Cellulose endécانيتrique.	poudre-coton	} 214 ^{cc}
Id. décانيتrique...		
Id. ennéانيتrique...	collodions...	} 190
Id. octonitrique...		
Id. heptانيتrique.....		162
Id. hexانيتrique.....		146
Id. pentانيتrique.....		128
Id. tétrانيتrique.....		108

Avec un acide plus étendu, la nitrification demeure incomplète, les produits conservant la propriété de noircir par l'iode; c'est-à-dire qu'il n'est plus possible de distinguer les composés nitriques proprement dits de leur mélange avec la cellulose inaltérée.

### § 8. — Fulmicoton proprement dit.

1. Le fulmicoton ⁽¹⁾ proprement dit (coton-poudre, pyroxyle, *gun-cotton*) conserve l'aspect du coton, sauf qu'il est un peu plus rude au toucher. Il n'est pas hygrométrique; aussi possède-t-il la propriété de s'électriser par le frottement : on a même construit des plateaux de machine électrique avec le papier nitrifié.

Le fulmicoton est soluble dans l'éther acétique, mais insoluble dans la plupart des autres dissolvants (eau, alcool, éther, acide acétique, oxyde de cuivre ammoniacal).

Il peut être mouillé, puis desséché en reprenant ses propriétés.

Lorsqu'il est en flocons, sa densité apparente est seulement 0,1 : s'il est filé, elle monte à 0,25. En pâte comprimée à la presse hydraulique, elle devient 1,0. Mais ce sont là des densités apparentes : la densité absolue du fulmicoton est voisine de 1,5.

L'*hydrocellulose azotique*, préparée avec la cellulose désagrégée sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou sulfurique (procédé A. Girard), se présente sous une forme pulvérulente, très commode pour les applications. La composition et la force en sont les mêmes que pour le fulmicoton.

2. Le fulmicoton est un composé extrêmement explosif, qui s'enflamme au contact d'un corps chaud, ou par le choc, ou bien encore lorsqu'il est porté à la température de 172°. Il brûle subitement, avec une grande flamme rouge jaunâtre, mais presque sans fumée et sans résidu, en dégageant un grand volume de gaz (acide carbonique, oxyde de carbone, azote, vapeur d'eau, etc.).

Le coton-poudre comprimé, chauffé au préalable à 100°, peut faire explosion lorsqu'on l'enflamme à l'aide d'un corps en ignition. C'est donc une matière plus sujette que la dynamite à détoner à la suite d'une simple inflammation.

Le coton-poudre maintenu vers 80° à 100° se décompose lentement et peut même finir par s'enflammer.

---

(1) Sur sa préparation, voir *Traité sur la poudre*, par Umann et Meyer, traduit et augmenté par M. Désortiaux, etc., p. 350.

Sous le choc de la balle, on a constaté qu'une rondelle mince de coton-poudre comprimé peut être traversée sans explosion : mais, si l'on augmente l'épaisseur de la rondelle, ou si l'on emploie des enveloppes résistantes, il y a explosion.

3. La lumière solaire lui fait éprouver une décomposition lente.

4. Le coton-poudre doit être neutre au papier de tournesol, lorsqu'il a été soigneusement débarrassé de tous produits acides par des lavages alcalins. Il ne doit pas non plus émettre de vapeurs acides, même au bout d'un certain temps. On y incorpore un peu de carbonate de soude ou d'ammoniaque pour en accroître la stabilité.

Dans la marine, on soumet le coton-poudre à une *épreuve de chaleur*, qui consiste à le chauffer dans une étuve à 65°, jusqu'à ce qu'il fournisse assez de vapeur nitreuse pour bleuir le papier ioduré et amidonné; ou, plus simplement, pour rougir le tournesol. Il doit résister à cette épreuve pendant onze minutes. L'épreuve de chaleur peut être exécutée, soit sur le produit brut, soit sur le produit lavé (ce qui le débarrasse des carbonates alcalins), comprimé entre du papier buvard, desséché à basse température, puis abandonné quelque temps au contact de l'air.

5. La stabilité indéfinie du coton-poudre a toujours été regardée comme douteuse, tant en raison de sa constitution chimique que de la présence des produits accessoires, provenant de la réaction originale, ou bien formés par des causes accidentelles, qu'il n'est guère possible d'éviter indéfiniment.

Une décomposition lente ainsi produite s'accélère parfois de plus en plus, par suite de la chaleur qu'elle dégage et de la réaction des produits formés tout d'abord sur le reste. Elle peut devenir tumultueuse et se terminer par une détonation (*voir t. I, p. 81*).

Cependant on a conservé du coton-poudre pendant dix ans et plus sans altération. On a pu également le garder à l'état sec sur des navires, pendant de longues traversées; même aux températures élevées des régions tropicales.

6. Le coton-poudre est très sensible aux explosions par influence. D'après les expériences faites en Angleterre, une torpille d'attaque, même placée à une distance notable, peut faire détoner une ligne de torpilles chargées au coton-poudre.

7. La vitesse de propagation de l'explosion dans des tubes métalliques remplis de fulmicoton en poudre (*cordaux détonants*) a

été trouvé de 5000 à 6000^m par seconde dans des tubes d'étain; de 4000^m, dans des tubes de plomb (Sebert).

A l'air libre, le coton-poudre en floches brûle 8 fois aussi vite que la poudre (Piobert).

8. On admet que l'effet du coton-poudre dans les mines est voisin de celui de la dynamite, à poids égal. Il exige des capsules plus fortes et il donne lieu à de grandes quantités d'oxyde de carbone, qui se dissipent parfois difficilement, parce que le gaz demeure imprégné dans les terres. L'oxyde de carbone étant fort délétère, l'emploi du coton-poudre est dangereux pour les ouvriers dans les galeries de mine. Les effets, comme rupture d'obstacles, ou de fer forgé, rupture de projectiles creux, explosions de mines et de torpilles, sont à peu près les mêmes. Mais la forme du coton-poudre comprimé est plus commode, puisqu'il n'exige pas d'enveloppes résistantes et qu'il garde la forme qu'on lui a communiquée. En outre, il est moins sensible au choc, en raison de sa structure spéciale. On y a renoncé pour le tir des armes (fusils et canons).

9. Ces notions générales étant acquises, examinons de plus près le coton-poudre, au point de vue théorique. Sa force dépend de sa composition et de la nature des produits de l'explosion, produits qui varient avec la densité du chargement, c'est-à-dire avec la pression développée.

10. Nous avons résumé, dans ce Volume, p. 31, les recherches très intéressantes de MM. Sarrau et Vieille sur cette question.

Rappelons seulement que la substance étudiée par ces auteurs renfermait :

C.....	24,4
H.....	2,4
Az.....	12,8
O.....	56,5
Eau.....	1,4
Cendres.....	2,5

C'est-à-dire, en faisant abstraction de l'eau et des cendres,

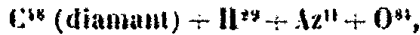
C.....	25,4
H.....	2,5
Az.....	13,3
O.....	58,8

L. formule  $C^{18}H^{18}(AzO^6H)^{11}O^{18}$  exige

C.....	25,2
H.....	2,6
Az.....	13,5
O.....	58,7

1. L'équivalent de cette substance est 1143.

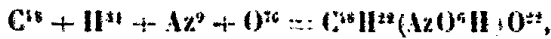
12. La chaleur dégagée par la formation du coton-poudre, depuis les éléments, à pression constante :



s'élève à 624^{Cal} pour 1143^{gr}.

Soit 546^{Cal} pour 1^{kg}.

Je donnerai encore ici, pour mémoire, la chaleur de formation du collodion :

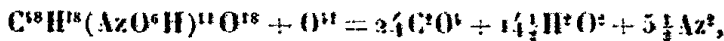


dégage : + 696^{Cal} pour 1053^{gr};

Soit 661^{Cal} pour 1^{kg}.

Le coton-poudre soluble, fabriqué en Norvège, se rapproche de cette composition.

13. La chaleur dégagée dans la combustion totale du coton-poudre par l'oxygène libre,

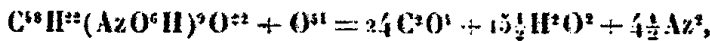


sous pression constante, est 2633^{Cal} pour 1143^{gr} (eau liquide);

Ou bien 2488^{Cal} (eau gazeuse);

Soit, pour 1^{kg} de coton-poudre : 2302^{Cal} (eau liquide); ou 2177^{Cal} (eau gazeuse).

La chaleur de combustion totale du collodion :



sous pression constante, eau liquide ..... + 2629^{Cal},5

Eau gazeuse..... - 2474^{Cal},5

On voit qu'elle est à peu près la même, à équivalents égaux, que pour le fulmicoton.

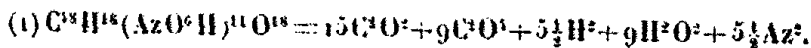
Pour 1^{kg} de collodion on aurait :

2498^{Cal} (eau liquide); 2351^{Cal} (eau gazeuse).

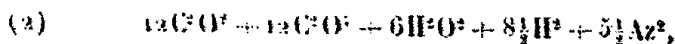
14. La chaleur de décomposition du coton-poudre en vase clos, trouvée par expérience sous une faible densité de chargement (0,023), s'élève à 1071^{cal} pour 1^{kg} de matière sèche et exempte de cendres; soit 1225^{cal} pour 1143^{gr} (eau liquide).

Nous allons comparer ce résultat avec la chaleur calculée d'après l'équation de décomposition.

15. *Équation de décomposition.* — Selon l'analyse des produits, la décomposition du coton-poudre qui a fourni cette dose de chaleur répondait sensiblement à l'équation suivante (faibles densités de chargement) :



Mais la quantité de chaleur change en même temps que l'équation de décomposition, celle-ci se rapprochant de



pour les fortes densités de chargement, d'après MM. Sarrau et Vieille (p. 32).

Il n'y a pas d'ailleurs de bioxyde d'azote dans ces conditions (Karolyi, Sarrau et Vieille). Au contraire, dans un raté de détonation (combustion progressive), l'oxyde de carbone augmente et l'on voit apparaître le bioxyde d'azote (p. 33).

Nous nous occuperons seulement ici de la combustion explosive.

16. Calculons maintenant la chaleur dégagée à pression constante (1). — D'après l'équation (1), qui répond aux faibles densités de chargement, la réaction dégage 1230^{cal} (eau liquide); ou bien 1146^{cal} (eau gazeuse);

C'est-à-dire pour 1^{kg} (2): 1076^{cal} (eau liquide); ou 997^{cal},7 (eau gazeuse).

D'après l'équation (2), qui représente la limite de réaction pour les fortes densités de chargement, on doit avoir: 1228^{cal} (eau liquide); ou bien 1168^{cal} (eau gazeuse).

C'est-à-dire pour 1^{kg} : 1074^{cal} (eau liquide) ou 1022^{cal} (eau gazeuse).

On remarquera que la chaleur dégagée est sensiblement la même, d'après les équations (1) et (2). Elle varie donc peu avec la densité de chargement, observation qui paraît applicable aux ma-

(1) A volume constant, ces chiffres devraient être accrus d'un centième environ.

(2) Matière supposée sèche et exempte de cendres.

tières explosives en général. En effet, les nombres  $1074^{\text{cal}}$  et  $1076^{\text{cal}}$ , qui répondent aux deux équations, sont très voisins entre eux, et voisins également du chiffre  $1071^{\text{cal}}$ , trouvé par expérience.

17. Le volume des gaz réduits, calculé d'après l'équation (1), sera  $781^{\text{lit}}$  (eau liquide) ou bien  $982^{\text{lit}}$  (eau gazeuse); c'est-à-dire pour  $1^{\text{kg}}$  (1):  $684^{\text{lit}}$  ou  $859^{\text{lit}}$ .

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé  $671^{\text{lit}}$ , avec une matière laissant 2,4 centièmes de cendres; ce qui concorde.

D'après l'équation (2), le volume des gaz sera le même, l'eau supposée gazeuse; il s'élèverait à  $743^{\text{lit}}$  par kilogramme, l'eau liquide. Ainsi le volume des gaz ne change pas beaucoup avec la densité de chargement.

18. La pression permanente d'après l'équation (1) (faibles densités):  $\frac{684^{\text{atm}}}{n - 0,14}$ . Cette formule n'est applicable que par les densités  $\frac{1}{n}$  assez faibles pour que l'acide carbonique ne soit pas liquéfié.

14. La pression théorique, d'après l'équation (1):  $\frac{16400^{\text{atm}}}{n}$ .

D'après l'équation (2):  $\frac{16750^{\text{atm}}}{n}$ .

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé, en fait, par le procédé des crushers et pour les densités de chargement  $\frac{1}{n}$ , les pressions  $P'$  que voici, exprimées en kilogrammes:

$\frac{1}{n}$ .	$P$ .	$P'$ .
0,10.....	1185	11850
0,15.....	2205	14700
0,20.....	3120	15600
0,30.....	5575	18600
0,35.....	7730	22100
0,45.....	9760	21700
0,55.....	11480	21500

Mais ces résultats doivent être interprétés d'après leurs nouvelles recherches sur le tarage des crushers (t. I, p. 50). Celles-ci

(1) Matière supposée sèche et exempte de cendres.

ont donné, pour  $\frac{1}{n} = 0,20$ , une pression maximum de 1985^{kg}; ce qui ferait  $\frac{P'}{n} = 9825^{\text{kg}}$ . La limite  $\frac{P'}{n}$ , c'est-à-dire la pression spécifique relative au coton-poudre, paraît donc devoir être réduite vers 10 000^{kg}, en nombres ronds, pour les fortes densités de chargement. La pression théorique, calculée d'après notre formule, serait au contraire applicable aux faibles densités.

Pour obtenir le maximum d'effet de la poudre-coton, la théorie, d'accord avec les expériences les plus récentes, indique qu'il faut comprimer cette poudre et la réduire au plus petit volume possible. En effet, on accroît ainsi les pressions initiales.

15. Comparons maintenant la poudre-coton avec les autres matières explosives. Elle se distingue surtout par la grandeur des pressions initiales. Ainsi, d'après la théorie, la pression initiale serait plus que triple de celle de la poudre ordinaire : ce qui est, en effet, le rapport empirique donné par Piobert (1).

Cette pression initiale théorique, calculée d'après les réactions de l'état final, doit être d'ailleurs diminuée dans la pratique, comme pour la poudre ordinaire, à cause de l'état incomplet de combinaison des éléments et de la complexité des composés qui tendent à se former. De là résulte une détente moins brusque et plus régulière, par suite d'une combinaison devenue plus complète pendant le refroidissement.

Au contraire, la nitroglycérine pure, à poids égaux, réalise un travail supérieur de moitié à la poudre-coton, la pression initiale étant à peu près la même. Il n'est donc pas surprenant que l'industrie ait trouvé la nitroglycérine préférable, au moins sous la forme de dynamite; d'autant plus que celle-ci n'exige aucune compression préalable, qu'elle est plus facile à fractionner et surtout plus économique. Mais il est plus facile de répartir la poudre-coton non comprimée d'une manière uniforme dans un espace considérable; ce qui peut offrir certains avantages dans les applications.

#### § 4. — Fulmicoton hydraté.

1. Nous avons dit plus haut comment on a été conduit à employer le fulmicoton imbibé d'eau, afin d'en diminuer la sensibilité

(1) *Traité d'Artillerie*, 2^e édition, p. 196.



au choc et d'en rendre l'inflammation directe impossible, ce qui restreint les risques dus à un incendie. 3 centièmes d'eau suffisent pour diminuer la sensibilité; mais il faut plus de 11 centièmes d'eau pour écarter le danger d'inflammation directe. La dose réglementaire est 15 centièmes d'eau; mais elle est difficile à maintenir constante et uniforme dans toute la masse. En effet, l'imbibition régulière, suivie de compression, laisse environ 25 centièmes d'eau dans la masse : ce qui oblige à une dessiccation partielle. En outre, la matière humide, si elle n'est pas gardée dans des récipients hermétiques, tend à perdre de l'eau par évaporation spontanée.

2. Le fulmicoton humide conserve la propriété de détoner sous l'influence d'une forte amorce de fulminate, ou d'une petite cartouche intermédiaire de fulmicoton sec (ou nitraté), amorcée elle-même au fulminate. Ainsi une torpille renfermant 100^{kg} de poudre-coton exige un cylindre d'amorce renfermant 0^{kg},560 de poudre-coton sèche.

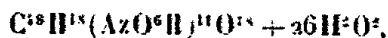
Il paraît utile d'examiner l'influence de l'eau ainsi interposée sur les pressions développées.

3. En admettant que la réaction chimique soit la même que sous les fortes densités de chargement (ce qui n'a pas été vérifié d'ailleurs), la chaleur dégagée demeure la même. Le volume des gaz produit par le coton-poudre demeure aussi identiques; soit qu'on le calcule d'après celui des gaz permanents seuls, soit qu'on suppose que l'eau dérivée du coton-poudre conserve l'état gazeux au premier instant de l'explosion : hypothèse que les expériences faites sur l'onde explosive (t. I, p. 148) autorisent à envisager comme possible. La condensation doit d'ailleurs avoir lieu presque aussitôt; c'est-à-dire que cette vapeur d'eau cesse d'entrer en compte, au delà du premier instant.

Cependant l'eau emprisonnée dans le coton-poudre absorbe également de la chaleur et elle peut être envisagée même comme prenant en tout ou en partie l'état gazeux, simultanément avec l'eau produite par la réaction.

Nous calculerons la pression développée au moment de l'explosion, d'après ces diverses hypothèses.

4. Soit, par exemple, la poudre-coton avec addition de 20 centièmes d'eau



et la poudre-coton additionnée de 10 centièmes d'eau :



La chaleur dégagée par la décomposition sous une forte densité de chargement sera 1168^{cal} (eau gazeuse); soit 1022^{cal}, pour 1^{kg} de la matière supposée sèche.

Cette chaleur tombe pour le même poids de poudre-coton sec avec 20 centièmes d'eau additionnelle, à 908^{cal}. Elle est de 1038^{cal} avec 10 centièmes d'eau additionnelle seulement.

Cela fait, en d'autres termes, pour 1^{kg} de matière humide renfermant 16,7 centièmes d'eau : 662^{cal}; et pour 1^{kg} de matière renfermant 9,1 centièmes d'eau, 882^{cal}; la totalité de l'eau étant supposée gazeuse. Il y a donc réduction d'un cinquième de la chaleur dans le dernier cas, d'un tiers dans le premier, par suite de la vaporisation de l'eau additionnelle.

3. Le volume des gaz réduits sera, pour 1^{kg} de matière sèche, additionnée de 20 centièmes d'eau : 1563^{lit};

Soit 1139^{lit} pour 1^{kg} humide.

On aura encore pour 1^{kg} de matière sèche additionnée de 10 centièmes d'eau :

$$1272^{\text{lit}},$$

soit 1133^{lit}, pour 1^{kg} de matière humide.

Le volume gazeux est donc accru par l'addition de l'eau, comme on devait d'ailleurs s'y attendre en admettant la vaporisation.

6. La pression permanente =  $\frac{391^{\text{kg}}}{n - 0,31}$ , pour la matière additionnée de 20 centièmes d'eau; et  $\frac{426^{\text{kg}}}{n - 0,23}$ , pour la matière additionnée de 10 centièmes d'eau sous les réserves ordinaires des limites de liquéfaction de l'acide carbonique.

7. La pression théorique =  $\frac{9112^{\text{kg}}}{n}$ , pour la matière additionnée de 20 centièmes d'eau;  $\frac{12560^{\text{kg}}}{n}$ , pour la matière additionnée de 10 centièmes d'eau.

On voit qu'elle est diminuée d'un tiers, dans ce dernier cas, et qu'elle est réduite presque à moitié, dans le cas de la matière la plus hydratée.

8. Coton-poudre paraffiné. — Au lieu d'ajouter de l'eau au coton-

poudre, on a encore proposé de le paraffiner; ce qui fournit des mélanges plus stables et même susceptibles d'être taillés et travaillés avec des outils animés de grandes vitesses. Mais il est difficile de les rendre uniformes, à moins d'ajouter une dose de paraffine telle que le mélange ne détone plus que très difficilement: 100 parties de coton-poudre absorbent jusqu'à 33 de paraffine.

Aussi se borne-t-on souvent à paraffiner les cartouches superficiellement. Pour faire détoner le coton-poudre paraffiné, on emploie une cartouche auxiliaire de coton-poudre ordinaire, enflammée elle-même par une amorce au fulminate.

9. L'emploi du camphre et des substances plastiques diminue encore davantage l'aptitude du coton-poudre à détoner. On peut encore citer ici le *celluloïde*, variété de cellulose nitrique, voisine de  $C^{18}H^{21}(AzO^5H)^8O^{21}$ , à laquelle on ajoute du camphre et diverses matières inertes, de façon à la rendre insensible au choc. On obtient à l'aide de certains tours de main un produit qui se laisse travailler avec des outils, à la façon de l'ivoire, et qui est très plastique lorsqu'on le chauffe vers 150°. Mais il ne faut pas oublier qu'il tend alors à devenir sensible au choc et que des amas de matières semblables pourraient devenir explosifs dans un incendie, par suite de l'échauffement général de la masse et de l'évaporation du camphre. Le *celluloïde* échauffé peut même détoner, lorsqu'il est fortement comprimé, et l'on a observé des accidents de presse dans les fabriques.

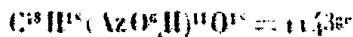
Maintenu dans une étuve à 135°, le *celluloïde* ne tarde pas à se décomposer. Il y a plus, dans une expérience faite en vase clos à 135°, sous une densité de chargement 0,4, il a fini par détoner en développant une pression de 3000^{kg}.

C'est donc une matière dont le travail réclame certaines précautions, bien qu'elle ne soit pas explosive dans les circonstances ordinaires, même avec de très fortes amores.

#### § 5. — Fulmicotons nitrates. — Mélange formé par l'azotate d'ammoniaque.

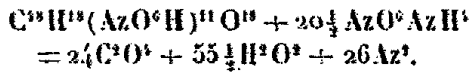
1. Nous examinerons le fulmicoton mêlé d'azotate d'ammoniaque et le fulmicoton mêlé d'azotate de potasse, ces deux produits ayant été étudiés d'une manière spéciale par MM. Sarrau et Vieille.

Rappelons d'abord que le fulmicoton



exige 41 équivalents d'oxygène (328^{gr}) pour brûler complètement et qu'il développe alors à pression constante 2633^{cal}, l'eau étant liquide; ou 2488^{cal}, l'eau supposée gazeuse. Le volume de l'oxygène employé est égal à 229^{lit}; l'acide carbonique produit occupant 536^{lit}, l'azote 123^{lit}, et la vapeur d'eau (volume réduit) 324^{lit}.

2. Ceci posé, la combustion totale par l'azotate d'ammoniaque répond à la formule



Soit 1640^{gr} d'azotate pour 1143^{gr} de coton-poudre : en tout 2783^{gr}. La matière renferme alors dans 1^{kg} : 589^{gr} d'azotate et 411^{gr} de fulmicoton, tous les produits étant supposés secs et exempts de cendres fixes.

MM. Sarrau et Vieille ont employé 60 parties d'azotate pour 40 parties de fulmicoton. Les matières ont été triturées ensemble, avec addition préalable de 24 parties d'eau au fulmicoton, puis le tout desséché à 60°. On a vérifié que la combustion du mélange^{*} fournissait seulement de l'acide carbonique et de l'azote, ces deux gaz étant dans le rapport de 54 : 46^{vol}; rapport dont la différence avec les chiffres théoriques, soit 52 : 48, répond au léger écart entre la composition employée et la composition en équivalents.

Dans un raté de détonation, au contraire, la combustion cesse d'être totale; les auteurs, par exemple, ont observé, sur 100^{vol} de gaz :

AzO ² .....	29,5
CO.....	15,8
CO ² .....	24,8
H.....	2,9
Az.....	2,7

3. La chaleur dégagée par la réaction totale et régulière s'élève, d'après le calcul, à 3678^{cal} (eau liquide); 3117^{cal},5 (eau gazeuse).

Soit, pour 1^{kg} : 1321^{cal} (eau liquide); ou 1120^{cal} (eau gazeuse).

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé en fait 1273^{cal} (eau liquide) pour une composition renfermant seulement 40 centièmes de fulmicoton, au lieu de 41. L'écart entre le chiffre observé (1273) et le chiffre calculé (1288 environ) ne s'élève pas au delà des limites d'erreur des expériences.

4. Le volume des gaz réduit = 116^{lit} (eau liquide); 2399^{lit} (eau gazeuse).

Soit pour 1^{kg} : 401^{mm} (eau liquide) et 862^{mm} (eau gazeuse).  
 MM. Sarrau et Vieille ont trouvé 387^{mm}, avec la composition à 40 centièmes de fulmicoton; au lieu de 41 centièmes.

5. La pression permanente =  $\frac{401^{\text{mm}}}{n - 0,36}$ , sous les réserves ordinaires.

6. La pression théorique =  $\frac{1.4900^{\text{mm}}}{n}$ .

Elle serait un peu moindre que pour le fulmicoton.

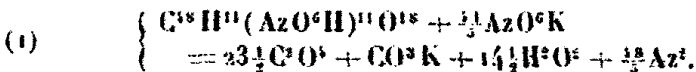
En fait, MM. Sarrau et Vieille ont trouvé, avec la composition à 40 centièmes de fulmicoton et par la méthode des crushers :

Densité de chargement.....	0,2	P = 3270 ^{kg}
"                                    "	0,3	P = 5330 ^{kg}

Ce qui ferait pour la densité 1 : 16358 et 17730; en moyenne : 17000^{kg} environ, chiffre un peu supérieur à 14900. Mais il est possible qu'il doive être réduit à moitié par une appréciation plus exacte de la force de tarage (t. I, p. 50).

§ 6. — Fulmicoton à l'azotate de potasse.

1. La combustion totale du fulmicoton par l'azotate de potasse répond à la formule

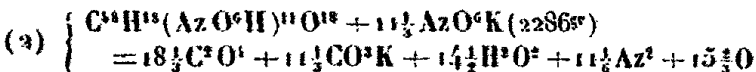


Observons d'ailleurs que pendant le refroidissement le carbonate de potasse se change en bicarbonate; ce qui donne en définitive

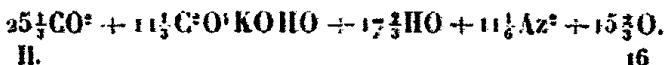


Soit 828^{gr} d'azotate pour 1143^{gr} de coton-poudre, en tout 1971^{gr}. La matière renferme alors, sur 1^{kg} : 420^{gr} d'azotate et 580^{gr} de fulmicoton.

2. MM. Sarrau et Vieille ont opéré avec poids égaux, afin d'assurer la combustion totale. Ces rapports répondent sensiblement à



ou bien, après refroidissement,



Les auteurs ont trouvé que, sous les fortes densités de chargement, (0,3 et 0,5), on obtient en effet un mélange d'acide carbonique, d'azote et d'oxygène, dans les rapports de volumes suivants :

52,3; 37,1; 10,7.

Le calcul indique : 54,9; 33,4; 11,7.

La différence montre qu'il doit subsister une certaine dose d'azotite. Pour les faibles densités de chargement (0,023), la proportion relative en volume d'acide carbonique augmente (59,5), l'azote diminue (33,8), l'oxygène disparaît, et l'on obtient de l'oxyde de carbone (5,0) et de l'hydrogène (1,8) : il y a ici nécessairement de l'azotite, en dose considérable.

Enfin, dans une expérience de combustion sous la pression atmosphérique, condition comparable à celle d'un raté de détonation, les auteurs ont obtenu sur 100^{vol} :

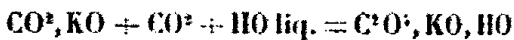
Az O ² .....	36,2
CO.....	29,5
CO ² .....	29,0
H.....	1,6
Az.....	3,4

3. Nous établirons les calculs pour les proportions (1) et (2), qui répondent à une combustion totale.

L'équation (1) représente une combustion exacte, sans excès d'oxygène; elle donne lieu à un dégagement de 1606^{cal} (formation initiale de carbonate neutre et d'eau gazeuse); ou de 1766^{cal} (bicarbonate, eau liquide) (1).

Soit pour 1^{kg} de matière : 815^{cal}, ou 891^{cal}.

Observons que chaque molécule d'eau liquéfiée, H²O², accroît la chaleur de +10^{cal}. Chaque équivalent de carbonate changé en bicarbonate



accroît d'autre part la chaleur de +12^{cal},4. Si l'eau était primitivement gazeuse, l'accroissement serait +17^{cal},4.

L'équation (2) représente une combustion avec excès d'azotate et, par conséquent, d'oxygène. Elle répond à un dégagement de 2240^{cal} (carbonate, eau gazeuse); ou 2560^{cal} (bicarbonate; eau liquide). Soit pour 1^{kg} de matière : 980^{cal}, ou 1120^{cal}.

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé 954^{cal}, pour une matière de cet

(1) En négligeant l'action dissolvante de cette eau sur le sel.

ordre; mais, en fait, la combustion dans leur expérience n'avait donné lieu ni à la destruction totale de l'azotate, ni probablement au changement intégral et immédiat du carbonate en bicarbonate.

4. Le volume des gaz réduits sera :

D'après l'équation (1) : 1062^{lit},5 (carbonate et eau gazeuse);  
ou 728^{lit} (bicarbonate et eau liquide).

Soit, pour 1^{kg} : 539^{lit} ou 369^{lit}.

D'après l'équation (2), on aura : 1086^{lit} (carbonate et eau gazeuse);  
ou 619^{lit} (bicarbonate et eau liquide).

Soit, pour 1^{kg} : 475^{lit} ou 271^{lit}.

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé seulement 196^{lit}; chiffre trop faible pour les raisons signalées plus haut.

5. En raison de ces écarts considérables entre l'équation théorique et l'équation réelle, il paraît inutile de calculer la pression théorique de cette poudre. Disons seulement que MM. Sarrau et Vieille ont trouvé, par le procédé des crushers, en opérant sur le produit avec excès de nitre :

Densité de chargement.	Pression. ^{kg}
0,20 .....	1315
0,30 .....	3100
0,40 .....	4900
0,50 .....	5520

valeurs qui sont à peu près la moitié de celles que fournit le coton-poudre pur, ou mêlé d'azotate d'ammoniaque.

6. C'est d'ailleurs ce que la théorie permettait de prévoir, d'une manière générale.

En effet, d'une part, 1^{kg} de coton-poudre, décomposé sous forte pression, développe 859^{lit} et produit 1022^{cal} (eau gazeuse);

D'autre part, 1^{kg} de coton-poudre mêlé d'azotate d'ammoniaque développe 862^{lit} et produit 1120^{cal} (eau gazeuse);

Tandis que 1^{kg} de coton poudre mêlé d'azotate de potasse ne peut développer que 475^{lit} et produire que 980^{cal}.

Le volume des gaz avec ce dernier mélange est donc voisin de la moitié du volume produit par les deux autres substances; la chaleur étant un peu moins considérable. Par suite, les pressions doivent tomber à moitié environ, pour une même densité de chargement. La dissociation doit d'ailleurs intervenir pour abaisser la pression initiale et pour modérer la chute des pressions successives.

7. En somme, la théorie n'indique pas que l'addition de l'azotate de potasse au pyroxyle, addition assez incommode à réaliser en pratique, offre de très grands avantages; si ce n'est pour économiser le pyroxyle, rendre la détente moins brusque et supprimer l'oxyde de carbone. Les expériences qui ont été faites sur des mélanges analogues, formés de diverses celluloses nitriques imprégnées avec l'azotate de potasse, semblent conformes à cette conclusion.

8. Le coton-poudre nitraté de Faversham résulte du mélange à poids égaux de coton-poudre et d'azotate de baryte.

On peut aussi mêler le coton-poudre avec l'azotate de soude, dont les propriétés hygrométriques diminuent le risque d'inflammation. Mais il faut alors employer des amorces spéciales.

Les rapports pondéraux de combustion totale seraient : 51,6 de poudre-coton pour 48,4 d'azotate de baryte. La chaleur dégagée est sensiblement la même (t. I, p. 18 et 204) que pour un poids équivalent d'azotate de potasse; mais le mélange à base d'azotate de baryte pèse 2223^{gr}, au lieu de 1971^{gr} : soit  $\frac{1}{4}$  en plus.

Le volume des gaz donne lieu aux mêmes relations : ce volume étant identique sous des poids équivalents (en admettant seulement le carbonate neutre), mais moindre sous des poids égaux.

9. Je citerai particulièrement *la poudre au bois pyroxylé* (poudre Schultze).

Elle se prépare avec du bois réduit en petits grains, que l'on débarrasse de matières résineuses, azotées et incrustantes par les traitements suivants. On fait bouillir pendant six à huit heures avec du carbonate de soude; on lave, on sèche, on traite successivement par la vapeur d'eau, par l'eau froide, par le chlorure de chaux, etc.; puis on fait réagir pendant deux à trois heures 16 parties d'un mélange d'acide azotique à 1,50 avec 2 fois son volume d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une matière voisine par sa composition brute de la cellulose heptanitrique



En réalité, c'est un mélange de plusieurs produits inégalement nitrifiés. On lave à l'eau froide, puis avec une solution faible de carbonate de soude. Cela fait, on trempe la matière dans une solution concentrée d'azotate de potasse, ou de baryte, pur ou mélangé, et

---

(¹) 1^{er} produit 100^{gr} de bioxyde d'azote, par le procédé Schläsing, voir p. 229.



on la dessèche à 45°. On peut encore incorporer l'azotate et les grains ligneux, imprégnés à l'avance de 20 à 25 centièmes d'eau, sous des meules légères.

La composition de la substance fluale varie suivant la dose des azotates. Voici le résultat de quelques-unes des analyses :

Cellulose azotique soluble dans l'éther alcoolisé.....	13,1	} 58,0
» » » insoluble.....	44,9	
Matières étrangères solubles dans l'alcool.....		2,3
Azotate de potasse.....		6,2
Azotate de baryte.....		30,0
Eau.....		3,5
		100,0

*Autre échantillon.*

Cellulose azotique.....	66,5
Azotate de baryte.....	15,0
Azotate de potasse.....	15,0
Eau.....	3,5

Le dernier avait pour densité gravimétrique.....	0,416
Densité prise au mercure.....	0,944

La matière présentait 7300 grains au gramme.

Cette substance est aussi sensible au choc que la poudre noire; elle se conserve bien.

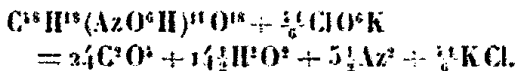
Elle se décompose vers 174°. Elle donne une fumée légère et qui se dissipe rapidement.

Cette poudre est fort employée pour la chasse depuis quelques années.

§ 7. — Fulmicoton chloraté.

1. Je donnerai encore quelques indications sur le fulmicoton chloraté, mélange proposé à l'origine, mais aujourd'hui abandonné, à cause du caractère dangereux des poudres au chlorate.

2. La combustion exacte répond à l'équation suivante :



Elle répond aux rapports : 1143^{sr} de poudre-coton et 838^{sr} de chlorate; en tout 1981^{sr}. Soit pour 1^{kg} du mélange : 577^{sr} de poudre-coton et 423^{sr} de chlorate.

3. Elle dégage  $2708^{\text{cal}}$ , l'eau étant liquide (1) et  $2563^{\text{cal}}$ , l'eau gazeuse. Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $1367^{\text{cal}}$  (eau liquide); ou  $1294^{\text{cal}}$  (eau gazeuse); chiffres un peu supérieurs à ceux du fulmicoton pur; mais le volume des gaz est bien moindre.

4. Le volume des gaz réduits est :  $978^{\text{lit}}$ , 6 (eau gazeuse); ou bien  $653^{\text{lit}}$  (eau liquide);

Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $187^{\text{lit}}$ , 5 (eau gazeuse); ou bien  $323^{\text{lit}}$ , 5 (eau liquide); chiffres inférieurs de moitié à ceux du fulmicoton pur. Ils sont moindres également que ceux du fulmicoton mêlé d'azotate d'ammoniaque.

5. La pression permanente est  $\frac{323^{\text{atm}}, 5}{n - 0,26}$ , sous la réserve que  $n$  soit assez grand pour que l'acide carbonique ne se liquéfie point.

6. La pression théorique :  $\frac{1317,5^{\text{atm}}}{n - 0,08}$ .

Ce nombre est inférieur d'un tiers au chiffre relatif au fulmicoton pur, et d'un huitième à celui qui concerne le fulmicoton mêlé d'azotate d'ammoniaque. La faiblesse du volume gazeux permettait de prévoir cette infériorité. Le fulmicoton mêlé d'azotate de potasse fournirait seul des volumes voisins.

On voit par là que le fulmicoton chloraté ne présente pas, au point de vue de la force, sur les autres variétés de fulmicoton, les avantages qu'on a souvent attribués aux poudres chloratées. Si l'on ajoute qu'il est beaucoup plus sensible aux chocs et à la friction et dès lors beaucoup plus dangereux, on s'expliquera aisément les motifs qui ont conduit à renoncer à son emploi.

---

(1) En négligeant l'action de cette eau sur le chlorure de potassium.

## CHAPITRE VIII.

### ACIDE PICRIQUE ET PICRATES.

#### § 1. — Historique.

Le phénol trinitré, autrement dit acide picrique, échauffé vers 300°, se décompose avec une brusque explosion, et il en est de même de ses sels. Mais la décomposition est complexe et elle a lieu seulement à une température plus haute que celle de la nitroglycérine, lorsqu'on ajoute des corps oxydants, tels que l'azotate ou le chlorate de potasse. Elle se produit à une température plus basse qu'avec l'acide ou les sels purs et elle fournit des produits plus simples.

On obtient ainsi des poudres de diverses natures : les unes à base d'acide picrique et d'azotate de soude (poudres Borlinetto), les autres à base de picrate de potasse associé soit à l'azotate de potasse (poudres Designolle), soit au chlorate de potasse (poudre Fontaine); d'autres poudres enfin à base de picrate d'ammoniaque, associé à l'azotate de potasse (poudre de Brugère et poudre d'Abel). La poudre au chlorate a été proposée seulement pour les torpilles; elle est fort dangereuse. Au contraire, les poudres formées par les azotates peuvent être employées dans les armes à feu, particulièrement la poudre au picrate d'ammoniaque, qui a été fort étudiée en France dans ces derniers temps.

Je vais examiner successivement les poudres à l'acide picrique, au picrate de potasse et au picrate d'ammoniaque.

#### § 2. — Acide picrique.

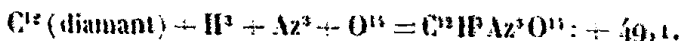
1. L'acide picrique est un corps jaune, en cristaux lamelleux et friables, doué d'une saveur amère, fort stable par lui-même, peu soluble dans l'eau; soluble dans tous les dissolvants.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond et il peut même être sublimé, lorsqu'on opère sur de très petites quantités. Mais, si la

quantité est un peu notable, ou si l'acide est brusquement chauffé, il détone très violemment. Cette propriété a donné lieu à des accidents graves. Par exemple, il est arrivé que des expérimentateurs ont été blessés, en projetant dans un fourneau de l'acide picrique en poudre au moyen d'un flacon, pour en montrer l'explosion : celle-ci s'étant propagée en arrière, en suivant la traînée de poussière, jusqu'à la masse principale.

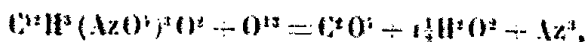
2. La formule de l'acide picrique est :  $C^{12}H^3 (AzO^3)^3O^2$ ; son équivalent : 229.

3. Sa chaleur de formation depuis les éléments (p. 19) :



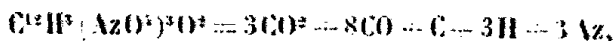
Ce corps ne renferme guère que la moitié de l'oxygène nécessaire pour brûler complètement.

4. Sa chaleur de combustion totale par l'oxygène libre,



est égale à + 618^{Cal}, 4 (eau liquide), d'après les données des expériences de MM. Sarrau et Vieille.

5. L'équation qui représente sa décomposition explosive n'a pas été étudiée. En admettant la suivante, à titre provisoire,



la chaleur dégagée serait : — 130^{Cal}, 6; soit 570^{Cal} par kilogramme.

6. Le volume réduit des gaz serait 190^{lit} par équivalent; soit 829^{lit} par kilogramme.

7. Ce chiffre, divisé par  $n$ , soit  $\frac{829^{atm}}{n}$ , représente sensiblement la pression permanente, à cause du faible volume occupé par le carbone; sauf les réserves ordinaires de liquéfaction de l'acide carbonique.

8. Enfin la pression théorique  $= \frac{10942^{atm}}{n}$ .

Ces valeurs sont données seulement pour fixer les idées et sous toutes réserves.

9. Pour obtenir une combustion totale de l'acide picrique, il faut recourir à un agent oxydant complémentaire : azotate, chlorate, etc. On a proposé, par exemple, d'associer l'acide picrique (10 parties) à l'azotate de soude (10 parties) et au bichromate de potasse

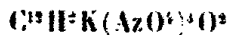
(8,3 parties) : ces proportions fourniraient un tiers d'oxygène, en sus de la proportion nécessaire.

Mais il est douteux que cette poudre ait été jamais préparée en grand, ou conservée. En effet, le mélange mécanique de corps de cette nature ne peut être exécuté sans danger, qu'à la condition de mouiller les matières pulvérisées, avant de les incorporer sous la meule ou autrement. Or, dès que l'eau intervient, l'acide picrique déplace l'acide azotique des azotates, même à froid, et cet acide volatil disparaît, en tout ou en partie, pendant la dessiccation à l'étuve. Cette circonstance ne permet guère d'employer l'acide picrique libre dans la fabrication des poudres.

Une réaction analogue rendrait particulièrement dangereux son mélange avec le chlorate de potasse.

### § 3. — Picrate de potasse.

#### 1. Le picrate de potasse



crystallise en longues aiguilles, jaune orangé, très peu solubles dans l'eau.

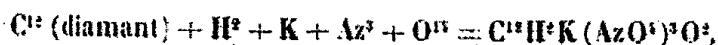
2. Il détone sous l'influence d'une température supérieure à 300°, beaucoup plus violemment que l'acide picrique. Il détone encore par le simple contact d'un corps en ignition : ce qui le rend plus dangereux encore que la poudre noire. A l'état sec, sa poussière ténue et légère s'enflamme à distance et peut faire détoner toute la masse dont elle émane. Des opérateurs ont été blessés dans des cours publics, en projetant sur des charbons allumés du picrate de potasse contenu dans un flacon. Un tel accident est même plus à redouter avec le picrate de potasse qu'avec l'acide picrique. La catastrophe de la place de la Sorbonne (1869) paraît due à cette propriété.

Le picrate de potasse est sensible au choc, et il l'est même beaucoup plus que l'acide picrique. L'addition de 15 centièmes d'eau lui enlève cette sensibilité.

Le picrate de potasse ne contient pas assez d'oxygène pour donner lieu à une combustion complète. De là la nécessité de le mélanger avec l'azotate ou le chlorate de potasse.

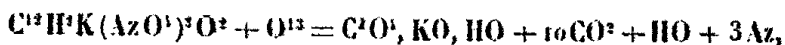
#### 3. Son équivalent est égal à 267.

## 4. Sa chaleur de formation depuis les éléments,



est égale à  $+117^{\text{cal}}$ , 5, d'après les données de MM. Sarrau et Vieille.

## 5. La chaleur de combustion totale par l'oxygène libre :



s'élève à  $+619^{\text{cal}}$ , 7 (bicarbonate de potasse et eau liquide).

6. La décomposition explosive du picrate de potasse fournit des produits qui varient suivant les conditions; comme il arrive en général avec les corps qui ne renferment pas une quantité d'oxygène suffisante pour produire une combustion complète (t. I, p. 20 à 22).

MM. Sarrau et Vieille ont fait une étude approfondie de cette décomposition. Voici les résultats qu'ils ont obtenus ⁽¹⁾, sous diverses densités de chargement, sur 100^{vol} :

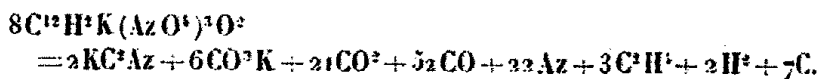
	Densité de chargement.		
	0,013	0,3	0,5
	m	m	m
CyH.....	1,98	0,32	0,31
CO ² .....	10,66	13,37	20,48
CO.....	62,10	59,42	50,88
C ² H ² .....	0,17	2,38	5,39
H.....	10,31	6,77	2,68
Az.....	16,88	17,74	18,26
Volume de gaz dégagés pour 1 ^{kg} ....	»	574,1	557,9

Le résidu solide est formé de carbonate et de cyanure de potassium, avec une trace de charbon.

La proportion du potassium changé en cyanure, sur 100 parties, s'élevait respectivement à

$$29,8; 34,7; 24,3.$$

Sous la densité 0,5, la réaction se rapproche de la formule suivante :



(1) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 6.

Elle tend vers  $4C^2H^3 + 5C$ , c'est-à-dire que le formène se forme en quantité croissante, à mesure que la densité augmente. Au contraire, le formène tend à disparaître pour les faibles densités.

7. Chaleur de décomposition. — La formule donnée plus haut répondrait à  $+208^{cal}$ , 4 pour  $1^{gr}$  de picrate décomposé ; soit  $781^{cal}$ , 2 pour  $1^{kg}$ .

8. Volume des gaz. — Elle fournirait  $146^{lit}$ , 5 (volume réduit) de gaz, par équivalent : soit  $549^{lit}$ , pour  $1^{kg}$ .

9. La pression théorique :  $\frac{5600^{atm}}{n - 0,14}$ .

MM. Sarrau et Vieille ont trouvé  $6700^{kg}$ , sous de faibles densités de chargement, telles que 0,023.

On a vu que, pour les fortes densités, le volume gazeux trouvé tend à se rapprocher du chiffre théorique. Or, sous ces fortes densités,

le rapport  $\frac{P}{n}$  a été trouvé, par les mêmes auteurs, voisin de  $12000^{kg}$  ;

chiffre qui doit être rectifié d'après leurs nouvelles expériences (t. I, p. 50). Celles-ci conduisent à la moitié environ, soit  $6600^{kg}$  : valeur voisine du chiffre théorique, qui répondrait pour  $n = 1$ , à  $6700^{kg}$ .

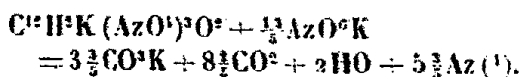
On voit d'ailleurs qu'elle est fort inférieure aux pressions développées par la nitroglycérine, ou par la poudre-coton, pour une même densité de chargement (p. 201 et 236).

C'est, en effet, ce qui doit être d'après la théorie : la chaleur dégagée étant moindre à poids égal, aussi bien que le volume des gaz.

Le picrate de potasse ne présente donc pas les avantages que l'on en avait espérés d'abord, d'après la brusquerie de ses effets explosifs.

#### § 4. — Picrate de potasse nitraté.

1. La combustion totale du picrate de potasse par l'azotate de potasse répond à la formule suivante :



2. Le poids total de la matière, en équivalents, est  $267^{gr}$  de picrate

---

(¹) On néglige ici la formation lente de  $2^{gr}$  de bicarbonate.

et 263^{gr} d'azotate, en tout 530^{gr}. Pour 1^{kg}, les deux corps sont à peu près à poids égaux : 504^{gr} de picrate pour 496^{gr} d'azotate. Cette composition est celle des poudres pour torpilles.

3. La chaleur dégagée s'élève à + 538^{cal},0 (eau liquide), ou + 528^{cal},2 (eau gazeuse) ;

Soit, pour 1^{kg} : 1015^{cal} ou bien 997^{cal}.

4. Le volume réduit des gaz = 170^{lit} (eau gazeuse), ou bien 116^{lit} (eau liquide et bicarbonate) ;

Soit pour 1^{kg} : 326^{lit}, ou bien 246^{lit}.

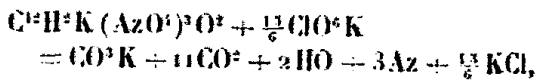
5. La pression théorique :  $\frac{6320^{\text{atm}}}{n - 0,21}$  ; elle ne diffère pas beaucoup de la valeur relative au picrate de potasse pur.

6. Les poudres au picrate de potasse, proposées pour le canon et le fusil, ont une composition différente. On a diminué le picrate, afin d'en atténuer les propriétés brisantes et on l'a remplacé par du charbon : soit, pour le canon, 9 parties en poids de picrate ; 80 de nitre ;

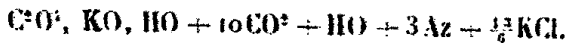
Pour le fusil : 23 parties de picrate ; 69 de nitre ; 8 de charbon, etc.

#### § 5. — Picrate de potasse chloraté.

1. La combustion totale du picrate de potasse par le chlorate de potasse répond à la formule



ou plutôt



2. Le poids équivalent est 267^{gr} de picrate pour 265,7 de chlorate, en tout : 532^{gr},7.

Pour 1^{kg} : 502^{gr} de picrate et 498^{gr} de chlorate ; c'est-à-dire à peu près poids égaux. La composition est d'ailleurs la même en poids, à très peu près, pour les poudres nitratées et pour les poudres chloratées, par suite d'une coïncidence numérique des équivalents.

3. La chaleur dégagée sera : 622^{cal},2 (eau gazeuse et carbonate) ; ou bien 647,6 (eau liquide et bicarbonate) ;

Soit, pour 1^{kg} : 1168^{cal}, ou bien 1214^{cal}.



4. Le volume réduit des gaz : 178^{lit},6 (eau gazeuse), ou 145^{lit} eau liquide, bicarbonate);

Soit, pour 1^{kg} : 335^{lit}, ou bien 272^{lit}.

5. La pression permanente :  $\frac{2-2^{100}}{n-0,21}$ ; sous les réserves ordinaires.

6. La pression théorique :  $\frac{8000^{atm}}{n-0,21}$ ; l'emporte d'un tiers environ sur celle du picrate nitraté et sur celle du picrate pur. Mais elle n'atteint guère que la moitié de celle de la dynamite ou du fulmicoton.

On voit par là que le picrate chloraté ne justifie pas, par une puissance exceptionnelle, les espérances que la vivacité de son explosion avait fait naître à l'origine. Il ne compense donc pas par là les dangers considérables qui résultent de sa grande sensibilité au choc, à la friction et à l'inflammation, ainsi que de la facile propagation de celle-ci par les traînées de poussière. Aussi son emploi paraît-il à peu près abandonné.

### § 6. — Picrate d'ammoniaque.

1. C'est un sel en aiguilles jaune orangé, moins dures que le picrate de potasse. Il est bien moins sensible au choc. Enflammé à l'air libre, il brûle comme une résine, avec une flamme fuligineuse. Il a été utilisé en pyrotechnie, comme matière fusante. Cependant, lorsqu'il brûle sous une forte densité de chargement, ou bien dans un espace confiné, dont les gaz ne s'échappent que par un faible orifice, sa combustion peut se changer en détonation.

2. Sa formule est :  $C^{12}H^2(AzH^1)(AzO^1)^2O^2$ ; son équivalent : 246.

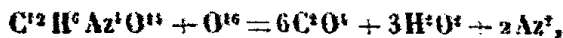
3. Sa chaleur de formation depuis les éléments



est égale à + 80^{Cal}, 1;

Soit, pour 1^{kg} : 326^{Cal}.

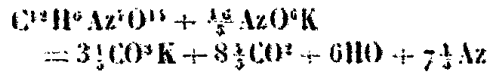
4. Sa combustion totale exige un excès d'oxygène



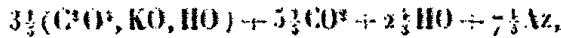
elle dégage + 690^{Cal}, 4 (eau liquide) ou + 660^{Cal}, 4 (eau gazeuse).

5. L'équation de la décomposition explosive n'a pas été étudiée.

6. J'examinerai seulement la combustion par un agent comburant, tel que l'azotate de potasse



ou bien



après refroidissement.

Le poids total est ici de 569^{gr},5 pour 1^{kg}; soit 568^{gr} de salpêtre et 43^{gr} de pierate.

La chaleur dégagée par la combustion du pierate d'ammoniaque nitraté s'élève à + 701^{cal} (eau liquide, bicarbonate), ou à + 631^{cal},5 (eau gazeuse);

Soit, pour 1^{kg} : 1231^{cal}, ou bien 1109^{cal}.

7. Le volume réduit des gaz = 245^{lit},5 (eau gazeuse); ou 174^{lit} (eau liquide, bicarbonate);

Ce qui fait pour 1^{kg} : 431^{lit}, ou bien 305^{lit}.

8. La pression permanente =  $\frac{30,5^{\text{atm}}}{n - 0,17}$ ; sous les réserves ordinaires.

9. La pression théorique :  $\frac{40,50^{\text{atm}}}{n - 0,17}$ .

Elle est supérieure à celle du pierate de potasse pur, ou associé au chlorate de potasse, ou bien encore à l'azotate de potasse.

10. La poudre Brugère est formée précisément de pierate d'ammoniaque et d'azotate de potasse. Elle renferme 54 parties de pierate et 46 de salpêtre. Ici la combustion n'est pas totale et la réaction véritable est dès lors mal connue.

Cette poudre est peu hygrométrique; elle est stable et donne peu de fumée. Sa force est double de celle de la poudre noire, sous le même poids.

11. En raison de ses propriétés fusantes, le pierate d'ammoniaque peut aussi être employé dans les feux d'artifice.

Par exemple, ce sel, associé à l'azotate de baryte, fournit des feux verts :

Poudre Désignolle.	}	Picrate d'ammoniaque.....	48
		Azotate de baryte.....	52
Poudre Brugère...	}	Picrate d'ammoniaque.....	35
		Azotate de baryte.....	67
		Soufre.....	8

Associé à l'azotate de strontiane, il fournit des feux rouges :

Picrate d'ammoniaque.....	54
Nitrate de strontiane.....	46

Aucune de ces proportions ne répond à une combustion totale.

## CHAPITRE IX.

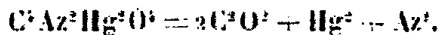
### COMPOSÉS DIAZOIQUES ET DIVERS.

#### § 1. — Sommaire.

Nous donnerons dans ce Chapitre les observations et les calculs relatifs à divers composés explosifs, tels que le fulminate de mercure et l'azotate de diazobenzol, appartenant tous deux au groupe des corps diazoïques, les mélanges acides formés par l'acide azotique associé avec un composé organique, ordinairement déjà nitrifié; les éthers perchloriques et les oxalates d'argent et de mercure. Cette liste pourrait être étendue beaucoup en théorie (*voir* p. 130 et suivantes); mais les données expérimentales et les applications feraient défaut.

#### § 2. — Fulminate de mercure.

1. On a donné (p. 42) l'analyse et le mode de décomposition du fulminate de mercure :

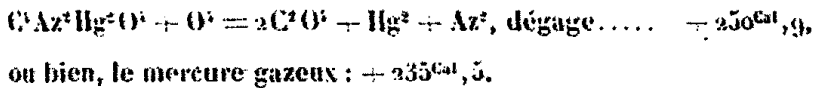


2. Cette réaction dégage  $+ 114^{\text{Cal}},5$  à pression constante pour  $284^{\text{gr}}$ ; le mercure supposé gazeux :  $+ 99^{\text{Cal}},1$ .

Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $463^{\text{Cal}}$ , ou bien  $349^{\text{Cal}}$ .

3. La formation depuis les éléments absorbe :  $- 62^{\text{Cal}},9$  pour  $284^{\text{gr}}$ , soit :  $- 221^{\text{Cal}},5$  pour  $1^{\text{kg}}$ .

4. La combustion totale par l'oxygène libre :



5. La densité est égale à 4,43.

6. Le fulminate pur se conserve indéfiniment. L'eau ne l'altère pas.

Il détone à 187°. Il détone aussi au contact d'un corps en ignition.

Il est très sensible aux chocs et frottements, même à celui de bois sur bois. Employé dans un canon, il le fait éclater sans que le projectile ait eu le temps de se déplacer. Cependant on peut l'employer pour chasser des balles dans des armes de salon.

S'il est placé dans un obus, et si l'on réussit à lancer celui-ci à l'aide de quelque artifice de détente progressive, l'obus éclate au point d'arrivée, par suite du choc et de l'échauffement résultant de l'arrêt brusque du projectile.

Un projectile creux est brisé par le fulminate en une multitude de petits éclats, bien plus nombreux que ceux que produit la poudre, mais qui vont moins loin.

Son inflammation est si brusque qu'il disperse la poudre noire sur laquelle il était déposé, sans l'enflammer; mais il suffit de le placer dans une enveloppe, si faible qu'elle soit, pour qu'il y ait inflammation. Plus l'enveloppe est résistante, plus le choc est violent, circonstance qui joue un rôle important dans les amorces.

La présence de 30 centièmes d'eau empêche la décomposition du fulminate en poudre fine par le frottement ou le choc. Avec 10 centièmes d'eau, il se décompose sans détonation; avec 5 centièmes, la détonation ne s'étend pas au delà de la partie choquée. Mais ces résultats ne sont strictement vrais que pour de petites quantités de matière et il serait dangereux d'y attacher trop de confiance.

Le fulminate humide se décompose lentement au contact des métaux oxydables.

7. Le volume réduit des gaz produits par la décomposition est: 66^{lit},96 par 28^{gr}.

Ou 235^{lit},6 pour 1^{kg}.

Si l'on suppose le mercure gazeux, à une température convenable  $t$ , on aura: 89^{lit},28 (1 +  $\alpha t$ ), pour 1^{gr};

Ou pour 1^{kg}: 314^{lit},1 (1 +  $\alpha t$ ).

8. La pression permanente =  $\frac{237^{\text{atm}},6}{n - 0,05}$ .

9. La pression théorique =  $\frac{6280^{\text{atm}}}{n}$ .

Les expériences que nous avons faites avec M. Vieille, au moyen

du crusher, ont donné :

Densité de chargement .....	0,1	480 ^{kg.}
»                    » .....	0,2	1730
»                    » .....	0,3	2700

On aurait donc pour les fortes densités :  $\frac{9000^{\text{atm}}}{n}$  environ. Mais ces chiffres doivent être réduits, d'après une estimation plus exacte de la force de tarage (voir t. I, p. 50). Le calcul rectifié donne des résultats très voisins de la théorie (t. I, p. 58) et il conduit à une pression spécifique égale à  $\frac{6200^{\text{kg}}}{n}$ .

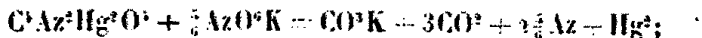
Sous la densité 4,43, c'est-à-dire le fulminate détonant dans son propre volume, on aurait donc 28750^{kg.}, d'après la formule théorique; ou 27470, d'après les indications du crusher; valeurs supérieures à celles de tous les explosifs connus. En effet, la nitroglycérine a donné seulement : 12376^{kg.} (p. 201) et la poudre coton : 9825^{kg.} (p. 236).

C'est l'énormité de cette pression, jointe à son développement subit, qui explique le rôle du fulminate de mercure comme amorce.

Le fulminate d'argent offre des propriétés très voisines, mais il est beaucoup plus sensible et dès lors plus dangereux.

### § 3. — Fulminate de mercure mêlé d'azotate.

1. Soit maintenant le *fulminate de mercure mêlé d'azotate de potasse* : sa combustion exacte répond à la formule



c'est-à-dire 284^{gr.} de fulminate pour 84,2 de salpêtre ; en tout 368^{gr.}, 2.

Soit, pour 1^{kg.} du mélange : 229^{gr.} de salpêtre et 771^{gr.} de fulminate.

Dans la pratique, on emploie un tiers de salpêtre, c'est-à-dire un excès. On ajoute aussi du sulfure d'antimoine ou du sulfure de plomb.

2. La chaleur dégagée est : + 224^{cal.}, le mercure liquide; + 209^{cal.}, 6 le mercure gazeux.

Soit, pour 1^{kg.} : 609^{cal.} ou 567^{cal.}.

3. Le volume réduit des gaz = 64^{lit.}, 9; ou bien (mercure gazeux) 87^{lit.}, 2 pour 1^{gr.};

Soit, pour 1^{kg.} : 176^{lit.} ou 257^{lit.}.

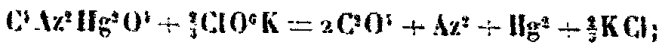
4. La pression permanente  $= \frac{176^{\text{atm}}}{h - 0,12}$ ; sous les réserves ordinaires.

5. La pression théorique  $= \frac{4380^{\text{atm}}}{h - 0,12}$ .

On voit qu'elle est moindre d'un tiers environ que la pression répondant au fulminate pur. En outre, la présence de l'azotate diminue la vitesse de l'inflammation et la violence du choc. Par contre, elle donne plus d'expansion à la flamme.

#### § 4. — Fulminate de mercure mêlé de chlorate.

1. La réaction est la suivante (combustion exacte):



c'est-à-dire 284^{gr} de fulminate pour 81,7 de chlorate: en tout 356^{gr},7.

• Soit, pour 1^{kg} du mélange: 223^{gr} de chlorate et 777^{gr} de fulminate.

2. La chaleur dégagée est + 258^{cal},2 pour 1 équivalent; ou bien + 242^{cal},8 (mercure gazeux).

Soit, pour 1^{kg}: 706^{cal}, ou bien 663^{cal}.

3. Le volume réduit des gaz: 67^{lit} ou 89^{lit},2 (mercure gazeux).

Soit, pour 1^{kg}: 183^{lit} ou 244^{lit}.

4. La pression permanente  $= \frac{183^{\text{atm}}}{h - 0,11}$ ; sous les réserves ordinaires.

5. La pression théorique  $= \frac{6830^{\text{atm}}}{h - 0,11}$ .

Elle est très voisine de celle du fulminate pur.

Le chlorure de potassium atténue les effets du choc, mais le chlorate de potasse rend le mélange très sensible. Aussi survient-il fréquemment des accidents dans les fabriques, au moment où l'on prépare ce mélange.

#### § 5. — Azotate de diazobenzol.

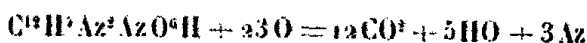
1. Les propriétés et l'analyse de ce corps, ainsi que l'étude de sa décomposition explosive, ont été établies au Livre II, p. 35. Rappelons seulement les chiffres suivants:

La formule est



2. La formation depuis les éléments absorbe : —  $47^{\text{cal.}}$ , 4.

3. La combustion totale



dégage :  $782^{\text{cal.}}$ , 9, à pression constante (eau liquide).

Aucune étude n'a été faite pour étudier les effets de la combustion de diazobenzol par les corps oxydants. Le mélange avec ces corps offrirait d'ailleurs de grandes difficultés, à cause de la sensibilité de la matière sèche et de sa décomposition immédiate par l'eau.

4. La décomposition explosive fournit des produits complexes et qui varient avec les conditions. On les a signalés p. 38 à 41.

5. Chaleur dégagée. — La décomposition étant déterminée par l'ignition d'un fil de platine, sous une faible densité de chargement, elle a dégagé +  $114^{\text{cal.}}$ , 8, à volume constant, pour  $1^{\text{gr.}}$

Soit +  $687^{\text{cal.}}$ , 7 pour  $1^{\text{kg.}}$

6. Volume gazeux. — Il s'est produit en même temps  $136^{\text{ml.}}$ , 6 de gaz (volume réduit), pour  $1^{\text{gr.}}$

Soit  $817^{\text{ml.}}$ , 7 pour  $1^{\text{kg.}}$

7. La pression théorique :  $\frac{10\,600^{\text{mm}}}{n - 0,05}$ . Elle l'emporte sur celle du fulminate sous l'unité de poids et elle approche de celle des matières les plus énergiques.

8. Comparons ces résultats théoriques avec la mesure expérimentale des pressions. Nous avons obtenu, M. Vieille et moi, au moyen d'un crusher, les chiffres suivants :

Densité de chargement.	Poids de la charge.	Pressions en kilogrammes par centimètre carré.
	gr	kg
0,1.....	2,37	990
0,2.....	4,74	2317
0,3.....	7,11	4581

Dans la dernière expérience faite avec l'azotate de diazobenzol, cet azotate remplissait tout l'espace vide, et le tube d'acier a été fêlé. Ceci indique des effets locaux, qui ont pu altérer un peu les résultats.



Les recherches récentes de MM. Sarrâu et Vieille sur le tarage des crushers tendent à réduire à moitié la valeur absolue des pressions pour des matières aussi vives, mais sans en changer les rapports.

En tout cas, en fait comme en théorie, les pressions de l'azotate de diazobenzol sont très supérieures à celles que développe l'explosion du fulminate de mercure, pour une même densité de chargement. Au contraire, le fulminate détonant dans son propre volume développerait une pression bien plus grande (28750^{kg} au lieu de 7500^{kg}), en raison de sa grande densité.

La grande vivacité de l'azotate de diazobenzol le rend, en tous cas, plus dangereux.

### § 6. — Acide azotique associé à un composé organique.

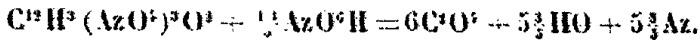
1. On a vu dans le Chapitre III (p. 167) comment les gaz oxygénés liquéfiés, spécialement le protoxyde d'azote et l'acide hypoazotique, mélangés avec des liquides combustibles, donnent naissance à des matières explosives d'un caractère tout spécial. Il a été proposé de préparer des matières analogues, en mélangeant l'acide azotique monohydraté avec des matières organiques combustibles : le mélange peut au besoin se faire seulement sur place, après transport des ingrédients séparés; ou le fait détoner au moyen d'une capsule au fulminate. Tel est le principe des *explosifs acides de Sprengel*.

Dans la pratique, les matières susceptibles d'être mélangées avec l'acide azotique sont peu nombreuses, en raison de l'action oxydante violente que cet acide exerce sur la plupart des substances organiques. Peu de liquides se mélangent avec lui, sans en être attaqués; et les pâtes formées par imbibition sont aussi sujettes à réaction.

En fait, deux mélanges de ce genre seulement ont été mis en œuvre, ou plutôt spécialement proposés : le mélange d'acide picrique (solide) et d'acide azotique, qui forme une pâte; et le mélange de la nitrobenzine et du même acide, corps qui se dissolvent réciproquement. On voit que ce sont deux corps déjà nitrifiés qui servent de base aux mélanges : encore le deuxième ne tarderait-il guère à se transformer en binitrobenzine cristallisée. Nous allons donner les calculs théoriques pour la combustion de ces deux mélanges, en y joignant la binitrobenzine.

## § 7. — Acide azotique et acide picrique.

1. La réaction qui répond à une combustion totale est :



2. Les rapports de poids sont : 229^{gr} d'acide picrique pour 164^{gr} d'acide azotique; en tout 393^{gr}. Soit par kilogramme : 583^{gr} d'acide picrique et 417^{gr} d'acide azotique monohydraté.

3. La chaleur dégagée sera pour 1^{gr} : 318^{cal} (eau liquide), ou 290^{cal} (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : 809^{cal}, ou bien 738^{cal}.

4. Le volume réduit des gaz pour 1^{gr} : 196^{lit}, 5 (eau liquide); 279^{lit} (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : 500^{lit}, ou bien 659^{lit}.

5. La pression permanente :  $\frac{700^{atm}}{n - 0,13}$ , sous les réserves ordinaires de limite de liquéfaction de l'acide carbonique.

6. La pression théorique :  $\frac{9450^{atm}}{n}$ .

Aucune expérience n'a été faite pour mesurer directement soit la chaleur, soit le volume des gaz, soit la pression : remarque qui s'applique également aux mélanges suivants.

## § 8. — Acide azotique et nitrobenzine.

1. La réaction de combustion exacte est



2. Les rapports de poids sont : 123^{gr} nitrobenzine pour 315^{gr} acide azotique, en tout 438^{gr}; soit pour 1^{kg} : 719^{gr} acide et 281^{gr} nitrobenzine. On rappellera que la nitrobenzine est liquide.

3. La chaleur dégagée (1) sera, pour 1^{gr} : 415^{cal} (eau liquide), ou bien 365^{cal} (eau gazeuse). Soit, pour 1^{kg} : 947^{cal}, ou bien 834^{cal}.

4. Le volume réduit des gaz pour 1^{gr} : 201^{lit} (eau liquide); 313^{lit} (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : 459^{lit}, ou bien 714^{lit}.

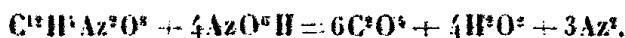
(1) On néglige ici la dissolution préalable de la nitrobenzine dans l'acide.

5. La pression permanente :  $\frac{459^{\text{atm}}}{n - 0,21}$ , sous les réserves ordinaires.

6. La pression théorique :  $\frac{10700^{\text{atm}}}{n}$ .

§ 9. — Acide azotique et binitrobenzine.

1. La réaction de combustion totale est



2. Les rapports de poids sont : 168^{gr} de binitrobenzine pour 252^{gr} d'acide; en tout 420^{gr}. Soit pour 1^{kg} : 400^{gr} de binitrobenzine et 600^{gr} d'acide. On rappellera que la binitrobenzine est cristallisée.

3. La chaleur dégagée sera, pour 1^{cu} : 387^{cal},4 (eau liquide), ou bien 347^{cal},4 (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : 899^{cal}, ou bien 827^{cal}.

4. Le volume réduit des gaz, pour 1^{cu} : 201^{lit} (eau liquide) ou bien 290^{lit} (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : 479^{lit}, ou bien 690^{lit}.

5. La pression permanente :  $\frac{479^{\text{atm}}}{n - 0,18}$ .

6. La pression théorique :  $\frac{10800^{\text{atm}}}{n}$ , sous les réserves ordinaires.

Elle est presque identique à celle de la benzine mononitrée. Ce qui doit être, la chaleur dégagée et le volume gazeux réduit étant à peu près les mêmes sous le même poids. Avec l'acide picrique, la différence est également faible.

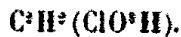
En résumé, tous ces mélanges sont fort inférieurs, en théorie, à la nitroglycérine ou à la poudre-coton. Les propriétés corrosives de l'acide azotique doivent d'ailleurs rendre difficile le transport des mélanges faits à l'avance. Enfin la stabilité de tels mélanges est plus que douteuse. Mais ils peuvent offrir cet avantage d'une préparation sur place et instantanée.

§ 10. — Éthers perchloriques.

1. Les éthers des acides suroxygénés doivent être explosifs, comme les éthers azotiques et azoteux; mais les seuls qui aient été préparés jusqu'ici sont les éthers perchloriques. Ce sont en effet des corps éminemment détonants. Pour préciser, je vais donner

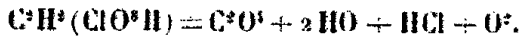
l'indication des propriétés thermiques et mécaniques de l'éther méthylperchlorique, le seul qui réponde à une combustion totale, parmi les éthers d'alcools monoatomiques.

2. La formule de l'éther *méthylperchlorique* est la suivante :



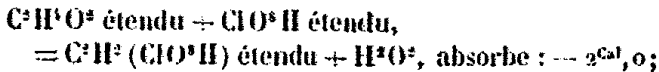
Elle répond à l'équivalent 114,5.

3. La décomposition explosive sera



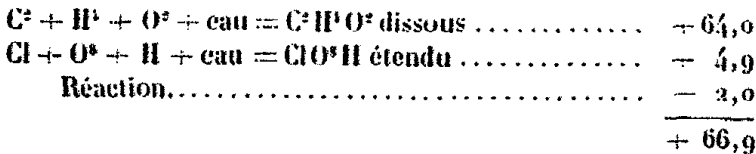
On voit qu'elle met en liberté un excès d'oxygène, comme celle de la nitroglycérine et de la nitromannite.

4. La chaleur de formation de l'éther méthylperchlorique, depuis les éléments, peut être calculée en admettant que la formation de cet éther, depuis l'acide étendu et l'alcool étendu :



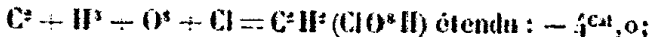
valeur trouvée en général pour les éthers à oxacides organiques et pour l'éther azotique lui-même.

On a d'ailleurs :



Admettons que la dissolution de l'éther dans l'eau ait dégagé + 2,0; la formation de l'éther pur répond alors à + 65^{cal}.

Or la formation de  $\text{H}^2\text{O}^2$  produit + 69,0. On a, en définitive,



sensiblement.

5. La décomposition explosive dégagera (1) : + 175^{cal} (eau gazeuse); soit, pour 1^{kg} : + 1529^{cal}.

---

(1) HCl et  $\text{H}^2\text{O}^2$  étant supposés séparés l'un de l'autre dans l'état gazeux. En fait, il y aura réaction partielle, pendant le refroidissement, avec formation d'hydrate et dégagement de chaleur correspondant.

6. Elle produira  $78^{\text{lit}}$ , 1; soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $682^{\text{lit}}$ .

7. La pression permanente se calculerait d'après ce chiffre, s'il n'y avait pas réaction entre l'eau et l'hydracide pendant le refroidissement (*voir* la note ci-dessus).

7. La pression théorique :  $\frac{17730^{\text{atm}}}{n}$ .

8. D'après ces nombres, la chaleur dégagée est voisine de celle de la nitroglycérine ( $1480^{\text{cal}}$  pour  $1^{\text{kg}}$  et eau gazeuse). Le volume gazeux est de même voisin ( $713^{\text{lit}}$ ).

On conçoit dès lors que la pression théorique doit être également voisine de celle de la nitroglycérine.

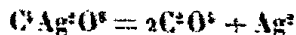
On aurait un effet plus puissant encore, en mélangeant  $3^{\text{er}}$  d'éther méthylperchlorique avec  $1^{\text{er}}$  d'éther éthylperchlorique, de façon à obtenir une combustion exacte des deux éthers.

En somme, les propriétés explosives des éthers perchloriques répondent à celles de la nitroglycérine et des matières les plus énergiques. C'est ce qui m'a engagé à signaler ici cet ordre de composés.

§ 44. — Oxalate d'argent.

1. On a dit plus haut (p. 125) comment ce composé est explosif et détone par le choc, ou par l'échauffement, vers  $130^{\circ}$ . C'est même un corps brisant.

2. La réaction suivante :



répond à  $304^{\text{gr}}$  de matière.

3. Elle dégage  $+29^{\text{cal}}$ , 5 pour  $1^{\text{gr}}$ ; soit  $+97^{\text{cal}}$  pour  $1^{\text{kg}}$ .

4. Le volume réduit des gaz est  $44^{\text{lit}}$ , 6 pour  $1^{\text{gr}}$ , ou  $114^{\text{lit}}$  pour  $1^{\text{kg}}$ .

5. La pression permanente :  $\frac{114^{\text{atm}}}{n - 0,06}$ , sous les réserves ordinaires.

6. La pression théorique :  $\frac{712^{\text{atm}}}{n - 0,06}$ .

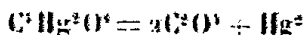
Cette pression est bien plus faible que celle des explosifs exami-

nés jusqu'ici. Cependant, en raison de la grande densité du sel, elle serait à peu près quadruplée, s'il détonait dans son propre volume, ce qui rend compte du caractère brisant du composé.

### § 12. — Oxalate de mercure.

1. C'est une poudre blanche, pesante, dure, qui ne détone pas par le choc, mais qui détone faiblement par l'échauffement.

2. La réaction



répond à 288^{gr} de matière.

3. Elle dégage : + 17^{cal}, 3 par équivalent (mercure liquide); ou + 1^{cal}, 9 (mercure gazeux). Soit, pour 1^{kg} : + 60^{cal}, ou bien, 6^{cal}, 6.

4. Le volume réduit des gaz est pour 1^{cm} : 44^{lit}, 6 (mercure liquide); ou 66^{lit}, 9 (mercure gazeux). Soit, pour 1^{kg} : 155^{lit} ou bien 227^{lit}.

5. La pression permanente :  $\frac{155^{atm}}{n = 0,05}$ ; sous les réserves ordinaires.

6. La pression théorique :  $\frac{300^{atm}}{n}$ .

Cette pression est minime, relativement aux autres matières explosives; ce qui explique pourquoi l'oxalate de mercure détone si faiblement et pourquoi le mélange de l'oxalate de mercure avec le fulminate, qui se produit dans une mauvaise fabrication, atténue beaucoup les propriétés du fulminate.

## CHAPITRE X.

## POUDRES A BASE D'AZOTATES.

## § 1.

1. La poudre noire est constituée par un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon. Suivant les proportions relatives de ces trois ingrédients, on obtient : la *poudre de guerre*, pour laquelle on recherche la force la plus grande possible ; la *poudre de chasse*, pour laquelle on recherche la facilité d'inflammation et de combustion, et la *poudre de mine*, pour laquelle on recherche la production des gaz la plus abondante. Les proportions mêmes des ingrédients de chacune de ces poudres varient d'une nation à l'autre, entre des limites fort étendues.

Peu de matières ont été plus étudiées que les poudres de ce genre, objet continuel des méditations des artilleurs. Des ouvrages considérables ont été écrits sur leurs propriétés et sur leur emploi dans les opérations de guerre. Je n'ai pas l'intention d'en présenter ici un examen détaillé, examen que l'on trouvera d'une façon plus complète dans le *Traité de Piobert*, dans le *Traité récent sur la poudre* de MM. Upmann et Meyer, traduit et augmenté par M. Désortiaux, ainsi que dans les longs et importants *Mémoires* écrits par MM. Bunsen et Schischhoff, Linck, Karolyi et surtout, dans ces derniers temps, par MM. Noble et Abel, Sarrau, Vieille, Sébert, etc.

Je me bornerai à examiner ici les diverses poudres, au point de vue des réactions chimiques développées par leur combustion, ainsi que de la chaleur dégagée et du volume des gaz produits par ces mêmes réactions. Je comparerai les résultats de la théorie avec ceux de l'expérience, autant que le permettent les circonstances suivantes, difficiles à faire entrer dans un calcul précis :

1° Le charbon employé n'est pas du carbone pur. Il contient seulement 75 à 80 centièmes de cet élément ; 2 centièmes d'hydrogène, 1 à 2 centièmes de cendres, enfin 15 à 20 centièmes d'oxygène.

2° La poudre renferme un peu d'humidité, dont la dose varie, tout en étant ordinairement voisine de 1 centième.

3° Le mélange de soufre, de salpêtre et de charbon n'est jamais absolument intime, et il éprouve des variations continues pendant le cours des opérations.

4° La combustion n'est jamais totale; de petites quantités de nitre et de soufre principalement échappant à la réaction, à cause du défaut d'homogénéité. Le salpêtre lui-même, sous l'influence de la haute température de l'explosion, tend à fournir d'abord des azotites, puis des composés de plus en plus stables (hypoazotites, peroxyde de potassium, etc.), encore mal connus.

5° Les vases métalliques (fer, cuivre), dans lesquels on opère, sont attaqués, avec formation de sulfures métalliques, sulfures simples et sulfures doubles, résultats de l'association des premiers avec le sulfure de potassium.

Cependant les calculs théoriques, quelque imparfaite que soit leur relation avec les conditions pratiques, offrent pourtant cet avantage d'indiquer la limite maximum des effets que l'on peut espérer atteindre et la direction qu'il convient de donner aux études expérimentales pour y parvenir.

Afin de préciser davantage les phénomènes chimiques, je vais d'abord exposer les expériences nouvelles que j'ai faites dans ces derniers temps sur diverses questions qui se rattachent à la théorie des réactions développées pendant l'explosion de la poudre de guerre, telles que : les réactions entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels (§ 2);

La décomposition pyrogénée des sulfites alcalins (§ 3);

La décomposition pyrogénée des hyposulfites alcalins (§ 4);

La mesure de la chaleur de combustion du charbon employé dans la fabrication de la poudre (§ 5);

Ces notions préliminaires une fois acquises, nous étudierons :

1° Les poudres qui répondent à une combustion exacte (§ 6);

2° Les poudres avec excès de combustible: telles que la poudre de guerre proprement dite, la poudre de chasse et la poudre de mine (§ 7).

3° Les poudres formées par des azotates autres que celui de potasse, poudres employées par l'industrie dans des cas particuliers (§ 8).



## § 2. — Réactions entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels.

1. L'étude des produits de l'explosion de la poudre m'a conduit à faire quelques observations sur les actions réciproques du soufre, du carbone, de leurs oxydes et de leurs sels. J'ai opéré tantôt au moyen de l'étincelle électrique, tantôt au moyen de la chaleur rouge. Dans les deux cas, il y a intervention d'énergies étrangères aux actions chimiques proprement dites, énergies développées par l'électricité ou par l'échauffement : spécialement décompositions successives, dissociations et changements d'états moléculaires (carbone polymérisé changé en carbone gazeux, soufre gazeux ramené à son poids moléculaire normal, au lieu du soufre à densité triple volatilisable vers 448°).

Je rappellerai d'abord que :

Le soufre brûlant dans l'oxygène sec produit de l'acide sulfureux, mêlé avec une dose notable d'acide sulfurique anhydre ;

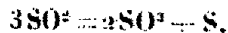
Le soufre en vapeur dirigé sur le charbon chauffé au rouge s'y combine avec production de sulfure de carbone ;

Le carbone, brûlé dans l'oxygène, produit de l'acide carbonique, toujours mêlé avec un peu d'oxyde de carbone ;

L'acide carbonique, dirigé sur le charbon chauffé au rouge, se change en oxyde de carbone ; mais la transformation n'est jamais complète.

Exposons mes nouvelles observations d'une façon méthodique.

2. *Décomposition du gaz sulfureux.* — Une série d'étincelles électriques décomposent le gaz sulfureux en soufre et en acide sulfurique (Buff et Hofmann)



J'ai étudié de plus près cette décomposition.

En opérant dans un tube scellé, sans mercure, avec des électrodes de platine, il faut plusieurs heures pour décomposer la moitié du gaz, et la décomposition s'arrête à un certain terme, comme Deville l'avait observé. Elle ne fournit pas d'oxygène libre ; mais une partie du soufre s'unit au platine.

La majeure partie du soufre forme avec l'acide sulfurique anhydre un composé spécial, visqueux, lequel absorbe en outre une certaine dose de gaz sulfureux. Ce composé est le véritable intermédiaire de la réaction : comme il est décomposable en sens in-

verse, la tension propre des gaz sulfureux et sulfurique qu'il émet limite la réaction.

3. *Décomposition de l'oxyde de carbone.* — L'oxyde de carbone, sous l'influence de l'étincelle, ou même de la température du rouge blanc (Deville), se décompose en partie en carbone et acide carbonique



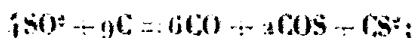
Mais la réaction demeure limitée à quelques millièmes.

J'ai reconnu qu'elle a lieu dès le rouge vif et même à la température du ramollissement du verre. Le carbone se dépose au point où le tube de porcelaine sort du fourneau et subit un abaissement de température; même sans recourir à l'artifice du tube chaud et froid. On le manifeste mieux encore, en plaçant des fragments de pierre ponce dans cette région du tube. Une trace d'acide carbonique, produit simultanément, peut être aussi constatée avec quelques précautions dans les gaz recueillis.

Quoique si faible et si peu sensible, cette réaction offre cependant une grande importance; car elle intervient, aussi bien que la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène, dans la réduction des oxydes métalliques et dans une multitude d'autres réactions pyrogénées.

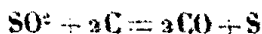
Opposons maintenant le soufre et le carbone, soit libres, soit combinés.

4. *Gaz sulfureux et carbone* (braise de boulanger calcinée au préalable pendant plusieurs heures au rouge blanc, dans un courant de chlore sec, puis refroidie dans un courant d'azote). — En opérant dans un tube de porcelaine rouge de feu, j'ai recueilli un gaz formé d'oxyde de carbone, d'oxysulfure de carbone et de sulfure de carbone, d'après les rapports suivants :



une petite quantité de soufre libre s'est sublimée en même temps.

Tout ceci s'explique, en admettant que le carbone a pris l'oxygène



et que le soufre gazeux, mis à nu, s'est combiné, pour son propre compte, en partie au carbone et en partie à l'oxyde de carbone.

Dans ces expériences, le carbone contenu dans le tube se re-

couvre d'une sorte d'enduit fuligineux et éprouve une désagrégation remarquable, qui le divise en petits fragments, suivant trois plans rectangulaires : circonstances qui paraissent dues à l'état de dissociation propre du sulfure de carbone, lequel se détruit, en partie, aux températures mêmes auxquelles il se forme, d'après mes anciennes observations (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 169).

3. *Acide carbonique et soufre.* — L'expérience a été faite à deux températures différentes.

1^o On porte le soufre à l'ébullition, dans une cornue de verre, et on le fait traverser par un courant lent de gaz carbonique sec. Cette réaction a été donnée comme produisant de l'oxysulfure de carbone. Il n'en est rien, comme je m'en suis assuré par des essais très précis. Ce qui a pu occasionner l'erreur, ce sont les traces d'hydrogène sulfuré que le soufre, même le mieux purifié, dégage toujours lorsqu'on le chauffe.

En réalité, le soufre en ébullition est sans action sur le gaz carbonique sec.

2^o Si l'on dirige à travers un tube de porcelaine rouge de feu le gaz carbonique mêlé de vapeur de soufre, on observe au contraire une réaction, très faible à la vérité, mais incontestable.

En effet, le gaz dégagé renfermait, sur 100 volumes, 2^{vol},5 de gaz autres que l'acide carbonique, savoir :



Ces petites quantités me paraissent attribuables, non à l'attaque propre de l'acide carbonique par le soufre, mais à sa dissociation préalable en oxyde de carbone et oxygène; dissociation légère d'ailleurs dans ces conditions, mais que la présence du soufre, qui s'unit à la fois à l'oxygène et à l'oxyde de carbone, tend à rendre manifeste.

6. *Gaz carbonique et sulfureux.* — J'ai mélangé les deux gaz à volumes égaux, je les ai introduits dans un tube de verre, muni d'électrodes de platine, puis j'ai scellé à la lampe. Après deux heures et demie de fortes étincelles, j'ai observé :

Diminution de volume.....	19 ^{vol}
SO ₂ .....	31
CO ₂ .....	30
CO.....	20

Chacun des deux gaz s'est décomposé pour son propre compte. L'oxygène résultant de la dissociation de l'acide carbonique s'est condensé, en s'unissant avec l'acide sulfureux sous forme d'acide sulfurique.

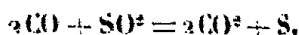
Le gaz sulfureux semble ici plus stable que le gaz carbonique, contrairement à ce que l'on aurait pu croire.

7. *Gaz sulfureux et oxyde de carbone.* — 1^o Le mélange, fait à volumes égaux, a été dirigé lentement à travers un tube de porcelaine très étroit, rouge de feu. On a recueilli :

	Gaz moyen. vol	Gaz final. vol
SO ² .....	47	37
CO ² .....	9	20
CO.....	44	43

Il s'est produit du soufre. Il n'y avait ni oxysulfure de carbone, ni sulfure de carbone, en proportion notable.

Ainsi l'oxyde de carbone a réduit le gaz sulfureux



Mais la réduction est demeurée incomplète, comme l'expérience faite avec l'acide carbonique permettait de le prévoir.

2^o On a mêlé 2^{vol} d'oxyde de carbone et 1^{vol} de gaz sulfureux, et on les a introduits dans un tube de verre, pourvu d'électrodes de platine; puis on a scellé le tube. On a fait passer une série d'étincelles. Voici les résultats de deux essais :

	Après	
	une demi-heure. vol	deux heures. vol
Diminution.....	14	28
SO ² .....	20	6
CO ² .....	18	9
CO.....	48	57

Ni sulfure, ni oxysulfure de carbone.

On voit encore ici la réduction de l'acide sulfureux par l'oxyde de carbone. Mais, circonstance remarquable, une portion considérable du premier gaz se détruit pour son propre compte, sans céder son oxygène à l'oxyde de carbone et en fournissant ce même composé de soufre, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique déjà signalé et qui se condense aux parois du tube.

3^e La même expérience, répétée sur le mercure, avec de fortes étincelles, dans l'espace de quatre heures, a déterminé la destruction totale de l'acide sulfureux, avec production d'un mélange final renfermant :

CO ² .....	24 ^{vol}
CO .....	75
O.....	1

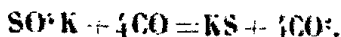
Dans ces conditions, le mercure absorbe l'acide sulfurique anhydre et l'élimine, en formant un sous-sulfate.

8. *Composés salins.* — Tous les oxysets alcalins du soufre étant ramenés vers la température rouge à l'état de sulfate et de sulfure, j'ai surtout envisagé ces deux sels, ainsi que le carbonate de potasse, et je les ai fait agir au rouge sur le soufre, sur le carbone et sur leurs oxydes gazeux. Les sels étaient contenus dans des nacelles, disposées dans un tube de porcelaine.

9. *Sulfate de potasse et acide carbonique.* — Au rouge vif, pas d'action. A une température plus haute, il conviendrait sans doute de tenir compte de la dissociation des sulfates, observée par M. Boussingault.

10. *Sulfate de potasse et oxyde de carbone.* — Au rouge vif, le sulfate a été changé en sulfure, ou plutôt en polysulfure (¹), renfermant quelques flocons de carbone, et l'on a recueilli un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : la proportion relative du premier gaz variait entre les quatre cinquièmes et la moitié, suivant la vitesse du courant et la température.

La réaction principale est ici



Il y a une trace de carbonate.

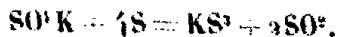
11. *L'action réductrice du charbon sur le sulfate de potasse est trop connue pour qu'il m'ait paru utile de la reproduire.*

12. *Sulfate de potasse et acide sulfureux.* — Au rouge vif, pas d'action.

(¹) La formation constante du polysulfure, dans les actions pyrogénées qui fournissent le sulfure, a été remarquée par Gay-Lussac, Berzélius et Bauer. Elle tient à quelque réaction mal connue, telle que la formation d'un oxysulfure de potassium.

13. *Sulfate de potasse et soufre.* — On peut évaporer le soufre en présence du sulfate de potasse, sans qu'il y ait réaction, pourvu que l'on se maintienne soigneusement au-dessous du rouge.

Au contraire, dans un tube de porcelaine rougi, la vapeur de soufre réduit le sulfate de potasse, avec production de polysulfure et de gaz sulfureux :



Cette transformation n'a jamais été totale. Elle paraît d'ailleurs représenter le terme ultime d'une suite de changements, où interviennent les oxysels inférieurs du soufre ; composés dont on retrouve, en effet, des traces, en ménageant l'action.

La réaction bien connue du sulfure de carbone sur le sulfate de potasse, qu'il change en sulfure, peut être regardée en bloc comme la somme de celles du soufre et du carbone. Mais elle serait aussi précédée par des composés intermédiaires, tels que le sulfocarbonate, d'après M. Schöne.

14. *Soufre et carbonate de potasse.* — C'est là une réaction des plus étudiées. Au rouge, elle fournit du polysulfure, du sulfate et de l'acide carbonique :



Mais ce sont là aussi les termes extrêmes de réactions successives : l'hyposulfite, par exemple, se formant à 350°, d'après Mitscherlich.

15. *Carbone et carbonate de potasse.* — Rappelons ici que cette réaction fournit au rouge blanc de l'oxyde de carbone et du potassium, non sans formation de divers composés secondaires, tels que les acétylures. La dissociation du carbonate de potasse intervient d'ailleurs (Deville).

16. *Carbonate de potasse et acide sulfureux.* — Si le gaz passe rapidement, le sel chauffé en rouge se change en sulfate, avec une trace seulement de sulfure. Si le courant est lent, le sulfure augmente.

17. *Acide carbonique et sulfite.* — Il se forme du sulfate, du polysulfure et un peu de carbonate. — Le métasulfite (bisulfite anhydre) donne les mêmes produits.

18. *Acide carbonique et polysulfure de potassium.* — Dans un

tube rouge, il se sublime du soufre et le gaz dégagé renferme environ 3 centièmes d'un mélange d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et d'oxysulfure.

C'est la même réaction que celle du soufre sur l'acide carbonique, réaction attribuable à la dissociation de ce dernier composé.

Un peu de carbonate alcalin paraît résulter aussi de cette dissociation : l'oxygène que celle-ci fournit concourant avec l'excès d'acide carbonique pour déplacer le soufre.

19. De ces faits résultent plus d'une conséquence, relativement à l'étude des réactions produites pendant l'explosion de la poudre.

Par exemple, si le carbonate de potasse subsiste en quantité notable en présence du soufre, résultant de la dissociation du polysulfure produit simultanément, c'est apparemment que ces deux sels ne prennent pas naissance au même point de la matière en ignition.

Ce même soufre devrait attaquer aussi le sulfate de potasse, si les deux corps étaient maintenus en présence sur le même point.

L'oxyde de carbone détruirait également le sulfate, s'il se formait au même endroit, ou s'il demeurait quelque temps en contact avec le sel fondu, etc.

On voit par là comment le caractère plus ou moins homogène du mélange initial, la durée plus ou moins grande de la combustion et la vitesse variable du refroidissement peuvent faire varier la nature des produits ultimes, entre des limites extrêmement étendues. J'aurai occasion de revenir sur ces problèmes, d'un haut intérêt pour les applications.

20. J'ai examiné jusqu'ici les produits ultimes des réactions accomplies au rouge; dans ces réactions il ne se trouve ni sulfite; ni hyposulfite, parce que ces deux genres de sels sont décomposés au-dessous de cette température.

### § 3. — Décomposition pyrogénée des sulfites alcalins.

1. Je distinguerai les sulfites neutres et les métasulfites, autrement dits bisulfites anhydres.

Le *sulfite neutre de potasse* se décompose en sulfite et sulfure, d'après ce qui est admis dans la Science :



2. J'ai fait une étude spéciale de cette décomposition, qui con-

stitue l'un des caractères distinctifs les plus frappants entre les sulfites normaux et les métasulfites.

J'ai constaté que le dosage exact des produits vérifie l'équation ci-dessus de la façon la plus précise, lorsqu'on chauffe vers le rouge sombre le sulfite sec dans une atmosphère d'azote (1). Plusieurs dosages par l'iode, faits avec les précautions voulues, ont absorbé par exemple : 31^{cc}, 5 ; 32^{cc}, 5 ; 30^{cc}, 8 de la solution iodée ; alors que le sel primitif en prenait 126^{cc}. Le quart de ce dernier chiffre est bien 31^{cc}, 5.

Il ne se dégage point d'acide sulfureux, contrairement à une assertion de M. Muspratt, laquelle exigerait une mise à nu de potasse inexplicable.

La décomposition du sulfite n'a pas encore lieu à 450° ; le sel demeurant intact jusque vers le rouge sombre et, même à cette température, exigeant un certain temps pour se transformer entièrement.

3. On sait que l'on distingue deux séries de sulfites : les sulfites neutres et les sulfites acides, réputés répondre à la constitution d'un acide bibasique : soient  $S^2O^3$ , 2KO et  $S^2O^3$ , KO, HO, sels étudiés par MM. Muspratt, Rammelsberg et de Marignac. Ces savants ont encore signalé un bisulfite anhydre :  $S^2O^3$ , KO.

La suite de mes recherches sur les produits de l'explosion de la poudre m'a conduit à mesurer la chaleur de formation de ces divers sulfites de potasse et j'ai reconnu, non sans surprise, que le prétendu bisulfite anhydre, loin d'appartenir au même type que les autres sulfites, constitue en réalité, par ses réactions chimiques et par ses propriétés thermiques, un type propre, caractéristique d'une nouvelle série saline : les *métasulfites*, aussi distincts des sulfites proprement dits que les métaphosphates et les pyrophosphates, par exemple, le sont des phosphates normaux.

Le *métasulfite de potasse pur* s'obtient en saturant par le gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse, soit à chaud, soit même à froid, et en desséchant à 120° le sel qui se sépare par cristallisation. Le sel anhydre, déjà signalé sous le nom de *bisulfite anhydre* par MM. Muspratt et de Marignac, répond à la formule  $S^2O^3K$  (2). Ce sel se distingue par sa chaleur de formation.

(1) Seulement le sulfite formé contient, comme toujours, quelque peu d'un polysulfure rouge; composé que l'on rencontre dans toutes les conditions où le monosulfure seul devrait prendre naissance.

(2) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 142. et surtout p. 208.



par sa stabilité, par son aptitude à former des hydrates et même des dissolutions distinctes de celles du bisulfite normal, enfin par sa décomposition pyrogénée.

En effet, le bisulfite normal, récemment préparé en solutions étendues, par la saturation du sulfite neutre au moyen de l'acide sulfureux, ne tarde pas à changer d'état dans la liqueur même; ils se déshydrate et devient métrasulfite, en dégageant + 2^{ca},6; circonstance qui explique la prépondérance du métrasulfite et sa formation définitive dans les dissolutions.

La potasse dissoute ramène d'ailleurs le métrasulfite à l'état de sulfite neutre.

Sans insister davantage ici sur les caractères des métrasulfites, je me bornerai à signaler l'action qu'il éprouve de la part de la chaleur, comme rentrant dans le cadre du présent Ouvrage.

4. *Décomposition pyrogénée du métrasulfite.* — L'action de la chaleur constitue l'un des caractères les plus frappants du métrasulfite de potasse. En effet, le métrasulfite sec ne perd pas d'acide sulfureux, même à 150°.

Si on le porte vers le rouge sombre, il dégage cependant de l'acide sulfureux, mais sans régénérer une dose corrélative de sulfite neutre, et même en se changeant nettement et entièrement en sulfate de potasse et soufre sublimé, lorsque la réaction est bien ménagée,



J'ai vérifié cette équation par des mesures exactes. Celles-ci sont caractéristiques. En effet, il se dégage de l'acide sulfureux : le volume de ce gaz indiqué par la formule précédente doit être la *moitié* de celui qui répondrait à la réaction normale d'un bisulfite, tel que



Le sulfite neutre devrait se détruire d'ailleurs à son tour en sulfate et sulfure.

Or, j'ai vérifié, en opérant dans un espace très étroit, rempli d'azote sec, avec un échauffement progressif et en recueillant à mesure les gaz, afin d'en empêcher les réactions ultérieures sur les sels restants :

1° Que le volume du gaz sulfureux est précisément la moitié du volume exigé par la seconde formule (bisulfite normal);

2° Que le sel résidu est constitué par du sulfate à peu près pur, n'exerçant qu'une action insignifiante sur une solution d'iode.

La transformation n'est tout à fait nette que si le métasulfite est chauffé seul. Dans un courant d'un gaz inerte, tel que l'azote, ou même dans un espace considérable rempli de ce gaz, le métasulfite commence à se dissocier en acide sulfureux, qui est entraîné, et sulfite neutre, qui fournit ensuite une certaine dose de sulfure. Mais ces complications peuvent être écartées, en opérant comme il a été dit.

Ces réactions, je le répète, caractérisent très nettement le métasulfite.

#### § 4. — Décomposition pyrogénée des hyposulfites alcalins.

1. Lors d'une discussion qui s'est élevée, il y a quelques années, sur la composition des produits de l'explosion de la poudre, j'ai établi que l'hyposulfite de potasse, accusé par les analyses anciennes jusqu'à la dose de 34 centièmes, ne préexiste pas en réalité, à dose sensible, parmi ces produits; il est introduit pendant les manipulations analytiques. Cette démonstration repose sur le fait que l'hyposulfite de potasse se trouve entièrement détruit au voisinage de 500°, température bien inférieure à celle de l'explosion de la poudre. Elle a été acceptée finalement, non sans contestations au début, par MM. Noble et Abel, à la suite des expériences de M. Debus, qui a constaté que l'hyposulfite trouvé dans les analyses résultait de l'emploi de l'oxyde de cuivre pour éliminer les polysulfures alcalins.

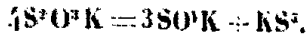
J'ai fait, depuis, la même constatation avec l'oxyde de zinc. Cet oxyde, agissant sur le polysulfure de potassium, m'a fourni, à côté du sulfure de zinc, de l'hyposulfite, du sulfate et de l'hyposulfate; la proportion relative du soufre contenu dans ces trois derniers corps étant 11, 18 et 8 dans une expérience. La présence de l'hyposulfate, en particulier, avait échappé jusqu'ici; il est probable que ce corps se produit également avec l'oxyde de cuivre. Il prend même naissance, quoique en petite quantité, lorsqu'on détruit le polysulfure par l'acétate de zinc.

2. Ces faits étant acquis, il m'a paru utile de préciser davantage les températures de décomposition des hyposulfites alcalins. Les expériences ont été faites sur des sels desséchés d'une manière progressive, d'abord dans le vide, puis à 150°, conditions dans lesquelles ils n'éprouvent aucune altération.

Si on les porte brusquement vers 200°, au contraire, ils éprou-

vent un commencement de décomposition sous l'influence de la vapeur d'eau fournie par les hydrates.

Lorsqu'on les chauffe plus haut, il faut opérer dans une atmosphère d'azote pur et sec, la moindre trace d'oxygène provoquant une oxydation, avec sublimation de soufre. La décomposition des hyposulfites est accusée par le titrage au moyen de l'iode, qui doit tomber à moitié, d'après la formule théorique



Le premier membre prend I², le second seulement I.

On opère au bain d'alliage, les températures étant données par un thermomètre à air. J'ai trouvé, avec des liqueurs titrées renfermant un poids connu d'iode :

	Titre en iode, div.
$S^2O^3K$ d'après la théorie.....	323
» séché dans le vide.....	323
» chauffé à 255°.....	325
» 310° dix minutes.....	320
» » une heure.....	323
» 430° peu de temps.....	320
» 470°.....	160
» 490°.....	161
$S^2O^3Na$ théorique (autre liqueur titrée.....	632
» séché à 150°.....	632
» » 200.....	634
» » 255.....	634
» » 331 dix minutes.....	633
» » » une heure.....	633
» » 358.....	632
» » 400.....	569
» » 470.....	375
» » 490.....	381

Il résulte de ces dosages que les hyposulfites de potasse et de soude résistent sans altération jusque vers 400°.

Le sel de soude s'altère déjà à cette température; le sel de potasse résiste un peu davantage, jusque vers 430°, du moins, si l'on ne prolonge pas trop la durée du chauffage: autrement il commence à s'altérer. A 470°, la décomposition est totale. Elle est

strictement théorique pour le sel de potasse. Pour le sel de soude, il y a sublimation partielle du soufre et le titre trouvé est trop fort de 8 pour 100 environ (sur 50).

§ 5. — Sur les charbons employés dans la fabrication de la poudre.

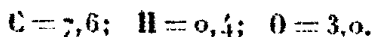
1. Dans les équations relatives à la combustion de la poudre, on envisage d'ordinaire le carbone pur; mais, en réalité, il faudrait prendre le charbon avec sa composition véritable: car les résultats calculés en supposant l'oxygène à l'état d'eau, tandis que le carbone et l'hydrogène seraient libres, ne sont pas sûrs, à cause de la constitution complexe du charbon et de l'excès thermique qu'il dégage lors de sa combustion totale.

2. On pourrait croire que, pour tenir compte de cette circonstance dans les calculs calorimétriques, il suffit de calculer la formation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, depuis le carbone amorphe,



au lieu de  $+ 47^{\text{cal}}$  pour le carbone diamant.

Mais cette manière même de compter donne des chiffres trop faibles, parce que le charbon employé dans la fabrication de la poudre n'est pas du carbone pur: il renferme de l'hydrogène et de l'oxygène, à peu près dans les proportions de l'eau. Par exemple, le charbon de la poudre que M. Bunsen a étudiée contenait, sur 11,0 parties:



Or la combustion des charbons hydrogénés fournit plus de chaleur que celle qui répondrait au carbone qu'ils renferment, l'hydrogène et l'oxygène étant supposés à l'état d'eau préexistante, c'est-à-dire ne concourant plus à la production de la chaleur. Ainsi Favre et Silbermann⁽¹⁾, en brûlant de la braise de boulanger (qui contenait, pour 1^{er} de carbone, 0^{es},027 d'hydrogène), ont trouvé 52 440^{cal}, au lieu de 47 000, pour 6^{es} de carbone brûlés; ce qui fait un excès de plus d'un neuvième, soit 906^{cal} par gramme.

3. Ceci s'explique, si l'on remarque que le charbon calciné dérive d'un hydrate de carbone et que les hydrates de carbone, comme j'en ai fait la remarque, il y a vingt ans, fournissent par leur combustion

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 420; 1852.

plus de chaleur que le carbone qu'ils renferment, déduction faite de l'oxygène et de l'hydrogène sous forme d'eau.

La chaleur de combustion d'un hydrate de carbone de la formule  $(C^{12}H^1O^8)$  demeure d'ordinaire voisine, d'après l'expérience, de 709 à 726^{cal} pour 72^{gr} de carbone.

Cela ferait pour la chaleur de combustion de  $C = 6^{\text{gr}} : 59^{\text{cal}}$  à 61^{cal},6; c'est-à-dire un excès de plus d'un quart sur la chaleur de combustion du carbone réel de la matière.

Lorsqu'on déshydrate les hydrates de carbone par la chaleur, une portion de cet excédent thermique, c'est-à-dire une portion de cet excès d'énergie, demeure dans le charbon résidu (1).

En outre, ce dernier charbon retient parfois un excès d'hydrogène, lequel fournit à poids égal quatre fois autant de chaleur que le carbone.

4. Il n'est guère possible de tenir compte exactement de ces circonstances complexes, à moins d'analyses et de déterminations calorimétriques toutes spéciales, faites sur le charbon même employé dans la fabrication d'une poudre déterminée. Mais il est clair qu'elles tendent à atténuer l'erreur commise en prenant, dans les calculs calorimétriques, le poids du charbon employé comme égal au poids du carbone pur, auquel il est en réalité inférieur d'un cinquième environ.

Cette compensation s'étend même jusqu'au volume des gaz : attendu que le volume d'acide carbonique qui se produit en moins est à peu de chose près remplacé au moment de l'explosion par le volume de la vapeur d'eau, résultant de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans le charbon.

5. Dans le but de préciser davantage ces notions, je vais reproduire quelques observations faites sur la composition d'un charbon dérivé du ligneux pur.

Ayant eu occasion de voir dans la poudrerie de Toulouse du charbon de fusain, préparé avec les précautions ordinaires, c'est-à-dire à l'abri de l'air et à une température relativement peu élevée, au moyen de jeunes branches dont l'axe contenait de la moelle en quantité notable, il m'a paru intéressant d'examiner la portion charbonneuse dérivée de cette moelle, matière pure et homogène.

---

(1) Voir aussi les travaux de M. Sauerbrey-Kesner qui a trouvé un excès analogue dans la combustion de certaines houilles.

En outre, la situation contrainte de la moelle permet à la décomposition pyrogénée de cette substance de s'effectuer en dehors de l'influence de l'air et des gaz formés par réaction secondaire, dans les appareils distillatoires. M. Joulin, directeur de la poudrerie de Toulouse, eut l'obligeance de me faire trier les branches carbonisées dont le canal médullaire était le plus volumineux; j'ai extrait, par voie mécanique, le charbon contenu dans ce canal. Il conservait exactement l'aspect et la structure de la moelle primitive, sauf sa couleur, bien entendu.

Pour l'analyser, je l'ai séché à l'étuve à 100°, puis brûlé dans un courant d'oxygène, en achevant la combustion des gaz au moyen d'une colonne d'oxyde de cuivre. J'ai trouvé :

1° Perte à 100°..... 9,0

Cette perte est due à de l'eau, condensable sous forme liquide et absorbable par l'acide sulfurique. Cependant il se produit aussi une trace d'acide carbonique, comme je l'ai vérifié, trace engendrée sans doute par oxydation au contact de l'air; ce qui est digne d'intérêt, à cause de la basse température de l'expérience (100°). Mais le poids en est inférieur à 1 millième, d'après des mesures directes.

2° Cendres..... 3,5

3° La matière combustible séchée à 100° renfermait :

Carbone 73,6; c'est-à-dire, en y ajoutant le carbone salin des cendres.....	73,9
Hydrogène.....	2,2
Potassium.....	2,1
Oxygène.....	21,8

Ces nombres peuvent être représentés par les rapports empiriques suivants :  $C^{210}H^{22}KO^{21}$ , lesquels exigent :

C.....	73,7
H.....	2,2
K.....	2,0
O.....	22,1

Il est bien entendu qu'il ne s'agit pas ici d'une formule proprement dite.

Ces rapports, comparés à ceux qui expriment la composition de la cellulose :  $C^{210}H^{200}O^{200}$ , montrent que la distillation a enlevé à

cette matière non seulement de l'eau, mais aussi un excès d'hydrogène ; ce qui répond à la formation effective du formène,  $C^2H^2$ , de l'acétone,  $C^2H^2O^2$ , et des produits pyrogénés analogues.

Le charbon de la moelle, préparé à température peu élevée, n'est donc pas un simple hydrate de carbone ; mais il contient une dose d'oxygène supérieure à celle qui correspondrait à une telle composition.

La proportion même de l'oxygène contenu dans ce charbon, soit 22 centièmes, est très remarquable, en raison des propriétés physiques de la substance. Il y a là des composés spéciaux, à équivalent très élevé, mais que leur insolubilité et leur état amorphe empêchent de défluir convenablement. J'ai insisté ailleurs sur l'existence de ces composés humiques et charbonneux, formés par la voie des condensations successives, et dont les divers carbonés représentent la limite extrême (1).

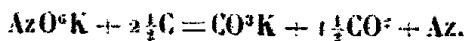
### § 6. — Poudres à combustion totale. — Salpêtre et charbon.

1. Deux éléments combustibles étant associés avec le comburant, il est facile d'imaginer un nombre illimité de poudres de ce genre, suivant la proportion relative des deux comburants. Nous envisagerons les trois cas suivants :

- 1^o Mélange de salpêtre et de charbon ;
- 2^o Mélange de salpêtre et de soufre ;
- 3^o Mélange de salpêtre avec le soufre et le charbon, pris dans des proportions égales.

#### 2. Salpêtre et charbon.

L'équation est la suivante :



Elle répond à 101^{es} de nitre et 15^{es} de carbone, en tout 116^{es}. Soit, pour 1⁴² : 120^{es} de charbon et 871^{es} de nitre.

3. Ceci admis, la chaleur dégagée sera, pour 1^{es} d'azotate de

(1) *Traité de Chimie organique*, p. 384; 1872. — 2^e édition, t. I, p. 456 (1881). — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XIX, p. 413, et t. IX, p. 475.

J'ai également insisté (t. IX, p. 478) sur l'analogie de ces composés avec les oxydes métalliques, obtenus par une calcination plus ou moins intense, et qui représentent des produits de condensation successive.

potasse employé à brûler du charbon, à pression constante :  $+90^{\text{cal}},7$  ;  
ou  $+91^{\text{cal}},2$ , à volume constant. Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $782^{\text{cal}}$ , à pression  
constante ; ou  $786^{\text{cal}}$ , à volume constant.

4. Le volume réduit des gaz :  $27^{\text{lit}},9$  ;  
Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $240^{\text{lit}},5$ .

5. La pression permanente :  $\frac{240^{\text{atm}},5}{n-0,27}$  ; sous les réserves ordi-  
naires relatives à la liquéfaction de l'acide carbonique.

6. La température théorique, à volume constant :  $3448^{\circ}$ .

7. La pression théorique :  $\frac{3430^{\text{atm}}}{n-0,27}$ .

### § 7. -- Salpêtre et soufre.

1. L'équation est la suivante :



Elle répond à  $101^{\text{gr}}$  de nitre et  $32^{\text{gr}}$  de soufre ; en tout  $133^{\text{gr}}$ .

Soit, pour  $1^{\text{kg}}$  :  $241^{\text{gr}}$  de soufre et  $759^{\text{gr}}$  de nitre.

Le soufre peut être envisagé comme pur, dans la pratique.

2. Ceci admis, la chaleur dégagée sera, pour un équivalent :  
 $87^{\text{cal}},0$ , à pression constante ;  $87^{\text{cal}},5$ , à volume constant.

Soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $654^{\text{cal}}$ , à pression constante ;  $658^{\text{cal}}$ , à volume  
constant.

3. Le volume réduit des gaz :  $22^{\text{lit}},3$  pour l'équivalent.  
Soit  $168^{\text{lit}}$  pour  $1^{\text{kg}}$ .

4. La pression permanente :  $\frac{168^{\text{atm}}}{n-0,27}$  ; sous réserves de la limite  
de liquéfaction de l'acide sulfureux.

5. La température théorique à volume constant :  $3870^{\circ}$ .

6. La pression théorique :  $\frac{2545^{\text{atm}}}{n-0,27}$ .

Observons que, dans les conditions d'emploi de la poudre noire,  
l'acide sulfureux signalé par les équations ci-dessus n'apparaît pas.

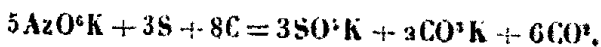
(¹) En admettant les chaleurs spécifiques moléculaires suivantes :

$\text{CO}^2$  : 3,6 ;  $\text{Az}$  : 2,4 ;  $\text{CO}^{\text{K}}$  : 151,0 ;  $\text{SO}^{\text{K}}$  : 16,6 ;  $\text{SO}^2$  : 3,6 (voir t. I, p. 216).



§ 8. — Salpêtre, soufre et carbone, ces derniers à poids égaux  
(poudre noire avec excès de nitre).

1. L'équation de la réaction est



Elle répond à 505^{gr} de nitre, 48^{gr} de soufre et 48^{gr} de carbone; en tout : 601^{gr};

Soit, pour 1^{kg} : nitre, 840; soufre, 80; charbon, 80.

2. La chaleur dégagée sera, pour le poids équivalent : 479^{cal},6 à pression constante, ou 481^{cal},2 à volume constant.

Soit, pour 1^{kg} : 798^{cal}, à pression constante, et 801^{cal}, à volume constant.

3. Le volume réduit des gaz : 66^{lit},9 pour le poids équivalent;  
Ou 111^{lit},3 pour 1^{kg}.

4. La pression permanente :  $\frac{111,3^{\text{atm}}}{n - 0,27}$ ; sous réserve de la limite de liquéfaction de l'acide carbonique.

5. La température théorique : 4746°.

6. La pression théorique :  $\frac{3046^{\text{atm}}}{n - 0,27}$ .

7. La chaleur produite surpasse un peu celles des poudres de chasse et de guerre. Mais le volume des gaz permanents, développés par ces dernières, est double de celui qui répond à une combustion complète. Aussi la pression est-elle bien plus faible pour la poudre avec excès de nitre que pour les poudres de chasse et de guerre.

La combustion complète, opérée par un excès de nitre, n'est donc pas avantageuse, au point de vue des effets développés par la pression de la poudre. La pratique avait déjà constaté cette infériorité de la poudre avec excès d'azotate.

8. Cependant il est digne de remarque que les composés auxquels la combustion complète d'une poudre avec excès de nitre donne naissance, c'est-à-dire le sulfate et le carbonate de potasse, sont signalés également par les auteurs comme produits principaux des analyses, dans la déflagration des poudres de chasse et de guerre, aussi bien que dans celle des poudres en apparence les plus différentes, telles que la poudre de mine, très riche en soufre, et la poudre avec excès de charbon. Bien que les produits varient un peu

suivant les conditions de la déflagration, on a, je le répète, signalé presque toujours le sulfate et le carbonate de potasse : observation d'autant plus importante que ces deux sels ne figurent pas dans les équations théoriques que l'on admettait autrefois.

### § 9. — Poudres de guerre.

#### PREMIÈRE SECTION. — *Division du sujet.*

Nous partagerons l'étude des poudres de guerre en quatre sections, comprenant :

- Les propriétés générales de la poudre (deuxième section);
- Les produits de la combustion de la poudre (troisième section);
- La théorie de la combustion de la poudre (quatrième section);
- La comparaison entre la théorie et l'observation (cinquième section).

#### DEUXIÈME SECTION. — *Propriétés générales de la poudre.*

1. En France, on ne s'est jamais beaucoup éloigné du dosage *sic*, *as* et *as*. c'est-à-dire :

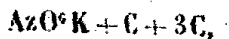
Salpêtre.....	75,0
Soufre.....	12,5
Charbon.....	12,5

Un excès de charbon et de nitre augmente la force; un excès de soufre a été reconnu favorable à la bonne conservation de la poudre. La présence du soufre d'ailleurs abaisse la température initiale de la décomposition de la matière et régularise celle-ci.

Les dosages actuels sont, en France :

	Nitre.	Soufre.	Charbon.
Poudre à canon.....	75	12,5	12,5
Poudre à gros grain ancienne....	75	10	15
Poudre à fusil dite B.....	74	10,5	15,5
Poudre à fusil dite F.....	77	8	15
Autriche.....	75,5	10	14,5
États-Unis, Suisse.....	76	10	14
Hollande.....	70	14	16
Chine.....	61,5	15,5	23
Prusse.....	74	10	16
Angleterre, Russie, Suède, Italie.	75	10	15

La composition 75; 12,5; 12,5, répond sensiblement aux rapports



soit 101 + 16 + 18, en tout 135^{gr}; ou pour 1^{bs}: 748^{gr} de salpêtre, 118^{gr},5 de soufre et 133^{gr},5 de carbone.

2. La température d'inflammation de la poudre a été fixée à 316° par Horsley. Cette température varie suivant le procédé d'échauffement (voir p. 164). Elle peut s'abaisser à 265°, d'après Violette.

Si l'échauffement a lieu lentement, le soufre fond, détermine l'aggrégation des grains, puis se vaporise peu à peu; on peut même le sublimer presque entièrement.

La nature du charbon a ici une grande influence; certains charbons de bois donnant déjà de l'acide carbonique au contact de l'air à 100°, et même au-dessous (p. 282).

On conçoit donc que de tels charbons, si leur surface n'est pas exactement recouverte de soufre et de salpêtre par suite d'un mélange très intime, on conçoit, dis-je, qu'ils puissent s'oxyder de plus en plus vite, à une température qui va croissant d'ailleurs par suite de l'oxydation. Ils peuvent même prendre feu, surtout si la masse est assez considérable pour que la chaleur produite par cette oxydation n'ait pas le temps de se dissiper. On peut rendre compte ainsi de certains accidents d'inflammation spontanée des amas de pulvérin.

3. L'inflammation de la poudre se produit par le choc de fer sur fer, fer sur laiton ou sur marbre, laiton sur laiton, quartz sur quartz, moins facilement par fer sur cuivre, ou cuivre sur cuivre. Elle a lieu même par plomb sur plomb, ou plomb sur bois; rarement par cuivre sur bois; jamais par bois sur bois, sans interposition de gravier, bien entendu.

4. La poudre absorbe une certaine dose d'humidité, principalement à cause des propriétés hygrométriques du charbon et des impuretés du salpêtre: cette dose varie de 0,5 dans les magasins secs à 1,20 dans les magasins humides. La dose d'eau ainsi absorbée peut s'élever jusqu'à 7 centièmes, dans une atmosphère saturée dont la température subit des alternatives. Quand elle dépasse une certaine limite, elle détermine la séparation du salpêtre par efflorescence ultérieure, ce qui produit l'avarie de la poudre.

5. La densité de la poudre a été envisagée sous trois points de vue :

- 1° La *densité absolue*, définie au sens des physiciens ;
- 2° La densité apparente des grains isolés, dite *densité réelle* ;
- 3° La densité apparente de la poudre non tassée, dite *densité gravimétrique* (poids de la poudre sous l'unité de volume).

La densité gravimétrique varie de 0,83 à 0,94, suivant la grosseur du grain.

La densité dite réelle s'évalue en plongeant un poids donné de poudre dans un milieu déterminé, dont on observe la variation de volume.

On a employé successivement : le lycopode, corps solide en poudre très fine, l'essence de térébenthine, l'eau saturée de salpêtre, l'alcool absolu, le mercure ; ce dernier est le seul liquide qui puisse être réputé n'exercer aucune action dissolvante. Dans les essais, il est soumis à une pression déterminée (2^{atm}) pendant l'opération. Les résultats ainsi obtenus n'ont évidemment qu'une signification relative.

On a trouvé ainsi :

Poudre à canon .....	1,56 à 1,71
Poudres à fusil.....	1,63 à 1,82
Poudre de chasse.....	1,87

La densité absolue, mesurée au voluménoètre, est 2,50.

### TROISIÈME SECTION. — Produits de la combustion de la poudre.

1. Ces produits sont ceux de la combustion du charbon et du soufre par l'oxygène, modifiés par la présence de l'azote et la réaction entre ces produits et le potassium, qui provient du salpêtre, à la haute température de la combustion.

2. Les rapports de composition de la poudre ne sont pas ceux d'une combustion totale, l'oxygène faisant défaut ; dès lors ils ne répondent pas à la plus grande chaleur que pourrait dégager l'oxydation du soufre et du charbon par un poids donné de salpêtre ; par contre, ils fournissent un volume de gaz beaucoup plus considérable, ce qui fait compensation. De telle sorte que la force d'une poudre semblable est en définitive supérieure à celle d'une

poudre à combustion totale. On conçoit que cette circonstance doive introduire quelque complication dans les réactions chimiques.

3. Celles-ci d'ailleurs changent notablement de caractère avec la pression, lorsqu'on opère en vase clos.

Elles sont également modifiées pendant le tir des armes, par suite de la détente rapide des gaz. Mais les expériences analytiques deviennent alors fort délicates, à cause de la difficulté de recueillir les produits et d'éviter qu'ils ne subissent à ce moment l'action oxydante de l'air; action d'autant plus à craindre que les fumées et produits pulvérulents sont plus divisés.

4. Entrons maintenant dans le détail. L'observation montre que la combustion de la poudre donne lieu comme produits principaux aux corps suivants (en négligeant certaines substances accessoires, sur lesquelles on reviendra plus loin) :

Carbonate de potasse, sulfate de potasse, sulfure ou plutôt polysulfure de potassium, acide carbonique, oxyde de carbone et azote.

Il ne subsiste ni acide sulfureux, ni charbon, ni composés oxygénés de l'azote, libres, ou sous forme saline (sauf parfois de l'azotite).

5. Ces résultats s'expliquent de la manière suivante. D'abord les sels des acides oxygénés inférieurs du soufre de l'azote sont tous décomposés par la haute température de l'explosion. Quant à l'acide sulfureux et à l'acide hypoazotique, ils sont réduits par le carbone et par l'oxyde de carbone (voir p. 270).

6. Cependant on obtient quelques traces de produits accessoires, tels que l'eau, le carbonate d'ammoniaque, l'hyposulfite de potasse, le sulfocyanure de potassium, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène et le formène; tous corps dus à des réactions secondaires, ou développées pendant le refroidissement : nous y reviendrons tout à l'heure.

7. Il s'agit d'examiner les proportions relatives des divers produits.

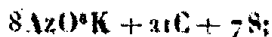
Définissons d'abord l'état initial.

8. *État initial.* — Les analyses ont porté sur des poudres dont la

composition était à peu près la suivante :

Salpêtre .....	74,7
Soufre .....	10,1
Charbon.....	14,2 (1)
Eau.....	1,0

Ces nombres, pris à l'état brut, approchent des rapports suivants :



rapports au voisinage desquels oscillerait la composition de la poudre des principales nations, d'après M. Debus. Ces rapports, exprimés en poids, représentent :

1616^{gr} de nitre, 252^{gr} de carbone, 224^{gr} de soufre, en tout 2092^{gr}; ce qui fait, par kilogramme :

Nitre .....	772,5
Carbone.....	120,5
Soufre .....	107

Observons que l'on néglige dans cette évaluation 3 à 4 centièmes de matières, représentées par l'humidité (1,0), les cendres (0,2 à 0,3) et surtout par l'hydrogène (0,4 à 0,5) et l'oxygène (1,5 à 2,5) du charbon. L'humidité et les cendres ont peu d'influence; mais l'hydrogène et l'oxygène du charbon modifient sensiblement le volume des gaz. Ils accroissent surtout la chaleur dégagée; à tel point que l'écart entre celle-ci, calculée d'après le poids de carbone supposé pur, et la chaleur réelle, s'élève au moins à un dixième, et pourrait même, avec certains charbons, monter jusqu'au quart de la première quantité (voir p. 281).

9. *État final.* — On doit un long et important travail sur cette question à MM. Noble et Abel; ils ont opéré la combustion de la poudre en vase clos, condition qui n'est pas tout à fait la même que celle de la combustion de la poudre dans les armes, à cause de la détente, et aussi à cause de l'attaque des parois des vases, avec formation de sulfure de fer, composé produit en dose très

---

(1) Le charbon employé contenait sur 14,2 parties :

Carbone pur.....	12,1
Hydrogène.....	0,4
Oxygène.....	1,45
Cendres.....	0,2

notable dans leurs essais. La densité moyenne des produits de la combustion a varié dans leurs expériences de 0,10 à 0,90. Voici les proportions en poids des produits observés :

	Poudre Pebble WA.		Poudre RLG, WA.		Poudre FG, WA.	
		Moyenne.		Moyenne.		Moyenne.
CO ² .....	25,0 à 27,8	26,8	24,8 à 27,6	26,3	24,9 à 28,9	26,9
CO.....	5,7 à 3,7	4,8	5,8 à 3,1	4,2	5,8 à 2,6	3,5
Az.....	11,0 à 11,8	11,2	12,3 à 10,5	11,2	11,7 à 10,6	11,2
H.....	» »	0,06	0,1 à 0,03	0,1	0,1 »	0,07
H ₂ S.....	1,8 à 0,7	1,1	1,8 à 0,8	1,1	1,5 à 1,0	0,8
C ² H ⁴ .....	1,14 à 0,0	0,06	0,17 à 0,01	0,08	0,1 »	0,04
Oxygène.....	0 »	0	0,2 »	»	0,1 à 0,0	0,03
Total des produits gazeux.	{ 43,2 à 44,8	44,1	{ 42,1 à 43,7	43,0	{ 41,5 à 43,7	42,8
CO ² K.....	37,1 à 29,8	37,1	38,0 à 28,8	34,1	34,3 à 25,1	28,6
SO ² K.....	5,3 à 8,6	7,1	2,8 à 14,0	8,4	10,4 à 14,0	12,5
KS.....	12,5 à 6,7	10,4	10,9 à 6,2	8,1	12,1 à 4,7	10,0
S.....	6,2 à 2,3	4,4	7,2 à 2,7	4,9	5,8 à 2,3	3,8
CyKS ² .....	0,3 à 0,003	0,14	0,2 »	0,1	0,15 »	0,07
3CO ² , 2AzH ³ ..	0,09 à 0,03	0,05	0,08 à 0,02	0,04	0,09 à 0,01	0,09
Charbon.....	» »	0,08	0,4 »	0,04	» »	»
AzO ^c K.....	0,27 à 0,0	0,13	0,33 »	0,15	0,16 à 0,05	0,09
KO.....	» »	»	» »	3,1	» »	0,6
Total des produits solides.	{ 55,9 à 54,2	55,0	{ 56,7 à 55,2	55,9	{ 57,0 à 54,8	55,7
Eau.....	»	0,95	1,1 »	»	1,5 »	»

Les variations sont plus étendues, lorsqu'on passe aux poudres dans lesquelles la proportion de nitre est différente, telles que les poudres de chasse ou de mine; mais nous supprimons ces données, pour ne pas trop étendre nos explications.

10. Ces analyses donnent lieu à diverses remarques. Observons d'abord que le soufre signalé n'est pas libre en réalité, mais en partie combiné sous forme de polysulfure de potassium et en partie sous forme de sulfure de fer (ou plutôt de sulfure double de fer et de potassium), résultant de l'attaque des parois des vases. Cette circonstance s'est présentée au plus haut degré dans les expériences de MM. Noble et Abel; mais elle est bien moins sensible

dans les armes, à cause de la rapidité avec laquelle les produits sont refroidis par la détente et chassés au dehors.

11. Pendant longtemps, on avait admis parmi les produits de la combustion de la poudre l'hyposulfite de potasse, qui figure dans les analyses de Bunsen, de Linck, de Federow et dans les premières publications de Noble et Abel, comme représentant une dose parfois très considérable. J'ai fait observer, il y a quelques années, que ce composé ne pouvait être un produit initial de la combustion de la poudre, attendu qu'il est décomposé complètement par la chaleur, vers 450°, en sulfate et polysulfure (voir p. 279). Tout au plus pourrait-on en admettre quelque trace, due aux réactions secondaires accomplies pendant le refroidissement. Mais les doses considérables signalées par les auteurs m'avaient paru attribuables à l'altération des produits, éprouvée tant au contact de l'air que pendant les manipulations analytiques.

Peu de temps après, M. Debus confirma cette opinion et découvrit que l'hyposulfite trouvé était attribuable en majeure partie à la réaction des polysulfures de potassium sur l'oxyde de cuivre employé dans l'analyse, pour séparer le soufre du sulfure alcalin. Aussi l'hyposulfite a-t-il disparu aujourd'hui de la liste des produits essentiels formés pendant la combustion de la poudre.

12. On remarquera encore que, dans des cas exceptionnels, une petite quantité de charbon échappe à la combustion.

On retrouve aussi presque toujours un peu de nître, jusqu'à 3 millièmes.

Enfin certaines poudres auraient fourni de la potasse libre, jusqu'à 3 centièmes; indice de quelque dissociation, dont la brusquerie du refroidissement ou de la solidification a conservé la trace : cette potasse n'ayant pas eu le temps de s'unir avec l'acide carbonique de l'atmosphère superposée.

L'oxygène libre, qui résulterait de certaines analyses, peut être attribué, soit à des parcelles d'azotates, demeurées isolées dans la masse et décomposées par la haute température de l'explosion, soit et plutôt à la dissociation de l'acide carbonique (voir p. 300) et au brusque refroidissement de la masse, qui ne permettrait pas à cet oxygène de se recombinaer avec l'excès du carbone ou du soufre.

13. L'hydrogène et le formène sont des produits minimes, dus à la constitution complexe du charbon.

Le sulfocyanure paraît résulter de la réaction du soufre sur un



peu de cyanure de potassium, lequel peut se former, comme on sait, dans la réaction du charbon en excès sur l'azotate de potasse.

Une partie de ce cyanure, échangé en cyanate par l'action oxydante, puis décomposé par la vapeur d'eau pendant le refroidissement, paraît l'origine du carbonate d'ammoniaque.

Cette même réaction de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique coexistant, sur le sulfure alcalin, explique la formation d'un peu d'hydrogène sulfuré.

14. *Rapports équivalents.* — Si l'on néglige, pour simplifier, les produits accessoires (hydrogène sulfuré, formène, hydrogène, sulfocyanure, oxygène, carbonate d'ammoniaque, etc.), on trouve les rapports équivalents suivants, entre les produits principaux :

	Poudre.					
	Pebble.		RLG, WA.		FG, WA.	
	Moyenne.	Écart.	Moyenne.	Écart.	Moyenne.	Écart.
CO ² ....	1,22	0,08	1,20	0,06	1,22	0,09
CO....	0,34	0,033	0,30	0,07	0,25	0,16
Az.....	0,80	0,05	0,80	0,08	0,80	0,05
CO ² K..	0,54	0,11	0,50	0,08	0,41	0,11
SO ² K..	0,08	0,02	0,10	0,06	0,14	0,02
KS....	0,19	0,07	0,15	0,05	0,19	0,10
S.....	0,28	0,13	0,30	0,14	0,24	0,12

La moyenne générale des analyses ne s'écarterait pas beaucoup de la relation suivante, proposée par M. Debus :



15. *Oscillations dans la composition des produits finals.* — Mais cette moyenne ne rend pas compte des oscillations, qui font varier l'oxyde de carbone de 2,6 à 5,8; le carbonate de potasse de 25,1 à 38,0; le sulfate de 2,8 à 14,0; le sulfure de 4,7 à 12,5.

En général l'acide carbonique augmente un peu, ainsi que le carbonate de potasse (sauf FG, WA pour ce dernier) à mesure que la pression s'accroît; tandis que l'oxyde de carbone tend à diminuer (sauf FG, WA).

Le sulfate de potasse, le sulfure et le carbonate doivent contenir tout le potassium. Dès lors l'un de ces trois sels ne saurait varier, sans que l'ensemble des deux autres sels n'éprouve un changement complémentaire.

De même le carbone doit être réparti entre le carbonate de potasse, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, qui sont complémentaires.

Les variations du soufre influent moins sur les autres composés, à cause de la formation du polysulfure, qui absorbe un excès variable de cet élément.

L'azote, devenant libre presque en totalité, n'entre pas en compte.

L'acide carbonique libre change peu.

Mais les variations de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique combiné à la potasse sont complémentaires de la transformation plus ou moins avancée du sulfate en sulfure.

Nous allons essayer de rendre compte par une théorie proprement dite de la formation des produits fondamentaux, en même temps que des oscillations observées dans leurs proportions relatives.

TROISIÈME SECTION. — *Théorie de la combustion de la poudre.*  
*Équations simultanées.*

1. Dans le cas de la poudre comme dans celui de l'azotate d'ammoniaque (t. I, p. 30), et généralement des matières qui n'éprouvent pas une combustion totale, il se produit plusieurs réactions simultanées, dues à la diversité des conditions locales de la combustion, au défaut inévitable d'homogénéité dans un mélange purement mécanique de trois corps pulvérisés, enfin à la promptitude du refroidissement de la masse, qui ne permet pas aux réactions d'atteindre leurs limites d'équilibre définitif.

Si nous nous bornons aux produits principaux, ces équations peuvent être réduites aux suivantes :

- (1)  $AzO^sK + S + 3C = KS + 3CO^s + Az,$
- (2)  $AzO^sK + 2\frac{1}{2}C = CO^sK + 1\frac{1}{4}CO^s + Az,$
- (3)  $AzO^sK + 3C = CO^sK + CO^s + CO + Az,$
- (4)  $AzO^sK + S + 2C = SO^sK + 2CO + Az,$
- (5)  $AzO^sK + S + C = SO^sK + CO^s + Az.$

En les combinant entre elles, deux à deux, trois à trois, etc., on obtient des systèmes d'équations simultanées qui représentent toutes les analyses, aussi bien les cas limites que les cas intermédiaires.

On forme ainsi des équations moins nombreuses, mais plus

compliquées, que chacun peut assembler de façon à représenter telle ou telle circonstance de l'explosion, à laquelle il attache une importance spéciale. Mais tous ces arrangements se rattachent au fond à une conception analogue.

Les représentations de ce genre sont d'ailleurs indispensables; à moins de supprimer par une fiction rationnelle et arbitraire les variations expérimentales, variations que les équations simultanées ont précisément pour objet d'exprimer.

Au contraire, si l'on s'attachait exclusivement à ces variations, on risquerait de tomber dans un empirisme aveugle et incapable de servir de guide au perfectionnement des applications.

2. Précisons ces idées. Soit, par exemple, la valeur moyenne citée plus haut, d'après M. Debus (p. 93); elle répond à une équation trop compliquée pour être admise comme la représentation générale du phénomène; mais il est facile de voir qu'elle résulte d'un certain système de transformations, dans lesquelles :

Un quart du salpêtre s'est détruit suivant l'équation (1), (le sulfure d'ailleurs s'étant changé en polysulfure, aux dépens du soufre excédant);

Un huitième du salpêtre s'est détruit suivant l'équation (5);

Trois huitièmes, suivant l'équation (3);

Enfin un quart, suivant l'équation (2).

D'autre part, les analyses qui ont offert le maximum de carbonate répondent aussi au maximum d'oxyde de carbone et à une dose très petite de sulfate, toutes circonstances corrélatives pouvant être exprimées par le système suivant des équations simultanées, savoir :

L'équation (1), pour un tiers du salpêtre;

L'équation (3), pour la moitié;

L'équation (2), pour un sixième environ.

Le cas limite inverse est celui où le sulfate de potasse offre la dose maximum, soit un cinquième du potassium; tandis que le carbonate en retient moitié et que l'oxyde de carbone tend à disparaître. Ces relations accusent encore des réactions régulières, toujours exprimées par un certain système d'équations simultanées :

Soit l'équation (1), pour un tiers du salpêtre;

Et l'équation (2), pour près de la moitié, ce qui répond au carbonate;

Tandis que la formation du sulfate de potasse répondrait, pour un huitième de la matière, à l'équation (4);

Et pour un douzième, à l'équation (5).

3. Les cinq équations simultanées représentent donc les cas limites; mais il est facile de vérifier que leurs combinaisons traduisent aussi, d'une manière approchée, les cas intermédiaires.

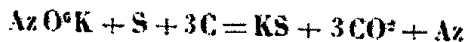
Par conséquent, le système des équations proposées exprime la métamorphose chimique de la poudre; elle l'exprime du moins, quant aux produits fondamentaux. En outre, elle en représente les variations: ce qu'une équation unique ne saurait faire.

La métamorphose se réduit en définitive à cinq réactions simples, qui déterminent la formation du sulfate, du sulfure, du carbonate potassiques, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

4. Il est facile de vérifier également que la combustion d'une poudre quelconque peut être représentée par une certaine combinaison des cinq équations ci-dessus: les premiers membres étant pris dans des proportions relatives telles qu'ils représentent la composition initiale de la poudre envisagée; sauf à tenir compte de la formation plus ou moins abondante du polysulfure et du déficit d'un quart environ sur le carbone réel, déficit qui résulte de l'emploi du charbon.

5. La transformation chimique de la poudre étant ainsi définie, calculons maintenant la chaleur dégagée et le volume des gaz produits, en vertu de chacune de ces cinq équations, envisagée séparément.

#### 6. L'équation (1)



représente 135^{gr} de matière;

Soit, pour 1^{kg}: 748^{gr} de nitre, 118^{gr,5} de soufre; 133^{gr,3}.

Les produits étant: 408^{gr} KS; 488^{gr} CO^c; 104^{gr} Az.

La réaction dégage +73^{cal},4 à pression constante; 74^{cal},5 à volume constant, quantité que la formation du polysulfure KS² par un excès de soufre pendant le refroidissement porterait vers 77^{cal} (1).

Ce chiffre lui-même est calculé à l'aide de données obtenues à la température ordinaire. A la haute température de l'explosion, il est modifié par diverses circonstances, telles que la dissociation partielle de l'acide carbonique, l'état de fusion ou même de volatilisation

(1) On suppose ici que  $\text{C} + \text{O}^{\text{c}} = \text{CO}^{\text{c}}$  dégage:  $-17^{\text{cal}}$ , o. Voir les remarques de la page 287.

du sulfure de potassium, la variation des chaleurs spécifiques; etc. Mais il n'est pas possible, dans l'état présent de la Science, de tenir compte de ces diverses circonstances: nous nous bornerons donc au calcul établi d'après les données observées. Ces remarques s'appliquent également aux autres équations.

Soit donc + 73^{cal},4 ou 74,5 dégagées par la transformation (1); cette quantité rapportée à 1^{kg} devient 544^{cal}, à pression constante ou bien 552^{cal}, à volume constant.

Le volume réduit des gaz est : 44^{lit},6; soit, pour 1^{kg} : 330^{lit},4.

La pression permanente :  $\frac{330^{\text{atm}},4}{n - 0,12}$ ; sous les réserves ordinaires de liquéfaction de l'acide carbonique pour les petites valeurs de  $n$ .

La température théorique (1) : 3514°.

La pression théorique (1) :  $\frac{4592^{\text{atm}}}{n - 0,12}$ ; ou bien :  $\frac{5740^{\text{atm}}}{n}$ , en admettant la vaporisation totale du sulfure de potassium.

7. Ces chiffres seraient modifiés sensiblement, si l'on admettait, comme on l'a fait quelquefois, la *vaporisation totale des composés salins* au moment de l'explosion: ce qui accroîtrait le volume des gaz d'un quart, en diminuant un peu la chaleur dégagée. Mais cette hypothèse paraît aujourd'hui abandonnée par presque tous les spécialistes. Cependant je crois qu'elle pourrait être vraie pour le sulfure de potassium, corps qui se volatilise dès la chaleur rouge.

Observons en outre que la température théorique est trop haute, comme dans tous les calculs de ce genre, à cause de la dissociation et de la variation des chaleurs spécifiques avec la température. Ceci tend à abaisser la pression théorique. Mais il y a, comme nous l'avons dit ailleurs (t. I, p. 27), une certaine compensation, due à ce que dans les gaz très comprimés la variation de la pression avec la température est bien plus grande que ne

(1) On admet les chaleurs spécifiques suivantes :

CO ² .....	3,6	(à volume constant)
Az.....	2,4	(à volume constant)
CO.....	2,4	(à volume constant)
KS.....	8,0	
CO ² K.....	15,0	
SO ⁴ K.....	16,6	

On les suppose constantes pour simplifier.

(2) La densité réelle du sulfure de potassium n'étant pas connue, on a admis ici une densité voisine de 3.

l'indiquent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Toutes ces remarques s'appliquent également aux autres équations posées plus haut et que nous allons discuter.

8. Si la matière employée renfermait une certaine dose de soufre excédant et que ce soufre fût changé en sulfure de fer (p. 291), il conviendrait d'ajouter + 11^{cat}, 9 par équivalent de sulfure de fer. La chaleur dégagée serait donc accrue. Cet accroissement représente  $\frac{1}{2}$  de la chaleur dégagée; mais l'augmentation du poids relatif pour un équivalent de soufre, S, est à peu près le même: ce qui fait compensation, pour un même poids de matière.

Ces observations s'appliquent également aux autres équations.

9. L'équation (2)



représente 116^{gr} de matière; soit, pour 1^{kg}: 120^{gr} de carbone et 87^{gr} de nitre.

Les produits étant 59,5^{gr}, 6 CO^sK; 28,4^{gr}, 5CO^s; 120,5Az;

La réaction dégage + 90^{cat}, 1 à pression constante; ou bien 90^{cat}, 8, à volume constant;

Soit, pour 1^{kg}: 777^{cat}, à pression constante; ou bien 783^{cat}, à volume constant.

Le volume réduit des gaz = 27^{lit}, 9; soit, pour 1^{kg}: 240,5^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{240,5^{\text{atm}}}{n = 0,27}$ ; sous les réserves ordinaires.

La température théorique : 398^e.

La pression théorique :  $\frac{3740^{\text{atm}}}{n = 0,27}$ .

10. L'équation (3)



représente 119^{gr} de matière; soit, pour 1^{kg}: 106^{gr} de carbone et 89,4^{gr} de nitre.

Les produits étant 580^{gr} CO^sK; 117,5CO; 117,5Az; 185CO^s.

La transformation dégage + 80^{cat}, 1 à pression constante; 80,9 à volume constant;

Soit, pour 1^{kg}: 673^{cat}, à pression constante; 680^{cat}, à volume constant.

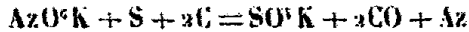
Le volume réduit des gaz = 33^{lit}, 5; soit, pour 1^{kg}: 281^{lit}, 5.

La pression permanente :  $\frac{281^{atm},5}{n-0,26}$ ; sous les réserves ordinaires.

La température théorique : 3458°.

La pression théorique :  $\frac{3847^{atm}}{n-0,26}$ .

11. L'équation (4)



représente 129^{gr} de matière; soit, pour 1^{kg}: 12^{gr} de soufre; 93 de charbon et 783 de nitre.

Les produits étant 675^{gr} SO^sK; 217^{gr} CO, 108 Az.

La transformation dégage 78^{cal}, 2 à pression constante; 79^{cal}, 0 à volume constant;

Soit, pour 1^{kg}: 606^{cal}, à pression constante; 612^{cal}, à volume constant.

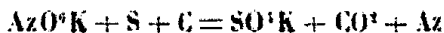
Le volume réduit des gaz = 33^{lit}, 5; soit, pour 1^{kg}: 260^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{260^{atm}}{n-0,25}$ ; sous les réserves ordinaires.

La température théorique : 3320°.

La pression théorique :  $\frac{n-0,25}{342^{atm}}$ .

12. L'équation (5)



représente 123^{gr} de matière; soit, pour 1^{kg}: 821 nitre; 130 soufre; 49 de carbone.

Les produits étant 708^{gr} SO^sK; 178 CO^s; 114 Az.

La transformation dégage + 99^{cal}, 4 à pression constante; + 100^{cal} à volume constant;

Soit, pour 1^{kg}: 808^{cal}, à pression constante; 813^{cal}, à volume constant.

Le volume réduit des gaz = 22^{cal}, 3; soit, pour 1^{kg}: 181^{lit}, 5.

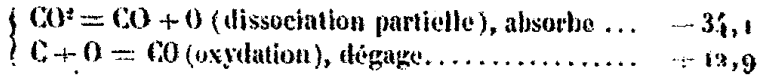
La pression permanente :  $\frac{181,5^{atm}}{n-0,26}$ ; sous les réserves ordinaires.

La température théorique : 4425°.

La pression théorique :  $\frac{3122^{atm}}{n-0,26}$ .

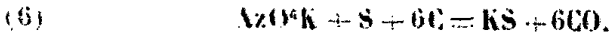
Les cinq équations fondamentales précédentes sont les seules dont il y ait lieu de tenir compte dans les études relatives à la poudre de guerre, où tout le charbon disparaît, ainsi qu'il a été dit.

13. Cependant l'étude de la poudre de mine, qui renferme un excès de charbon, nous conduit à envisager une réaction nouvelle, celle du charbon sur l'acide carbonique. Cette réaction paraît due à la dissociation préalable de ce dernier, qui produit de l'oxygène libre, susceptible de changer à son tour le carbone en oxyde :



Elle joue déjà un rôle dans deux de nos équations, car elle permet de passer de (3) à (4) et de (5) à (4).

Sans nous arrêter aux cas intermédiaires, nous envisagerons l'hypothèse d'une réduction aussi avancée que possible, hypothèse qui ne s'applique jamais en fait qu'à une portion de la matière. Soit donc l'équation



Elle représente 153^{gr}.

Soit, pour 1^{kg} : 105^{gr} de soufre ; 235^{gr} de carbone ; 660^{gr} de nitre.

Le produits étant



La chaleur dégagée est 9^{cal},8 à pression constante ; ou 11^{cal},4 à volume constant ;

Soit, pour 1^{kg} : 64^{cal} à pression constante ; ou 74^{cal},5 à volume constant.

Le volume réduit des gaz = 66^{lit},9 ; ou pour 1^{kg} : 437^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{437^{\text{atm}}}{n - 0,11}$ .

La température théorique : 501^{gr}.

La pression théorique :  $\frac{1304^{\text{atm}}}{n - 0,11}$ .

La chaleur dégagée est très faible et la température théorique si basse, que c'est à peine si cette réaction peut être considérée comme explosive.

14. Si l'on compare les résultats précédents, au point de vue de la chaleur dégagée et du volume des gaz produits par un poids donné de nitre, on obtient le tableau suivant :



	Poids équival.	Chaleur à vol. constant		Volume des gaz		Pressions. théoriques.
		^{cal} 1 ^{re} .	1 ^{re} .	1 ^{re} .	1 ^{re} .	
(1) ....	135 ^{er}	74,5	552	41,6	330	$\frac{4592}{n - 0,12}$
(2) ....	116	91,4	783	27,9	240,5	$\frac{3749}{n - 0,27}$
(3) ....	119	80,9	680	33,5	281,5	$\frac{3847}{n - 0,26}$
(4) ....	129	79,0	612	33,5	260	$\frac{3422}{n - 0,25}$
(5) ....	123	100,0	813	22,3	181,5	$\frac{3122}{n - 0,26}$
(6) ....	153	11,4	74,5	66,9	437	$\frac{1304}{n - 0,11}$

15. L'équation (5) serait celle qui dégage le maximum de chaleur, si ce maximum subsistait encore à la température de combustion, malgré la variation des chaleurs spécifiques. Il semble dès lors que cette réaction devrait se produire à l'exclusion des autres. En tous cas, il devrait en être ainsi de la transformation intégrale de l'oxygène par le carbone changé en acide carbonique, conformément aux équations (2) et (3).

16. Mais ces productions prépondérantes sont entravées par les circonstances suivantes :

1^o La dissociation, qui ne permet, ni à la totalité du sulfate de potasse, ni à la totalité de l'acide carbonique, de se produire à la haute température développée par la combustion.

2^o Le changement de constitution du soufre à cette haute température (voir t. I, p. 58) : changement qui tend à augmenter dans une proportion mal connue, mais certainement considérable, la chaleur de formation des composés de cet élément. Ceci peut surtout jouer un rôle important pour accroître l'importance thermique des polysulfures.

3^o Le changement de constitution du carbone à haute température : cet élément existant à l'état gazeux, au moins pendant un instant, dans les flammes, et la chaleur de formation de l'oxyde de carbone étant alors accrue jusqu'à devenir égale, ou peut-être supérieure à celle de l'acide carbonique, pour un même poids d'oxy-

gène (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 163 et 175-176; 1869; *Revue scientifique*, 25 novembre 1882, p. 677 à 680).

En raison de ces circonstances, le maximum thermique évalué pour la température ordinaire peut être fort différent du maximum thermique vers 2000° ou 3000°, températures voisines de celle de l'explosion de la poudre. Ce n'est pas tout.

4^o La vitesse du refroidissement est trop grande pour que les produits formés au premier moment aient le temps de réagir les uns sur les autres, de façon à reconstituer le système le plus stable.

La vitesse spécifique de chaque réaction (t. I, p. 75) joue ici un rôle essentiel, tant au moment des formations initiales qui ont lieu à la plus haute température, que pendant la durée des réactions consécutives.

Observons encore que le refroidissement est plus rapide au contact des parois des vases, lorsqu'on opère en vase clos, que vers le centre de la masse. Par suite, la composition est différente aux divers points de la masse; sans préjudice des réactions exercées par les matières mêmes des parois, telles que la formation du sulfure de fer.

17. La vitesse du refroidissement est fort différente, selon que la combustion a lieu dans un vase clos et assez résistant pour n'être pas brisé;

On bien dans un obus qui éclate subitement, avec projection des fragments et transformation d'une partie de la chaleur en travaux mécaniques;

On bien encore dans une arme, où la détente des gaz a lieu à mesure que le projectile est poussé en avant et que les gaz eux-mêmes sont continuellement chassés vers les parties froides du tube métallique.

La variation des réactions chimiques qui peut résulter de ces diverses circonstances serait fort intéressante à étudier; mais elle n'a guère été examinée.

18. Observons cependant que, d'après les principes thermochimiques, les réactions progressives, produites pendant le refroidissement, doivent être telles qu'elles dégagent des quantités de chaleur croissantes.

En principe, lorsqu'on opère sans changer la condensation de la matière, c'est-à-dire à volume constant, on ne saurait admettre, à mon avis, que des réactions endothermiques, telles que des disso-

ciations, succèdent pendant la période du refroidissement, à une combinaison totale, produite au moment même de l'explosion. La dissociation doit être envisagée, en général, comme étant à son maximum au début, c'est-à-dire au moment où la température est la plus haute, pour diminuer au fur et à mesure du refroidissement. Ceci s'applique principalement aux réactions opérées dans des vases clos et résistants.

C'est seulement quand il y a détente à température constante, par suite de l'accroissement du volume des gaz, que la dissociation envisagée comme fonction de la pression pourrait augmenter : la possibilité de cette augmentation peut même être conçue à la rigueur, dans un cas de ce genre, pendant une certaine période du refroidissement.

Mais, ce sont là des cas tout à fait exceptionnels, et l'on ne saurait admettre en général, je le répète, des réactions endothermiques pendant la période du refroidissement rapide qui succède à la combustion.

19. Comparons maintenant le volume des gaz dégagés. Les réactions de la poudre, d'après le tableau de la page 301, dégagent un volume de gaz d'autant plus grand qu'elles développent moins de chaleur.

Le minimum du volume gazeux ( $22^{\text{lit}}, 3$ ) répond au maximum thermique ( $100^{\text{cal}}, 0$ ), et réciproquement ( $66^{\text{lit}}, 9$  et  $11^{\text{cal}}, 4$ ).

Les gaz peuvent varier ainsi du simple au double; les chaleurs changeant seulement d'un cinquième, à l'exception pourtant de la transformation (6).

20. De là résulte cette conséquence intéressante : que la pression théorique paraît la plus grande pour la transformation qui dégage le moins de chaleur (sauf [6]); elle serait au contraire la plus petite pour celle qui en dégage le plus.

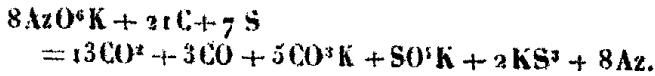
En fait, plusieurs transformations se produisent à la fois, en raison des conditions locales de température, de dissociation et de vitesse relative de combinaison. La chaleur dégagée, le volume des gaz, et, par suite, la pression doivent demeurer intermédiaires entre ces limites extrêmes.

#### QUATRIÈME SECTION. — Comparaison entre la théorie et l'observation.

1. Telles sont les conséquences générales de la théorie : nous allons montrer que l'observation confirme ces conséquences, en résumant les résultats des expériences, spécialement de celles faites

par MM. Noble et Abel, qui ont été exécutées avec plus de soin qu'aucunes autres.

2. Soit d'abord l'équation moyenne (p. 293)



Elle représente le système suivant :

$$\text{éq. (1)} \times 2 + \text{éq. (5)} \times 1 + \text{éq. (3)} \times 3 + \text{éq. (2)} \times 2.$$

On admet en outre que le soufre excédant a été changé en trisulfure,  $\text{KS}^3$ .

D'après cette équation moyenne : 96^{gr} de matière ont dû fournir 67^{cat}, 5 à volume constant, en développant 290^{lit}, 1 ;

Soit, pour 1^{kg} : 697^{cat} et 300^{lit}.

La pression théorique serait :  $\frac{335^{\text{atm}}}{n - 0,26}$ .

3. Soient maintenant les transformations observées qui ont produit le plus de carbonate et d'oxyde de carbone, c'est-à-dire le système suivant :

$$\text{équation (1)} \times \frac{1}{3} + \text{équation (2)} \times \frac{1}{6} + \text{équation (3)} \times \frac{1}{2}.$$

On aurait dû avoir, dans ce cas, pour 120^{gr}, 8 de matière : 815^{cat} et 363^{lit} de gaz ; soit, pour 1^{kg} : 674^{cat}, 5 et 300^{lit}, 5. Ce sont sensiblement les mêmes chiffres que ci-dessus.

3. Au contraire, les transformations qui fournissent le maximum de sulfate, c'est-à-dire le système suivant :

$$\text{éq. (1)} \times \frac{7}{24} + \text{éq. (1)} \times \frac{1}{2} + \text{éq. (4)} \times \frac{1}{8} + \text{éq. (5)} \times \frac{1}{12},$$

auraient dû produire, pour 1238^{gr} de matière : 853^{cat} et 321^{lit} de gaz ; soit, pour 1^{kg} : 689^{cat} et 259^{lit}.

4. Mais la chaleur calculée comme répondant aux transformations précédentes est notablement trop faible. En effet, on a négligé dans le calcul :

1° Le changement du sulfure en trisulfure ; ce qui dégage environ 6^{cat} par équivalent,  $\text{KS}$  (t. I, p. 200) ;

2° Le changement d'une dose sensible d'acide carbonique en bicarbonate, sous l'influence d'une partie de l'eau (un centième)

contenue dans la poudre, réaction inaperçue dans les équations théoriques qui négligent la présence de l'eau.

Cette dose d'ailleurs ne peut guère dépasser 2 centièmes, c'est-à-dire un équivalent environ; étant limitée par le poids de l'eau même, ainsi que par la dose de celle-ci qui produit de l'hydrogène sulfuré. Cependant cela pourrait ajouter encore :  $+12^{\text{cal}}, 4$ .

3° Une portion du soufre, au lieu de produire du trisulfure de potassium, s'est changée en sulfure de fer; ce qui dégage par équivalent de soufre



Si tout le soufre excédant, soit  $S^3$ , prenait cette forme, on pourrait donc avoir un excédant thermique de  $+47^{\text{cal}}, 6$ ; et même davantage, à cause de la formation d'un sulfure double de fer et de potassium. Le chiffre réel est plus faible, tout le soufre étant loin d'avoir été changé en sulfure de fer; mais il est impossible de le préciser, faute de données.

4° On a calculé ici la chaleur de combustion du carbone, en le supposant pur, et même dans l'état de diamant. En réalité le chiffre ainsi évalué est trop faible, d'une grandeur qui peut être regardée comme comprise entre  $1^{\text{cal}}, 5$  (carbone pur dérivé du charbon) et  $5^{\text{cal}}, 2$  (braise de boulanger), pour  $1^{\text{gr}}$  (6^{es}) de carbone. Cela fait, pour 96^{es} de poudre, un excédent thermique compris entre  $31^{\text{cal}}, 5$  et  $109^{\text{cal}}, 2$ . Il est vrai que cette erreur est compensée en partie, parce que nous avons pris le poids du carbone réel comme égal au poids du charbon, tandis qu'il est moindre d'un quart environ (voir p. 280).

Quoi qu'il en soit, on voit par là que l'erreur sur le nombre calculé plus haut ( $67^{\text{cal}}, 5$ ) pourrait s'élever, dans une hypothèse extrême, jusqu'à

$$109, 2 + 47, 6 + 12, 4 = 169^{\text{cal}}, 2,$$

ce qui ferait en tout :  $843^{\text{cal}}, 7$ ; soit un quart d'excès sur le nombre calculé.

L'excès réel, dans les conditions des expériences de MM. Noble et Abel et des autres auteurs, est assurément moindre. Mais on ne saurait rien préciser à cet égard, jusqu'à ce que l'on ait fait une étude spéciale de la chaleur de combustion du charbon même employé dans la fabrication de chacune des poudres, sur lesquelles ont porté les mesures thermiques et les analyses chimiques; ainsi que de la proportion réelle du sulfure de fer, et même du sulfure double de fer et de potassium, formé pendant la combustion au sein d'un vase de fer.

5. *Chaleur dégagée.* — Ces réserves faites, donnons les chiffres trouvés par les savants qui ont mesuré la chaleur dégagée par la combustion de la poudre en vases clos.

MM. Bunsen et Schischoff ont trouvé pour 1^{re} : 619^{cal},5; mais ce nombre, fort inférieur à ceux des autres opérateurs, paraît être entaché de quelque erreur.

MM. Roux et Sarrau ont trouvé, pour 1^{re} à volume constant, dans une bombe remplie d'air (dont l'oxygène a concouru à accroître la chaleur dégagée),

Poudre à canon.....	753 ^{cal}
Poudre de chasse fine.....	807
Poudre à fusil B.....	731
Poudre du commerce extérieur.....	691
Poudre de mine.....	570

M. de Tromeneuc a trouvé de 729^{cal} à 890^{cal}; soit

Poudre à canon.....	840 ^{cal}
Poudre anglaise.....	891
Poudre de mine.....	729

MM. Noble et Abel avaient donné d'abord (poudre sèche)

RLG.....	696 ^{cal} à 706 ^{cal}
FG.....	701 ^{cal} à 709 ^{cal}

en moyenne : 705^{cal}. Depuis ils ont reconnu que leurs chiffres étaient un peu trop faibles et ils ont fourni, après rectification, les nouvelles moyennes suivantes.

Quantités de chaleur dégagées par la combustion de 1^{re} de poudre supposée parfaitement sèche.

Poudre Pebble.....	721,4 ^{cal}
„ RLG, WA.....	725,7
„ FG, WA.....	738,3
„ Curtis et Harvey, n° 6.....	764,4 (733 à 784)
„ de mine.....	516,8
„ sphérique espagnole.....	767,3

Pour pouvoir comparer ces chiffres aux nombres calculés, il faut d'abord tenir compte de la cendre, de l'oxygène et de l'hydrogène

contenus dans le charbon, enfla du nitre échappé à la combustion. Le poids de ces diverses substances n'est bien connu que pour les expériences de MM. Noble et Abel. Il monte à 4 centièmes environ du poids de la poudre sèche (plus 1 centième d'humidité dans la poudre ordinaire).

La chaleur dégagée s'élève dès lors, pour 1^{re} de matière explosive réellement transformée, à 750^{cal} ; chiffre qui surpasse de 75^{cal},5, soit un neuvième, la valeur théorique 674^{cal},5.

Cet excès est dû évidemment aux causes signalées tout à l'heure et principalement à l'emploi du charbon, au lieu du carbone pur, et à la formation du sulfure de fer. Le calcul, fait d'après la chaleur de combustion du poids de carbone pur, tel qu'il est extrait du charbon, fournirait : 706^{cal}, valeur également trop faible. Mais le nombre 750^{cal} reste au-dessous de l'écart possible, qui s'élève jusqu'à 843^{cal}, d'après ce qui a été dit plus haut.

Pour les poudres étudiées par d'autres observateurs, la réaction effective étant inconnue, nous ne pouvons exécuter le travail thermique avec certitude. Les valeurs tirées de nos équations demeurent en général au-dessous des chiffres trouvés : ce qui est attribuable à des causes analogues, et principalement à l'excès de chaleur produit par la combustion du charbon de la poudre : cet excès doit varier d'ailleurs suivant la constitution de ce charbon lui-même, laquelle change notablement dans les divers États et pour les différentes espèces de poudre.

6. *Volume des gaz dégagés.* — Les incertitudes sont moindres, et par suite les écarts entre la théorie et la pratique plus restreints pour le volume des gaz.

Par exemple, le volume des gaz, obtenu par MM. Noble et Abel, a été en moyenne de 267^{lit}, avec des variations comprises entre 285^{lit} et 232^{lit}.

Voici, d'après ces auteurs, le tableau qui exprime les volumes des gaz permanents, produits par l'explosion de 1^{re} de poudre, supposée parfaitement sèche :

Poudre Pebble, WA .....	278,3
» RLG, WA.....	274,2
» FG, WA.....	263,1
» Curtis et Harvey, n° 6.....	241,0
» de mine.....	360,3
» sphérique espagnole.....	234,2

Gay-Lussac avait indiqué : 250^{cc} (1), sous faible pression ;  
 Bunsen et Schischoff (poudre de chasse) : 193^{cc} (sous faible  
 pression) ; Linek : 218^{cc} (poudre à canon) sous hautes pressions ;  
 Karolyi : 209^{cc} (poudre à canon) et 227^{cc} (poudre à fusil) ;  
 Vignotti : 231^{cc} à 244^{cc}, suivant la nature du charbon ;  
 Résultats dont les différences sont attribuables à la diversité des  
 pressions et des dosages.

La formule ci-dessus indique 300^{cc} ; chiffre qui se réduirait à 288^{cc},  
 en tenant compte des matières étrangères. Le changement d'une  
 petite dose d'acide carbonique en bicarbonate l'abaisserait encore  
 et le rapprocherait de la valeur trouvée par MM. Noble et Abel.

7. Le volume des gaz permanents varie à peu près en sens inverse  
 de la chaleur développée, conformément aux équations de la  
 page 294 (voir aussi p. 301), et comme le montre en fait le tableau  
 ci-dessous :

Nature de la poudre.	Quantité de chaleur dégagée par gramme de poudre.	Volume de gaz produit par gramme de poudre.
Pellet espagnole . . . . .	767,3 ^{cal}	234,2 ^{cal}
Curtis et Harvey, n° 6 . . .	764,4	241,0
FG, WA . . . . .	738,3	263,1
RLG, WA . . . . .	725,7	274,2
Pebble, WA . . . . .	721,4	278,1
Mine . . . . .	516,8	360,3

8. En général le produit caractéristique, QV, est à peu près  
 constant, comme je l'avais observé dès 1871, pour les diverses  
 poudres. Or ce produit mesure la force pour les matières explo-  
 sives dont la chaleur spécifique est la même ; ce qui est sensible-  
 ment le cas actuel (t. I, p. 66).

La température de la combustion de la poudre a été évaluée par  
 les auteurs, d'après des épreuves assez incertaines, à 2200°.

9. Les pressions développées pendant la combustion de la poudre,  
 à volume constant, ont été observées par MM. Noble et Abel, à l'aide  
 du crusher. Voici leurs nombres :

(1) Il donne ailleurs 119^{cc}, 5, par suite de quelque erreur de transcription.



Densité de chargement $\frac{1}{n}$ .	Poudre	
	Pebble et R.L.G.	FG.
0,1.....	231,3 ^k	231,5 ^k
0,2.....	513,4	513,4
0,3.....	839,4	839,4
0,4.....	1220,5	1219,0
0,5.....	1683,6	1667,8
0,6.....	2266,3	2208
0,7.....	3006,5	2883
0,8.....	3944,2	3734,1
0,9.....	5112	4786
1,0.....	6567	6066,5

Ces résultats peuvent être représentés, d'après les auteurs, par la formule empirique :  $\frac{2193}{n - 0,68}$ ;

Ou bien :  $\frac{2460}{n - 0,6}$ ;

Formules dans laquelle ils admettent que les produits non gazeux à la température de l'explosion occupent 0^{cc},68 ; ou plus simplement 0,6, le même volume étant calculé à la température ordinaire.

La formule théorique de la page 193 fournit des pressions voisines de celles-là pour les grandes densités de chargement (1,0 et 0,9) ; au-dessous, elle donne des résultats trop forts et qui s'élèvent au double des nombres trouvés pour la densité 0,1. Cet écart, va croissant à mesure que la pression diminue ; il pourrait tenir à l'accroissement de la dissociation.

§ 10. — Poudre de chasse.

1. La poudre de chasse se distingue des poudres de guerre, principalement par le surdosage en salpêtre et par le choix du charbon. Voici les dosages usités en France :

Salpêtre.....	78
Soufre.....	10
Charbon.....	12

2. La *vitesse d'inflammation* de la poudre de chasse est moindre, d'après Piobert, que celle de la poudre de guerre : celle-ci étant en raison de la grosseur des grains. Pour une poudre de chasse qui

contient 30 000 grains au gramme, la vitesse d'inflammation était de 0^m,30 par seconde; tandis que pour une poudre de guerre renfermant 259 grains au gramme, la vitesse s'est élevée à 1^m,52.

La *vitesse de combustion* est également ralentie par le surdosage en salpêtre. Elle s'est élevée de 8^{mm} à 9^{mm} par seconde, dans les expériences de Piobert; tandis que pour la poudre de guerre cet auteur a trouvé 10 à 13^{mm}.

3. Le charbon roux tend à donner à la poudre des propriétés brisantes, parce qu'il augmente la chaleur dégagée, en raison de la constitution spéciale de ce charbon (p. 28).

4. Le surdosage du salpêtre augmente également la chaleur; mais il diminue le volume des gaz, comme le montrent les chiffres de la page 285, comparés à ceux de la page 301.

5. Si l'on suppose la chaleur dégagée proportionnelle au poids du salpêtre, ce qui ne doit pas être fort éloigné de la vérité, la chaleur devra être plus forte d'un vingt-cinquième environ pour la poudre de chasse, que pour la poudre de guerre à poids égal. Or les données des expériences ne sont pas fort écartées de ce calcul. Par contre, les gaz permanents doivent diminuer; ce qui concorde aussi avec les résultats de MM. Noble et Abel. Il en résulte donc une certaine compensation. Par suite de ce fait, il y a peu de différence entre la force de la poudre de chasse et celle de la poudre de guerre.

#### § 11. — Poudres de mine.

1. Les poudres de mine offrent des dosages fort divers. On s'y propose surtout d'augmenter le volume des gaz; ce à quoi l'on arrive par la diminution du salpêtre, et l'accroissement du soufre et de carbone. On vise d'ailleurs à diminuer le coût de cette poudre.

Voici le dosage usité en France :

Salpêtre.....	62
Soufre.....	20
Charbon.....	18

En Italie :

Salpêtre.....	79
Soufre.....	18
Charbon.....	12

La poudre dite de commerce extérieur, en France, ou poudre de mine forte, renferme :

Salpêtre.....	72
Soufre.....	13
Charbon.....	15

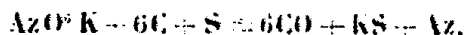
2. On avait distingué autrefois une poudre de mine dite lente :

Salpêtre.....	40
Soufre.....	30
Charbon.....	30

Mais la lenteur de la réaction tendait à diminuer les effets dans une trop forte mesure; cette poudre est aujourd'hui hors d'usage. Cependant une telle lenteur peut offrir certains avantages pour des usages spéciaux, tels que la fabrication des fusées volantes, composées de la manière suivante :

Pulvérisé (poussière de poudre)...	25,0
Salpêtre.....	44,5
Soufre.....	9,4
Charbon de bois.....	2,1

3. On admettait autrefois que la poudre de mine produit un volume de gaz beaucoup plus grand que celui de la poudre de guerre, parce qu'elle se détruirait conformément à l'équation suivante



Cette équation répondrait aux rapports :

Salpêtre.....	65,5
Soufre.....	10,0
Charbon.....	24,5

Mais l'observation a prouvé qu'elle doit être rejetée; au moins comme représentation fondamentale de la réaction.

Elle produirait d'ailleurs si peu de chaleur (746^{cal},5 par kilogramme, p. 300), que la réaction ne pourrait guère se propager.

4. En fait, la poudre avec excès de charbon déflagre avec vivacité, et elle donne lieu, de même que les autres poudres, à du sulfate et à du carbonate de potasse, avec un dégagement de chaleur qui n'est probablement pas fort éloigné de celui de la poudre de mine, pour le même poids de nitre consommé. Une partie du carbone

tend cependant à accroître la dose de l'oxyde de carbone; mais une portion considérable du charbon doit demeurer intacte.

5. Ainsi, dans ce cas, comme dans les précédents, la transformation brusque de la matière explosive engendre de préférence les produits qui dégagent le plus de chaleur : remarque capitale et sans laquelle il serait difficile de comprendre la production prépondérante du sulfate et du carbonate de potasse, laquelle a lieu dans tous les cas. La production du sulfure de potassium et de l'oxyde de carbone est due à la réaction secondaire du soufre et du charbon sur lesdits sels : elle joue un rôle essentiel dans l'étude de la poudre, parce qu'elle concourt à augmenter le volume des gaz.

6. Ceci étant établi, on peut admettre, en général, que la chaleur dégagée par une poudre quelconque est à peu près proportionnelle au poids du salpêtre qu'elle renferme. La chaleur dégagée par la poudre de mine devra donc être à celle de la poudre de guerre dans le rapport de 62 à 75; MM. Roux et Sarrau avaient obtenu en effet :  $570^{\text{cal}}$ , au lieu de  $751^{\text{cal}}$ .

7. Depuis, MM. Sarrau et Vieille ont trouvé pour la poudre de mine française, sous la densité de chargement 0,6, le volume des gaz égal à  $30,4^{\circ}$ . Ce volume l'emporte d'un dixième sur celui que développe la poudre de guerre.

Les pressions observées par eux ont été :

Densité de chargement.	Pression.
0,3 .....	$800^{\text{kg}}$
0,6 .....	2730

delà résulterait la pression :  $\frac{4740}{n}$ ; formule dans laquelle on ne tient pas compte du volume des matières solides.

8. Ces gaz contenaient 100 volumes :

CO ₂ .....	49,4
CO .....	20,5
H .....	3,0 à 1,4
C ₂ H ₂ .....	0,3 à 1,4 ⁽¹⁾
H ₂ .....	7,0 à 5,0
AzO .....	21,3

(1) La dose du formène croît avec la pression (voir p. 32 et 251).

La dose d'hydrogène sulfuré est ici bien plus considérable que pour la poudre ordinaire (4 centièmes).

L'oxyde de carbone forme un cinquième du volume des gaz, soit 61^{cc}; tandis qu'avec la poudre ordinaire il s'élève seulement à un huitième en moyenne, soit 33^{cc}. On voit par là que le volume des gaz délétères est à peu près double, avec la poudre de mine, du volume des mêmes gaz fournis par la poudre ordinaire.

MM. Noble et Abel ont trouvé également : 7,0 d'hydrogène sulfuré; mais volumes à peu près égaux d'oxyde de carbone (33,7) et d'acide carbonique (32,1) : ce qui est encore plus désavantageux. Ils ont obtenu avec la poudre de mine moins de chaleur, et plus de gaz qu'avec la poudre de guerre : ce qui fait compensation, au point de vue de la force.

9. En somme, la poudre de mine n'offre guère d'autre avantage que son bas prix, dû à la diminution du poids de nitre. Il serait certes préférable d'employer la poudre ordinaire sous un poids moindre : ce qui réaliserait la même économie. D'ailleurs l'usage chaque jour plus répandu de la dynamite tend à restreindre la consommation de la poudre de mine.

#### § 12. — Poudres à base d'azotate de soude.

1. L'azotate de soude se prête, aussi bien que l'azotate de potasse, à la fabrication des poudres; il a été employé en grand dans les travaux de l'isthme de Suez et il présente une économie notable. On l'a employé aussi dans les mines de Freyberg et de Wetzlar.

Malheureusement ce sel est fort hygrométrique et la conservation des poudres qu'il concourt à former exige des précautions spéciales.

2. Les théories thermiques augmentent l'intérêt qu'il peut y avoir à surmonter ces difficultés, en montrant que la poudre à base d'azotate de soude développe une pression plus grande que la poudre à base d'azotate de potasse, sous le même poids, et qu'elle peut effectuer un travail plus considérable.

3. Soit en effet, une composition équivalente à celle de la poudre, telle que :

Salpêtre .....	75
Soufre.....	10
Charbon .....	15

Elle répondrait en poids aux rapports suivants :

Azotate de soude.....	71,8
Soufre.....	11,3
Charbon.....	16,9

4. En supposant que les réactions chimiques fussent exactement les mêmes, la chaleur dégagée et le volume gazeux demeureraient aussi à peu près les mêmes, à équivalents égaux (t. I, p. 18). Mais à poids égaux, on aurait au contraire un huitième de plus de chaleur, soit pour  $1^{\text{kg}}$  :  $78^{\text{cat}}$  d'après le calcul (ou  $818^{\text{cat}}$  pour le carbone dérivé du charbon de bois); on aurait d'autre part un volume de gaz égal à  $338^{\text{lit}}$ .

La force résultante conserverait la même expression; mais elle serait accrue d'un huitième environ, pour une densité de chargement donnée.

Tels sont les résultats indiqués par la théorie. Mais jusqu'ici aucune expérience n'a été faite pour étudier les réactions véritables.

5. En général, les poudres à base de soude doivent développer des pressions plus fortes et une quantité de chaleur, c'est-à-dire de travail, plus grande que le même poids des poudres à base de potasse et à composition équivalente. En effet l'expérience prouve que la substitution du sodium au potassium, dans un sel défini, soit dissous, soit anhydre, donne lieu à un dégagement de chaleur presque constant, quelle que soit la nature du sel. Or, le métal alcalin existant sous la forme saline, aussi bien dans la poudre que dans les produits de la combustion, son influence est éliminée lors de l'évaluation de la chaleur dégagée par la combustion; elle est éliminée, dis-je, lorsque l'on évalue la chaleur pour des poids équivalents des sels de soude et des sels de potasse.

À poids égaux, au contraire, on obtiendra beaucoup plus de chaleur avec les sels de soude; de même qu'on obtiendra un volume gazeux plus considérable, attendu que l'équivalent du sodium est plus faible que celui du potassium.

6. On peut rapprocher de cette poudre divers explosifs proposés dans l'industrie, tels que : poudre Davey, pyronôme ⁽¹⁾, poudre Espir.

---

(¹) Sous ce dernier nom on a désigné des mélanges variables, renfermant comme éléments comburants l'azotate alcalin et le chlorate de potasse. Cette confusion doit être évitée: les poudres à base de chlorate étant éminemment dangereuses.

Soit, par exemple

Azotate de soude.....	63
Soufre.....	16
Sciure de bois.....	23

C'est une matière lente employée dans les carrières, surtout pour produire des dislocations. Elle n'est explosive ni par l'échauffement ni par les chocs ordinaires, ou la friction. Elle contient 3 à 4 centièmes d'humidité, quantité qui peut aller jusqu'à 30 centièmes par le séjour dans un lieu humide, mais sans que la poudre tombe en déliquescence.

Les tensions en vase clos ont été trouvées les suivantes :

Densités de chargement ....	0,4	1613 ^{ks}
» .....	0,5	2401

valeurs peu différentes de celle de la poudre de mine ordinaire : ce qui confirme les déductions précédentes.

7. On a mêlé parfois les poudres à l'azotate de soude, avec du sulfate de soude sec, ou avec du sulfate de magnésie desséché, pour s'opposer à l'absorption de l'humidité. Mais le remède est transitoire et peu efficace.

On a aussi associé les azotates de potasse et de soude et même de baryte dans un même explosif.

8. Citons encore le mélange de Violette :

Azotate de soude.....	62,5
Acétate de soude .....	37,5

Ce mélange répond à une combustion totale



Les deux sels peuvent être fondus ensemble; ce qui donne un mélange très intime. Mais, si l'on élève la température un peu au-dessus du point de fusion, le mélange détone vers 350°. Il est hygrométrique.

9. Enfin on a remplacé le soufre et le charbon par un composé qui les renferme tous deux, tel que l'éthylsulfocarbonate de potasse ou xanthate (poudres de xanthine) :

Salpêtre .....	100
Xanthate.....	40
Charbon de bois.....	6

## § 13. — Poudres à base d'azotate de baryte.

1. L'azotate de baryte a été introduit dans la composition des poudres complexes, dans des vues spéciales. L'équivalent de ce sel (130,5) étant supérieur de près d'un tiers à celui de l'azotate de potasse, il en faudra employer davantage. Par exemple le rapport suivant :

Azotate de baryte .....	80
Soufre .....	8
Charbon .....	13

équivaldra à la poudre de guerre.

2. A équivalents égaux, toujours en supposant les mêmes réactions chimiques on aurait, à peu près la même quantité de chaleur et le même volume gazeux. Mais il faut prendre un poids de poudre supérieur d'un peu plus d'un cinquième. Par suite, à poids égaux, la chaleur serait diminuée d'un cinquième environ, ainsi que le volume des gaz et la force sous une densité de chargement donnée.

3. On a proposé, par exemple, les mélanges suivants :

		{ Azotate de baryte . . . . .	77
Lithofacteur ou saxifragine . . . . .	1863	{ Charbon de bois . . . . .	21
		{ Azotate de potasse . . . . .	2

De même les poudres Schultze, mélange de bois pyroxylé avec les azotates de potasse et de baryte (p. 247).

4. L'azotate de baryte est aussi employé en pyrotechnie, pour produire des feux verts.

5. L'azotate de strontiane équivalent (165,7) diffère peu de l'azotate de potasse ; il n'est guère employé qu'en pyrotechnie, pour produire des feux rouges.

6. L'azotate de plomb équivalent (165,5) est susceptible de fournir à équivalents égaux un cinquième d'oxygène de plus que les autres azotates ; mais les réactions qu'il développe sont par là même toutes différentes, attendu que le plomb se réduit à l'état métallique, au lieu de subsister sous forme de carbonate, comme il arrive avec les azotates alcalins. D'ailleurs le prix élevé de cette substance et le chiffre considérable de son équivalent n'en permettent guère l'emploi, si ce n'est pour des usages très spéciaux, par exemple en l'associant au phosphore rouge.



## CHAPITRE XI.

### POUDRES A BASE DE CHLORATES.

#### § 1. — Notions générales.

1. Berthollet, après avoir découvert le chlorate de potasse et reconnu les propriétés oxydantes si caractérisées de ce sel, pensa à l'utiliser dans la fabrication des poudres de guerre. Il entreprit divers essais dans cette direction ; mais il ne tarda pas à les suspendre, à la suite d'une explosion survenue pendant la fabrication faite à la poudrerie d'Essomes, explosion dans laquelle plusieurs personnes furent tuées autour de lui.

Depuis la même tentative a été reprise à diverses époques, avec certaines variantes dans la composition.

Mais toujours des explosions suivies de mort d'hommes, telles par exemple que les explosions survenues pendant le siège de Paris en 1870 et à l'école de Pyrotechnie en 1877, n'ont pas tardé à se produire au cours de la fabrication.

Il est ainsi démontré que le chlorate de potasse est une substance éminemment dangereuse ; ce qui s'explique parce que son mélange avec les corps combustibles est sensible au moindre choc ou friction. La catastrophe récente de la rue Béranger (*voir t. I, p. 82*), produite par une accumulation d'amorces pour jouets d'enfants renfermant du chlorate de potasse, est venue confirmer ces idées.

En général les poudres au chlorate sont plus faciles à enflammer et brûlent avec plus de vivacité que la poudre noire. Elles détonent comme celle-ci, au contact d'un corps en ignition. Elles ne sont guère utilisées aujourd'hui que comme amorces dans les feux d'artifices, ou bien pour produire des effets brisants dans les torpilles, par exemple. On a même proposé une poudre de ce genre en Amérique, comme agent moteur des marteaux pilons, ou des moutons à battre les pieux : on place alors la cartouche entre la tête du pieu et le mouton, l'explosion enfonce l'un et fait remonter l'autre.

Leur force est supérieure à celle des poudres à base d'azotates; mais moindre que celle de la dynamite ou de la poudre-coton.

2. Signalons d'abord les propriétés générales des compositions chloratées.

Le chlorate de potasse, qui en est l'ingrédient essentiel, est un sel fusible à 337° et qui se décompose régulièrement à 352°. Cependant il peut devenir explosif, par lui-même, sous l'influence d'un brusque échauffement, ou d'un choc très violent (p. 178.)

Nous avons vu qu'il fournit 39,1 centièmes d'oxygène et 60,9 de chlorure de potassium



en dégageant, à la température ordinaire : 11^{cal} pour chaque équivalent d'oxygène (8^r) fixé; soit 1^{cal},4 par gramme d'oxygène; ou bien encore 0^{cal}, 54 par gramme de chlorate de potasse.

Ces quantités de chaleur devront donc être ajoutées, en général, à celles que produirait l'oxygène libre, en développant une même réaction aux dépens d'un corps combustible (*voir* t. I, p. 204).

Mais la présence du chlorure de potassium, qui joue le rôle d'un lest inutile, tend à atténuer cet avantage.

3. L'extrême facilité avec laquelle détonent les poudres au chlorate de potasse, sous l'influence du moindre choc, est une conséquence de la grande quantité de chaleur dégagée par la combustion des parcelles enflammées tout d'abord et de leur faible chaleur spécifique : cette chaleur élève la température des parties voisines davantage avec la poudre au chlorate qu'avec la poudre au nitrate, et elle propage ainsi plus aisément la réaction dans toute la masse. L'influence, dis-je, en est d'autant plus marquée que la chaleur spécifique des composants est moindre (¹), et que la réaction commence avec le chlorate, d'après les faits connus, à une température plus basse qu'avec l'azotate de potasse.

Tout concourt donc à rendre plus facile l'inflammation de la poudre à base de chlorate de potasse.

Aussi les matières dont elles sont formées ne doivent-elles pas être pulvérisées ou broyées ensemble, mais pulvérisées séparément et mélangées au tamis.

---

(¹) En effet, ces deux poudres ne diffèrent que par la substitution du chlorate, dont la chaleur spécifique est 0,209; à l'azotate, dont la chaleur spécifique est 0,239.

La dessiccation à l'étuve de ces poudres est dangereuse.

La présence du camphre en poudre, si efficace avec la poudre coton, n'atténue pas la sensibilité des poudres au chlorate.

4. Non seulement la poudre au chlorate est plus énergique et plus inflammable; mais ses effets sont plus rapides : c'est une poudre Brisante.

La théorie peut encore rendre compte de cette propriété. En effet, les composés produits par la combustion de la poudre au chlorate sont tous des composés binaires, les plus simples de tous et les plus stables, tels que le chlorure de potassium, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux. De tels composés doivent éprouver les phénomènes de dissociation à une température plus haute et d'une manière moins marquée que les combinaisons plus complexes et plus avancées, telles que le sulfate de potasse et le carbonate de potasse; ou bien encore l'acide carbonique, combinaisons produites par la poudre au nitrate. C'est pourquoi les pressions développées dans les premiers moments seront plus voisines des pressions théoriques avec la poudre au chlorate qu'avec la poudre au nitrate, et la variation des pressions produites durant la détente des gaz sera plus brusque, étant moins ralentie par le jeu des combinaisons successivement reproduites pendant la durée du refroidissement.

5. Les explications qui viennent d'être données ne s'appliquent pas seulement aux poudres dans lesquelles le chlorate de potasse est mélangé avec le charbon et le soufre, comparées avec les poudres analogues à base de nitre; elles comprennent aussi toute poudre formée par l'association des mêmes sels avec d'autres substances. On peut montrer qu'il en est ainsi, sans entrer dans des calculs spéciaux pour lesquels les valeurs précises feraient d'ailleurs le plus souvent défaut.

En effet, nos comparaisons reposent sur les données suivantes, lesquelles présentent un caractère de généralité :

1° Les deux sels employés à poids égaux fournissent aux corps qu'ils oxydent sensiblement la même quantité d'oxygène.

122^{gr}, 6 de chlorate fournissent 6^{gr}, soit 48^{gr} d'oxygène : c'est-à-dire 8^{gr} d'oxygène pour 20^{gr}, 4 de chlorate;

Tandis que 101^{gr} d'azotate de potasse fournissent 5^{gr} seulement, soit 40^{gr} d'oxygène disponible; c'est-à-dire 8^{gr} d'oxygène pour 20^{gr}, 2 de sel. Il suit de là que les deux sels doivent être employés à poids égaux, dans la plupart des cas.

Or un même poids d'oxygène, 8^{gr}, fourni par le chlorate de potasse

dégage  $+11^{\text{cal}}$  de plus que l'oxygène libre : s'il est fourni par l'azotate, il produit au contraire  $+8^{\text{cal}},3$  de moins ⁽¹⁾ : ce qui fait  $19^{\text{cal}},3$  de différence, soit  $0^{\text{cal}},95$  par gramme de sel employé.

La formation des mêmes composés dégagera donc plus de chaleur avec le chlorate qu'avec l'azotate, et l'excès subsistera, même en tenant compte de l'union des acides du soufre et du carbone avec la potasse de l'azotate.

Cette quantité de chaleur plus grande donnera lieu à une température plus haute, attendu que la chaleur spécifique moyenne des produits est moindre avec le chlorate qu'avec l'azotate. En effet, la chaleur spécifique moyenne des produits, à volume constant, peut se calculer théoriquement en multipliant le nombre d'atomes par 2,4 et en divisant le produit par le poids correspondant. Or le poids du corps combustible, étant le même, exigera les mêmes poids respectifs d'azotate et de chlorate, d'après ce qui vient d'être dit ; mais ce dernier correspondra à un moindre nombre d'atomes, puisque l'équivalent du chlore est plus grand que celui de l'azote.

2° Le volume des gaz permanents est plus grand, ou tout au plus égal, avec le chlorate de potasse qu'avec l'azotate, parce que le potassium du premier sel demeure sous forme de chlorure, tout l'oxygène se portant sur le soufre et le carbone pour produire des gaz. Tandis que le potassium de l'azotate retient une partie de l'oxygène, en même temps qu'il amène une portion du soufre et du carbone à l'état de composés salins et fixes : la formation des sels compense, et au delà, le volume de l'azote mis en liberté.

3° Dans le cas où l'on brûle seulement du carbone, ou un composé hydrocarboné, la compensation des volumes gazeux se fait exactement, parce que chaque volume d'azote dégagé de l'azotate remplace un volume égal d'acide carbonique fixé sur la potasse que fournit ledit azotate. Néanmoins la pression sera accrue, même dans ce cas, avec le chlorate, parce que la température est plus élevée.

4° Les composés formés avec le chlorate étant plus simples en général qu'avec l'azotate, la dissociation doit être moins marquée, et, par suite, le jeu des pressions sera à la fois plus étendu, parce que la pression initiale est plus forte, et plus brusque, parce que l'état de combinaison des éléments varie entre des limites plus resserrées. De là des effets brisants, plutôt que des effets de dislocation ou de projection.

---

(1) En supposant qu'il agisse sur un corps carboné dont le carbone est changé en carbonate de potasse.

6. Le chlorate de potasse possède une autre propriété, qui a été parfois utilisée. Son mélange avec les substances organiques, ou bien avec le soufre ou avec d'autres corps combustibles, prend feu sous l'influence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré : ce qui est dû à la formation de l'acide chlorique, qui se décompose aussitôt en acide hypochlorique, composé extrêmement détonant et comburant très puissant.

Cette propriété a été utilisée pour déterminer l'inflammation par le choc des torpilles et des projectiles creux, chargés avec une poudre au chlorate de potasse. Il suffit d'y placer un tube, ou des billes de verre, remplis d'acide sulfurique concentré.

On peut même employer cet artifice pour enflammer des amorces au chlorate, destinées à faire détoner la dynamite ou le coton-poudre.

Mais tous ces arrangements sont fort périlleux pour ceux qui les mettent en œuvre et ils ne sont pas passés dans la pratique.

7. Disons encore quelques mots du *perchlorate de potasse*, qui est le plus souvent regardé comme équivalent au chlorate, mais par simple généralisation théorique : car c'est un sel cher, difficile à préparer pur, et il n'a guère été l'objet d'expériences réelles comme agent explosif.

A poids égal, il fournit un peu plus d'oxygène que le chlorate, un sixième environ de plus : soit 46,2 centièmes, au lieu de 39,1.



Mais ce dégagement d'oxygène absorbe de la chaleur :  $-7^{\text{cal}},5$  par équivalent de sel, ou  $-0^{\text{cal}},9$  par équivalent d'oxygène, au lieu d'en dégager.

Le perchlorate agit donc à ce point de vue presque comme l'oxygène libre, avec l'inconvénient d'un lest inutile de moitié.

Le perchlorate pur n'est pas explosif par le choc ou l'échauffement, comme le chlorate. En outre, ses mélanges avec les matières organiques sont bien moins sensibles au choc, à la friction, à l'action des acides, etc. Ils s'enflamment plus difficilement et brûlent plus lentement.

## § 2. — Poudres chloratées proprement dites.

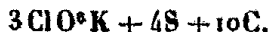
1. La poudre au chlorate de potasse a été fabriquée autrefois dans les proportions suivantes :

Chlorate.....	75,0
Soufre.....	12,5
Charbon.....	12,5

II.

21

Cette poudre est éminemment brisante et facile à enflammer; sa préparation a donné lieu à de terribles accidents; mais la réaction véritable qu'elle développe n'est pas bien connue. Les rapports précédents répondent aux poids suivants :



en supposant le poids du carbone pur égal à celui du charbon, ce qui n'est pas exact d'ailleurs (voir p. 281).

On avait supposé d'abord que la réaction consiste dans la transformation de ce système dans les corps suivants :

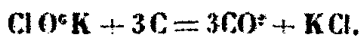


La présence de l'acide sulfureux n'est pas douteuse, en effet; mais il se produit aussi de l'acide carbonique, dont l'équation ne rend pas compte.

La même incertitude règne sur les mélanges sans nombre formés de chlorate de potasse pur, ou mêlé d'azotate, ces corps étant associés à des substances combustibles, telles que le charbon, le sucre, le cyanoferrure, le tan, la sciure de bois, la gomme-gutte, la benzine, le soufre, le sulfure de carbone, le sulfure d'antimoine et les sulfures métalliques, le phosphore et les phosphures, etc., etc.; mélanges proposés ou brevetés dans ces dernières années, tantôt comme explosifs, tantôt comme amorces.

Nous donnerons seulement les calculs théoriques pour les mélanges à combustion totale, formés par l'association du chlorate de potasse avec le carbone, avec le soufre, avec le sucre et avec le prussiate jaune, à titre de comparaison entre eux et avec les mélanges analogues formés par l'azotate de potasse.

2. Soit d'abord le chlorate mêlé de carbone supposé pur :



Le poids équivalent est 146^{gr},6 et il se forme 66^{gr} d'acide carbonique et 74,6 de chlorure de potassium; ce qui fait, pour 1^{kg} : 872^{gr} chlorate, 128^{gr} carbone, avec production de 469^{gr} acide carbonique.

La chaleur dégagée s'élève à +152^{cal}, à pression constante; +153,5 à volume constant;

Soit, pour 1^{kg} : 1010^{cal} à pression constante; 1092 à volume constant.

Le volume réduit des gaz : 33^{lit}, 5; soit, pour 1^{kg} : 238^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{238^{\text{lit}}}{n - 0,27}$ ; sous les réserves ordinaires.

La pression théorique :  $\frac{5950^{\text{atm}}}{n - 0,27}$ .

3. Soit encore le chloraté mélé de soufre,



Ce mélange s'enflamme dès 150°.

Le poids équivalent est 170^{gr},6 et il se forme 96^{gr} d'acide sulfureux et 74^{gr},6 de chlorure de potassium. Ce qui fait, pour 1^{kg} : 719^{gr} chlorate; 281^{gr} soufre, avec production de 563^{gr} acide sulfureux.

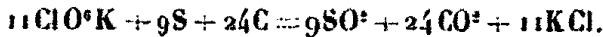
La chaleur dégagée s'élève à 124^{Cal},8 à pression constante; 126,3 à volume constant; soit, pour 1^{kg} : 731^{Cal} à pression constante; 740^{Cal} à volume constant.

Le volume réduit des gaz : 33^{lit},5; soit, pour 1^{kg} : 196^{lit},4.

La pression permanente :  $\frac{196^{\text{atm}},4}{n - 0,22}$ ; sous les réserves ordinaires.

La pression théorique :  $\frac{4120^{\text{atm}}}{n - 0,22}$ .

4. Le chlorate mélé de soufre et de carbone, à poids égaux (combustion totale)



Le poids équivalent est 1637^{gr} et il se forme 288^{gr} d'acide sulfureux et 528^{gr} d'acide carbonique et 821^{gr} de chlorure de potassium; ce qui fait, pour 1^{kg} : 824^{gr} chlorate; 88^{gr} soufre; 88^{gr} charbon; avec production de 176^{gr} acide sulfureux, et de 322^{gr} acide carbonique.

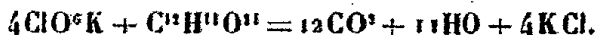
La chaleur dégagée s'élève à 1560^{Cal} à pression constante; 1576 à volume constant; soit, pour 1^{kg} : 953 à pression constante; 963 à volume constant.

Le volume des gaz : 368^{lit}; soit, pour 1^{kg} : 225^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{225^{\text{atm}}}{n - 0,25}$ ; sous les réserves ordinaires.

La pression théorique :  $\frac{5170^{\text{atm}}}{n - 0,25}$ .

Le chlorate mélé de sucre de canne



Le poids équivalent est 661^{gr}; il se forme 264^{gr} d'acide carbonique; 99^{gr} d'eau et 298^{gr} de chlorure; ce qui fait, pour 1^{kg} : 742^{gr} chlorate; 258^{gr} sucre, avec production de 400^{gr} acide carbonique; 150^{gr} eau.

La chaleur dégagée : + 766^{cal} eau liquide (1) à volume constant; + 726^{cal} eau gazeuse.

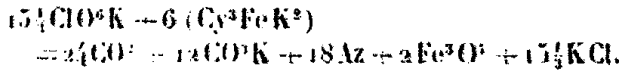
Soit, pour 1^{kg} : 1159^{cal}, eau liquide; 1098^{cal}, eau gazeuse.

Le volume des gaz : 134^{lit} eau liquide; 257^{lit} eau gazeuse.

La pression permanente :  $\frac{134^{lit}}{n - 0,23}$ ; sous les réserves ordinaires.

La pression théorique :  $\frac{5400^{atm}}{n - 0,23}$ .

6. Le chlorate mêlé de cyanoferrure de potassium (prussiate jaune) supposé sec



Cela fait en poids : 1880^{gr} de chlorate et 1105^{gr} de prussiate, en tout 2985^{gr}; soit, pour 1^{kg} : 630^{gr} de chlorate et 370^{gr} de prussiate.

Il se forme : 528^{gr} d'acide carbonique; 828^{gr} de carbonate; 252^{gr} d'azote; et 232^{gr} d'oxyde magnétique.

La chaleur dégagée s'élève à 2700^{cal}, à pression constante; 2711, à volume constant;

Soit, pour 1^{kg} : 904^{cal}, à pression constante; 908^{cal}, à volume constant.

Le volume des gaz : 468^{lit}; soit, pour 1^{kg} : 157^{lit}.

La pression permanente :  $\frac{157^{atm}}{n - 0,34}$ ; sous les réserves ordinaires.

La pression théorique :  $\frac{31200^{atm}}{n - 0,34}$ .

7. Comparons d'abord entre eux les résultats obtenus par la combustion totale de divers corps au moyen du chlorate de potasse.

	Poids du chlorate.	Chaleur dégagée par 1 ^{kg} du mélange. cal	Volume gazeux. lit	Pression théorique.
Chlorate et carbone..	872	1092	238	5950 : n - 0,27
Chlorate et soufre...	719	740	196	4120 : n - 0,22
Chlorate avec soufre et carbone.....	834	963	225	5170 : n - 0,25
Chlorate et sucr.....	742	726	257 (2)	5400 : n - 0,23
Chlorate et prussiate.	630	931	157	3120 : n - 0,3

(1) En négligeant l'action dissolvante de l'eau sur le chlorure.

(2) Eau gazeuse.



On voit par là que le mélange de chlorate et de charbon est le plus avantageux à poids égaux; mais que le mélange de chlorate et de sucre développe une pression voisine, avec un poids relatif de chlorate moindre d'un septième. Le mélange de chlorate et de prussiate est peu avantageux, le fer jouant le rôle de lest peu utile, c'est-à-dire qui dégage relativement peu de chaleur.

8. Examinons maintenant les résultats obtenus avec le chlorate, et les données analogues, relatives aux mélanges formés par le salpêtre sous un même poids des mélanges, tel que 1^{er}: toujours en envisageant la combustion totale.

	Chaleur.	Volume du gaz.	Pression théorique.
	^{cal}	^{lit}	
{ Chlorate et soufre....	740	196	4120 : n — 0,27
{ Azotate et soufre.....	658	168	2550 : n — 0,25
{ Chlorate et carbone ..	1092	232	5950 : n — 0,22
{ Azotate et carbone ...	786	245	3430 : n — 0,27
{ Chlorate, soufre et car- bone.....	963	225	5400 : n — 0,25
{ Azotate, soufre et car- bone.....	801	111	2060 : n — 0,12

On voit qu'en général les valeurs relatives aux poudres à base de chlorates sont notablement plus fortes que les valeurs relatives aux poudres correspondantes à base d'azotates.

Les pressions exercées par les premières sont plus grandes, pour cette double raison que les quantités de chaleur développées sont plus considérables et les volumes gazeux égaux, ou plus considérables. Ainsi ces poudres doivent produire à la fois des effets de dislocation et des effets de projection, supérieurs à ceux des poudres à base d'azotates.

Ces conclusions s'accordent parfaitement avec les faits connus et elles paraissent devoir être étendues aux poudres à combustion incomplète.

Mais, par contre, tous les nombres donnés sont fort inférieurs comme chaleur, aussi bien que comme volume gazeux, à ceux de la poudre-coton et de la dynamite (p. 200 et 235). L'écart ne saurait être comblé, même pour les volumes gazeux plus notables qui résultent d'une combustion incomplète.

Les poudres au chlorate n'offrent donc pas à ce point de vue sur les nouvelles matières explosives une prépondérance qui puisse compenser les dangers exceptionnels de leur fabrication et de leur manipulation. Ce n'est que comme amorces que leur facile inflammation peut offrir certains avantages.

## CHAPITRE XII.

### CONCLUSIONS.

#### § 1. — Objet du Chapitre.

Nous sommes parvenus au terme de notre tâche; nous avons présenté une théorie générale des matières explosives, fondée sur la connaissance de leur métamorphose chimique et de la chaleur de formation des composés qui y concourent, c'est-à-dire entièrement déduite de la Thermo-chimie. Nous allons résumer les résultats fondamentaux de cette étude, tant au point de vue des notions d'ensemble que de la définition particulière des corps explosifs.

Cela fait, et pour mieux marquer le caractère et la portée de la nouvelle théorie, nous rappellerons les origines de la découverte des matières explosives, matières que l'antiquité n'avait jamais soupçonnées et dont l'emploi a joué un si grand rôle dans l'histoire de la civilisation; et nous dirons comment la lente évolution des notions pratiques, perfectionnées peu à peu par l'observation seule pendant cinq cents ans, a fait place, depuis moins d'un demi-siècle, à un progrès soudain.

L'industrie, dans cet ordre comme dans beaucoup d'autres, a pris un essor inattendu, par suite des inventions théoriques de la Chimie organique: inventions qui ont permis de fabriquer à volonté une multitude de substances explosives inconnues jusque-là, et dont les propriétés varient à l'infini.

Cependant l'empirisme demeurerait à peu près le seul guide dans la prévision exacte des propriétés de chacune de ces substances, lorsque la Thermo-chimie est venue, il y a treize ans à peine, établir les principes généraux qui définissent les matières explosives nouvelles, d'après leur formule et leur chaleur de formation. Elle marque ainsi à la pratique les horizons que celle-ci peut espérer atteindre et elle lui fournit cette lumière des règles rationnelles, seules capables de lui permettre de prendre tout son développement.

C'est cette transformation de l'étude empirique des matières explosives en une science proprement dite, fondée, je le répète, sur la Thermochimie, que je poursuis depuis 1870 et dont le présent Ouvrage est, dans l'état présent de nos connaissances, l'expression la plus avancée.

## § 2. — Résumé de l'Ouvrage.

### PREMIÈRE SECTION. — Livre premier.

1. Le développement subit d'une force expansive considérable caractérise les matières explosives : par là, elles effectuent des travaux mécaniques énormes, travaux que l'industrie ne saurait accomplir autrement, si ce n'est à l'aide d'engins compliqués, volumineux, exigeant une main-d'œuvre et une dépense considérables. Par là aussi, le ressort des anciennes machines de guerre, fondées sur l'emploi du levier et des cordes tendues à bras d'homme, a été remplacé avec un avantage incomparable. En effet, ces machines se sont simplifiées et réduites aux seuls récipients, destinés à loger la charge à côté des projectiles, en même temps que la portée et la puissance des nouvelles armes s'étendaient au delà de tous les rêves d'autrefois.

De tels effets mécaniques sont produits par l'acte de l'explosion et par la force vive des molécules gazeuses, et cette force vive même résulte des réactions chimiques; celles-ci déterminant, en effet, le volume des gaz, la quantité de chaleur et, par suite, la force explosive.

2. Deux ordres d'effets doivent être distingués ici : les uns, dus à la pression, les autres, au travail développé. Ainsi, la rupture des projectiles creux et la dislocation des roches résultent surtout de la pression; tandis que le déblaiement des matériaux, dans les mines, et la projection des projectiles, dans les armes, représentent surtout le travail dû à la détente. Or la pression dépend à la fois de la nature des gaz formés, de leur volume et de leur température. Le travail, au contraire, dépend surtout de la chaleur dégagée, laquelle mesure l'énergie potentielle de la matière explosive.

Le temps nécessaire à l'accomplissement et à la propagation des réactions chimiques joue un rôle essentiel dans les applications, comme l'indiquent déjà les mots de *poudres brisantes*, *poudres rapides* et *poudres lentes*. Ces caractères variés ne dépendent pas seulement de la structure des poudres et de la nature des réactions; mais on peut observer avec une même matière explosive, prise sous une forme identique, des durées extrêmement inégales dans

la combustion, et, par suite, dans ses effets. C'est ce que montre, par exemple, la dynamite. De telles diversités sont observables avec une matière identique par sa composition chimique et par sa structure physique; elles résultent de l'établissement de deux régimes très différents : le régime de la combustion ordinaire, lentement communiquée, et le régime de la détonation, c'est-à-dire le régime de l'onde explosive, laquelle se propage avec une vitesse foudroyante.

Ces notions sur la vitesse de propagation des phénomènes, jointes à la connaissance de la chaleur dégagée et du volume des gaz, caractérisent la comparaison que l'on peut établir entre l'ancienne poudre noire et les nouvelles substances que la pratique met aujourd'hui en œuvre, telles que la dynamite et le fulmicoton.

Il suit de là que, pour définir la force d'une matière explosive, on doit connaître les données suivantes : d'une part, la nature de la réaction chimique, laquelle détermine la chaleur développée et le volume des gaz; d'autre part, la vitesse de la réaction.

Entrons dans quelques détails.

3. La réaction chimique se caractérise par la composition initiale de la matière explosive et par la composition des produits de l'explosion. Ceux-ci d'ailleurs sont définis *a priori* dans le cas d'une combustion totale; c'est-à-dire dans celui où la matière renferme une dose d'oxygène suffisante : ce qui est le cas de la nitroglycérine et de la nitromannite, composés dont le carbone et l'hydrogène sont entièrement transformables en eau et acide carbonique.

Si l'oxygène fait au contraire défaut, les produits varient avec les conditions et il se produit souvent plusieurs réactions simultanées; comme il arrive avec l'azotate d'ammoniaque, avec le coton-poudre, et aussi avec la poudre de guerre. Celle-ci, par exemple, ne produit pas seulement de l'acide carbonique, du sulfate de potasse et du carbonate de potasse, résultats d'une combustion complète; mais aussi de l'oxyde de carbone et du sulfure de potassium, dus à une réaction imparfaite.

Dans un cas comme dans l'autre, il convient de tenir compte de ce fait, que les produits développés au moment de l'explosion et à la haute température de celle-ci ne sont pas nécessairement les mêmes que les produits observés après le refroidissement. Une partie de l'eau, par exemple, pourra se trouver décomposée en oxygène et hydrogène, une partie de l'acide carbonique en oxygène et oxyde de carbone. Tels sont les effets de la dissociation : elle tend à dimi-

nuer la pression du système au moment de l'explosion, à cause de la moindre chaleur développée. Mais la chaleur se régénère pendant le refroidissement même; ce qui modère la détente et ramène le travail total à la même valeur que s'il n'y avait pas eu dissociation.

4. La chaleur dégagée se calcule d'après la connaissance des produits de la réaction, soit à pression constante, soit à volume constant; elle se calcule, dis-je, si la réaction n'est accompagnée d'aucun travail mécanique. Sinon, il y a transformation d'une partie de cette chaleur en travail. Or, c'est précisément cette transformation que l'on se propose de réaliser dans l'emploi des matières explosives. Elle n'a jamais lieu que pour une fraction, comme il arrive d'ailleurs en Mécanique, lors de toutes les transformations de ce genre. La fraction utilisable en principe s'élève à près de moitié pour la poudre ordinaire : en pratique, on n'est même arrivé qu'au tiers. Ce nombre définit les rendements maxima qui ont été observés pour cette substance, continuellement employée dans l'artillerie.

5. Le volume des gaz résulte également de la réaction chimique; il se déduit aisément de l'équation qui exprime cette réaction. On l'évalue, soit à la température de  $0^{\circ}$  et sous la pression normale, soit pour toute température et pression.

Observons que, dans le calcul, il convient de joindre aux gaz permanents le volume des corps, tels que l'eau ou le mercure, susceptibles d'acquies l'état gazeux à la température de l'explosion. L'eau ne joue guère de rôle, à la vérité, dans le cas de la poudre de guerre, qui en renferme à peine un centième de son poids; mais elle est, au contraire, fort importante avec la poudre-coton, la nitroglycérine et la plupart des matières organiques explosives.

6. Ayant ainsi défini le volume des gaz, on en conclut la pression qu'ils devaient exercer, à la température développée par l'explosion, sous un volume constant, et même sous un volume quelconque. Ce calcul repose sur les lois ordinaires des gaz, lois dont l'extension à de pareilles conditions réclame les plus grandes réserves. Ainsi est-il préférable, pour les applications, de mesurer directement la pression des gaz, d'après certains de leurs effets mécaniques et spécialement d'après l'écrasement de petits cylindres de cuivre ou de plomb, appelés *crushers*.

Les résultats doivent être rapportés au poids de matière contenu dans l'unité de volume. Or l'expérience montre que la pression

de l'unité de poids sous l'unité de volume tend vers une valeur constante : c'est ce que nous appelons la *pression spécifique*, laquelle peut être prise comme une certaine mesure de la force.

Ici s'observe une circonstance remarquable : les pressions trouvées par expérience sont voisines des chiffres calculés d'après les lois ordinaires des gaz, pour les composés explosifs solides ou liquides; du moins pour ceux qui se transforment en donnant lieu à des produits non dissociables, tels que le sulfure d'azote et le fulminate de mercure.

Au contraire, pour les mélanges gazeux explosifs, systèmes dont la densité sous l'unité de volume est faible, on trouve un écart considérable, qui va du simple au double et même au delà: écart attribuable soit à la dissociation, soit à l'incertitude sur les lois réelles des gaz qui répondraient à ces conditions extrêmes.

L'effort maximum d'une matière explosive répond évidemment au cas où elle détone dans son propre volume. En raison de cette circonstance, l'effet sera d'autant plus grand que la matière possédera une plus grande densité. Telle est la circonstance qui, jointe à la brusquerie de la décomposition chimique, paraît donner au fulminate de mercure la prépondérance sur tous les autres corps employés comme amorces : la densité du fulminate est en effet presque cinq fois aussi grande que celle de la poudre ordinaire et triple de celle de la nitroglycérine. Cette circonstance permet au fulminate d'exercer un effort qui paraît atteindre 27000^{kg} par centimètre carré : valeur presque triple de l'effort exercé par les autres substances connues.

Voilà l'ensemble des conséquences que l'on peut déduire de la seule connaissance de la réaction chimique. Mais, pour définir complètement une matière explosive, il convient de connaître encore, comme nous l'avons dit plus haut, la durée de sa transformation.

7. C'est là une nouvelle donnée du problème, donnée des plus importantes : car elle détermine les effets utiles des matières explosives dans leurs diverses applications, telles que la vitesse communiquée aux projectiles dans les armes, la division et la projection des fragments des obus, enfin les résultats variés qui se développent dans les mines, aux dépens soit des roches que l'on veut disloquer ou abattre, soit des obstacles que l'on se propose de broyer ou de renverser. Nous avons consacré à l'étude théorique de la durée des transformations des corps explosifs de longs développements et de nombreuses expériences.

8. L'origine des réactions explosives, c'est-à-dire le travail préliminaire qui en détermine le commencement, semble devoir être rapportée, dans tous les cas, à un premier échauffement, qui porte la matière à la température de sa décomposition, et à partir duquel la réaction se propage d'elle-même. Pour que cet échauffement soit efficace, il faut que la chaleur développée par la décomposition atteigne une intensité assez grande pour élever, à mesure et jusqu'au même degré, la température des portions voisines; il faut, en outre, que la chaleur ne se dissipe pas à mesure par le rayonnement, par la conductibilité, ou bien par la détente des gaz comprimés. En d'autres termes, il faut que la vitesse moléculaire de la réaction, au sein du système supposé homogène et amené à une température uniforme dans toutes ses parties, atteigne une grandeur convenable. Autrement il n'y aura pas explosion. C'est ce que l'on observe, lorsqu'on décompose le cyanogène par l'étincelle électrique, ou lorsqu'on change l'acétylène en benzine par l'échauffement. La chaleur dégagée par cette dernière réaction est énorme et quadruple, à poids égal, de celle de l'explosion de la poudre; mais elle se dégage si lentement qu'elle se dissipe à mesure.

9. La vitesse moléculaire d'une réaction est donc un élément capital de la question. Résumons les lois qui la caractérisent.

Elle croît avec la température suivant une loi très rapide.

Elle croît aussi avec la condensation de la matière, c'est-à-dire avec la pression dans les systèmes gazeux.

Elle est, au contraire, ralentie par la présence d'un corps inerte, qui abaisse la température en même temps qu'il diminue la condensation. C'est ainsi qu'on peut modifier à volonté le caractère d'une substance explosive. Par exemple, la poudre noire, mêlée de sable, fuse au lieu de détoner; la dynamite, qui est un mélange de silice et de nitroglycérine, est moins brisante que la nitroglycérine; en outre, le caractère brisant dû à celle-ci décroît rapidement, à mesure que l'on augmente la dose de la silice.

10. La vitesse de propagation des réactions qui se développent, à la suite d'une mise de feu ou d'un choc local, représente un phénomène tout à fait distinct de la vitesse moléculaire définie tout à l'heure: car elle exprime le temps nécessaire pour que les conditions physiques de température et autres, qui ont provoqué le phénomène sur un point, se reproduisent successivement dans toutes les portions de la masse. C'est ce qu'ont montré les travaux des artilleurs sur la vitesse de combustion de la poudre ordinaire,



vitesse variable avec la structure physique des poudres et avec leur composition chimique. Cette vitesse varie extrêmement avec la pression : la poudre, par exemple, ne détone pas dans le vide, parce que les gaz échauffés, que la combustion a produits, s'échappent et se dispersent, avant d'avoir eu le temps de communiquer leur chaleur aux parties voisines.

Ici viennent se placer des considérations toutes nouvelles. Jusqu'à ces derniers temps, on avait pensé qu'il suffisait d'enflammer une matière explosive d'une manière quelconque, les effets de l'explosion consécutive ne paraissant pas dépendre du procédé initial d'inflammation. Mais la nitroglycérine et la poudre-coton ont manifesté à ces égards une diversité singulière. Ainsi, par exemple, suivant le procédé employé pour la mise de feu, la dynamite peut se décomposer tranquillement et sans flamme, ou brûler avec flamme, ou bien encore donner lieu à une explosion proprement dite : cette explosion peut être d'ailleurs tantôt modérée, tantôt accompagnée d'effets brisants. Le fulminate de mercure employé comme amorce est particulièrement apte à provoquer ces derniers effets : c'est l'agent détonateur par excellence.

J'ai montré comment les théories thermodynamiques et une analyse convenable des phénomènes du choc permettent de rendre compte de cette diversité : la force vive du choc se transformant en chaleur, au point choqué, et élevant jusqu'au degré de la décomposition explosive la température des parties frappées tout d'abord ; leur brusque décomposition produit un nouveau choc, plus violent que le premier, sur les parties voisines, et cette alternative régulière de chocs et de décompositions transmet la réaction de couche en couche, dans la masse entière, en développant une véritable onde explosive, laquelle chemine avec une vitesse incomparablement plus grande que celle d'une simple inflammation.

On voit par là toute l'importance des amorces, regardées autrefois comme de simples agents de mise de feu.

De là aussi la distinction entre la combustion progressive et la détonation presque instantanée des matières explosives, phénomènes limites entre lesquels on observe une série d'états et de réactions intermédiaires, qui expliquent la variété des effets produits par un même agent.

12. J'ai réussi à étendre encore et à généraliser ces résultats. En effet, il existe en Chimie un certain nombre de combinaisons endothermiques, c'est-à-dire susceptibles de dégager de la chaleur par

leur décomposition : tels sont l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, etc. Cependant ces gaz ne détonent ni par l'échauffement, ni par l'étincelle électrique. Or, j'ai montré que les mêmes gaz détonent au contraire et se résolvent en éléments, et cela avec une violence singulière, sous l'influence du choc brusque produit par l'éclatement du fulminate de mercure.

13. On est conduit par là à rendre compte des explosions par influence, phénomènes singuliers qui ont éveillé au plus haut degré l'attention des artilleurs et des ingénieurs. On a reconnu, par exemple, qu'une cartouche de dynamite ou de coton-poudre, provoquée à détoner au moyen d'une amorce de fulminate, fait détoner les cartouches voisines, même à des distances considérables et sans que la détonation résulte d'une propagation directe de l'inflammation. Les torpilles chargées de coton-poudre et plongées sous l'eau peuvent également détoner sous l'influence de fortes cartouches du même agent, placées dans leur voisinage. Je montre dans le présent Ouvrage comment ces phénomènes s'expliquent par le développement de l'onde explosive dans la matière qui détone, et par la violence du choc subit qui en résulte et que le milieu ambiant transmet jusqu'à la seconde cartouche.

Je rappelle ici, mais sans l'adopter, l'ingénieuse théorie des vibrations synchrones, d'après laquelle la cause déterminante de la détonation d'un corps explosif résiderait dans le synchronisme entre les vibrations du corps qui provoque la détonation et celle que produirait le corps provoqué. Je montre que cette théorie n'explique pas en réalité les faits observés et j'établis par des expériences directes la stabilité chimique de la matière en vibration sonore, ces expériences étant exécutées sur les substances les plus instables, telles que l'ozone, l'hydrogène arsénié, l'acide persulfurique, l'eau oxygénée, etc.

Les ondes sonores proprement dites ne sont donc pas le véritable agent qui propage les décompositions chimiques et les explosions par influence : leur force vive et leur pression sont trop minimes d'ailleurs pour provoquer de semblables effets. Mais la propagation a lieu en vertu de l'onde explosive, phénomène tout différent et dans lequel la pression et la force vive sont incomparablement plus grandes et incessamment régénérées sur le trajet de l'onde, par la transformation chimique elle-même.

Ainsi, d'après la nouvelle théorie, la matière explosive détone par influence, non parce qu'elle transmet le mouvement vibratoire

initial en vibrant à l'unisson; mais, au contraire, parce qu'elle l'arrête et s'en approprie la force vive.

14. Examinons de plus près les caractères de cette onde explosive, que nous avons été conduit à découvrir, et dont nous invoquons le rôle pour expliquer les détonations de la dynamite et du coton-poudre. Sa découverte et son étude forment un des Chapitres les plus intéressants du présent Ouvrage.

C'est dans les milieux gazeux que l'étude en est à la fois la plus facile et la plus rigoureuse et que les résultats offrent la plus grande portée théorique. Cette étude permet de constater en effet l'existence d'un nouveau genre de mouvement ondulatoire, d'ordre mixte, c'est-à-dire produit en vertu d'une certaine concordance des impulsions physiques et des impulsions chimiques au sein d'une matière qui se transforme. Tandis que dans l'onde sonore la force vive est faible, l'excès de pression minime, et la vitesse déterminée par la seule constitution physique du milieu vibrant. Au contraire, c'est le changement de constitution chimique qui se propage dans l'onde explosive et qui communique au système une force vive énorme et un excès de pression considérable. Des phénomènes analogues peuvent se développer, dans les solides et dans les liquides.

Cette onde se propage uniformément, avec une vitesse qui dépend essentiellement de la nature du mélange explosif et qui est à peu près indépendante du diamètre des tubes, à moins que ceux-ci ne soient capillaires. Elle est également indépendante de la pression, propriété fondamentale qui détermine les lois générales du phénomène.

Enfin la force vive de translation des molécules du système gazeux, produit par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro. C'est là une relation essentielle que l'expérience confirme et qui permet de calculer la vitesse de l'onde explosive dans les mélanges les plus divers.

Il semble que dans l'acte de l'explosion un certain nombre de molécules gazeuses, parmi celles qui forment les tranches enflammées tout d'abord, soient lancées en avant, avec toute la vitesse répondant à la température maximum développée par la combinaison chimique. Leur choc détermine la propagation de celle-ci dans les tranches voisines; et le mouvement se reproduit de tranche en

tranche, avec une vitesse comparable à celle des molécules elles-mêmes.

C'est ainsi que j'ai observé des explosions propagées avec des vitesses de  $2840^m$  par seconde, dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène; de  $2480^m$ , dans un mélange d'oxygène et d'acétylène, de  $2195^m$ , dans un mélange de cyanogène et d'oxygène, etc. Cette vitesse constitue pour chaque mélange gazeux une véritable constante spécifique.

La propagation de l'onde explosive est un phénomène tout à fait distinct de la combustion ordinaire. Elle a lieu seulement, je le répète, lorsque la tranche enflammée exerce la pression la plus grande possible sur la tranche voisine; c'est-à-dire lorsque les molécules enflammées conservent la presque totalité de la chaleur développée par la réaction chimique. Cet état constitue le régime de détonation.

Au contraire, le régime de combustion ordinaire répond à un système dans lequel la chaleur est perdue en grande partie par rayonnement, conductibilité, détente, contact des corps environnants, etc.; à l'exception de la très petite quantité indispensable pour porter les parties voisines à la température de combustion: l'excès de la chaleur tend ici à se réduire à zéro, et par suite l'excès de la vitesse de translation des molécules, c'est-à-dire l'excès de pression de la tranche enflammée sur la tranche voisine.

Après avoir établi, dans le Livre I, les caractères généraux des phénomènes explosifs, il convient de définir la donnée fondamentale qui en détermine les énergies, je veux dire la chaleur dégagée par la transformation chimique. C'est l'objet du Livre II.

## DEUXIÈME SECTION. — Livre II.

1. Toute étude théorique des explosifs exige la connaissance générale des principes de la Thermochimie, celle de ses méthodes et de ses résultats: nous avons cru utile de résumer ces notions au début du Livre II. On y trouvera en particulier la description de mon calorimètre ordinaire et celle de la bombe calorimétrique, qui m'a servi à étudier la chaleur de détonation d'une multitude de gaz. J'ai accompagné ce résumé de Tableaux étendus, renfermant la chaleur de formation des principales combinaisons sous divers états, ainsi que les chaleurs spécifiques et les densités des divers composés susceptibles d'intervenir dans l'étude des matières explosives.

2. Nous nous sommes attachés principalement à la chaleur de formation des composés fondamentaux qui concourent à former ces dernières, savoir les composés oxygénés de l'azote et leurs sels, les composés hydrogénés de l'azote, les composés cyaniques, les dérivés carbonés de l'azote, le sulfure d'azote, les dérivés azotiques hydrocarbonés, tels que l'éther azotique de l'alcool, la nitroglycérine, la nitromannite, la poudre-coton; les dérivés nitrés, tels que la nitrobenzine, l'acide pierique, etc.; les dérivés azoïques, tels que le diazobenzol et le fulminate de mercure; puis nous avons étudié les sels dérivés des oxacides du chlore et les oxalates explosifs.

Cette étude, longue, difficile et parfois dangereuse, résulte presque entièrement de mes expériences personnelles, poursuivies depuis treize ans. C'est pourquoi j'ai cru devoir donner ici l'exposé développé des méthodes et des résultats, en réunissant dans un même ensemble cinquante Mémoires, épars dans les Recueils spéciaux. J'ai tâché de mettre ainsi sous les yeux du lecteur toutes les données sur lesquelles repose la Thermo-chimie des composés explosifs.

3. J'ai cru utile d'y joindre certains Chapitres, qui offriront sans doute au lecteur un intérêt spécial. Ainsi j'expose les résultats aujourd'hui connus sur l'origine des azotates, composés qui jouent le rôle principal dans la constitution des explosifs. J'étudie la nitrification naturelle, au point de vue chimique et thermique, question non moins importante pour l'agriculteur que pour le fabricant des poudres de guerre.

Je rapporte également l'histoire de l'extraction du salpêtre en France avant le XIX^e siècle.

J'examine principalement la transformation de l'azote libre en composés azotés, transformation qui constitue un problème naturel du plus haut intérêt, et je montre comment j'ai réussi à obtenir cette transformation sous l'influence de l'effluve et de l'électricité à très faible tension, dont l'action est comparable à l'action normale et intéressante que l'électricité atmosphérique exerce même dans les temps les plus serains.

### TROISIÈME SECTION. — Livre III.

1. Il ne reste plus maintenant qu'à définir la force des diverses matières explosives, envisagées en particulier, d'après les principes généraux établis dans les deux premières parties de l'Ouvrage. Tel est l'objet du Livre III.

2. Dans les applications, on peut utiliser comme agent explosif tout

II.

système susceptible d'une transformation rapide, accompagnée par un développement notable de gaz et par un grand développement de chaleur. Ces systèmes se rattachent en fait à huit groupes distincts, savoir :

Les gaz explosifs (ozone, oxacides du chlore) et les gaz congénères formés avec absorption de chaleur, c'est-à-dire renfermant un excès d'énergie (acétylène, cyanogène, etc.);

Les mélanges gazeux détonants, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures, mêlés avec l'oxygène, le chlore, les oxydes de l'azote;

Les composés minéraux explosifs : sulfure d'azote, chlorure d'azote, oxydes métalliques fulminants, azotate d'ammoniaque, etc.;

Les composés organiques explosifs : éthers azotiques, dérivés azotiques des hydrates de carbone, dérivés nitrés, dérivés diazoïques, fulminates, éthers perchloriques, sels des oxydes métalliques facilement réductibles, etc.;

Les mélanges des composés explosifs avec des corps inertes;

Les mélanges formés par un composé oxydable explosif et un corps oxydant non explosif : fulmicoton mêlé d'azotate, pierate mêlé de chlorate, mélanges d'acide azotique ou hypoazotique avec les corps nitrés et autres, etc.;

Les mélanges à base oxydante explosive, tels que la dynamite au charbon, la dynamite gomme;

Les mélanges formés par des corps oxydants et des corps oxydables dont aucun n'est explosif séparément, tels que les poudres à base d'azotates, ou de chlorates.

3. Les données théoriques et pratiques qui caractérisent les matières explosives ayant été énumérées d'une manière générale, ainsi que les questions pratiques relatives à l'emploi, à la fabrication et à la conservation, et les épreuves de stabilité, nous avons abordé l'étude spéciale de ces matières.

4. Nous avons traité d'abord les gaz et les mélanges gazeux détonants, en commençant par les valeurs relatives à la chaleur de transformation, au volume gazeux et à la pression théorique, pour les gaz explosifs proprement dits et pour leurs congénères. Nous avons donné ainsi (p. 154) le Tableau des données caractéristiques relatives aux principaux mélanges gazeux.

Ce Tableau montre que l'énergie potentielle des mélanges gazeux, pris sous l'unité de poids, varie seulement du simple au double, pour les gaz renfermant du carbone et de l'hydrogène, mêlés avec l'oxy-

gène. Elle est à peu près la même pour les divers gaz hydrocarbonés. Mais elle surpasse de beaucoup celle de tous les composés solides ou liquides. Avec l'hydrogène et l'oxygène par exemple, l'énergie potentielle est quadruple de celle de la poudre ordinaire, double de la nitroglycérine. Avec la plupart des carbures associés à l'oxygène, elle n'atteint guère que les deux tiers de celle du mélange oxyhydrique : l'acétylène seul se rapproche de l'hydrogène.

Mais ces avantages sont compensés par le volume considérable des mélanges gazeux et par la nécessité de les conserver dans des enveloppes résistantes.

Nous avons donné les pressions théoriques et les pressions observées, pour ces divers mélanges. En les comparant, on peut observer que les pressions théoriques surpassent du double et même davantage les pressions véritables : probablement à cause de la dissociation des composés, eau et acide carbonique, et de l'accroissement des chaleurs spécifiques avec la température.

En fait, les pressions observées sur les mélanges à combustion totale n'ont pas dépassé 20^{atm}, et même elles sont demeurées fort au-dessous de ce chiffre dans la plupart des cas. Ce sont là des pressions fort inférieures à celles des substances explosives solides ou liquides : infériorité due à la moindre condensation de la matière.

Aussi se rapproche-t-on davantage des substances solides, si l'on opère avec des gaz liquéfiés ou des corps congénères, tels que l'acide hypoazotique. Le Tableau de la page 168 fournit un certain nombre de données sur ce point.

Enfin nous avons examiné les mélanges des gaz et poussières combustibles, auxquels on attribue de nombreux accidents dans les mines, et nous avons résumé brièvement les données théoriques et les faits observés.

5. Venons aux composés explosifs liquides ou solides. Pour chacun d'eux, on a donné les propriétés physiques, la température de décomposition, la chaleur dégagée, le volume des gaz, la pression permanente, la pression théorique au moment de l'explosion, enfin les résultats des expériences faites dans ces derniers temps, pour mesurer les pressions réelles et le temps nécessaire pour la propagation de l'explosion.

6. Toutes ces valeurs figurent dans le Tableau suivant, qui résume les données caractéristiques des principales matières explosives.

NATURE de la matière explosive.	FORMULE.	Poids correspondant à la formule.	CHALEUR DÉGAGÉE à volume constant par 1 kilogramme.	VOLUME des gaz permanents (1) pour 1 kilogramme.	PRESSION spécifique d'après l'expérience (2) (1 gramme dans 1 cc.).	VITESSE de l'onde explosive par secondes.
Oxygène et hydrogène .....	$H_2 + O_2$	32	3833 eau liquide 3728 eau gazeuse (1)	11250	11950 atm	2810 m
Chlore et hydrogène .....	$H + Cl$	36,5	663	610	1950	"
Oxyde de carbone et oxygène.	$C_2O_2 + O_2$	76	1583	480	4100	1083
Formène et oxygène .....	$C_2H_4 + O_2$	50	2669 eau liquide 2419 eau gazeuse (1)	810	11700	1287
Acétylène et oxygène .....	$C_2H_2 + O_2$	106	3691 eau liquide 3497 eau gazeuse (1)	630	8630	2482
Éthylène et oxygène .....	$C_2H_4 + O_2$	70	2753 eau liquide 2553 eau gazeuse (1)	720	8950	2209
Cyanogène et oxygène .....	$C_2Az_2 + O_2$	106	3392 eau gazeuse (1)	380	8760	2193
Sulfure d'azote .....	$Az_2S_2$	76	694	485	8270	"
Nitroglycérine .....	$C_3H_5(AzO_2)_3$	227	1579 eau liquide 1480 eau gazeuse (1)	713	10950	3000 (dynamite à 75 p. 100)
Nitromannite .....	$C_2H_5(AzO_2)_2$	154	1306 eau liquide 1159 eau gazeuse (1)	693	11500	"
Poudre-coton .....	$C_6H_{10}(AzO_2)_4(O_2)^6$	113	1074 eau liquide 1033 eau gazeuse (1)	859	10000	5000 à 6000
Pierate de potasse .....	$C_2H_5K(AzO_2)_2$	267	781	540	5600 $H = 0,14$	"
Fulminate de mercure .....	$C_2Hg^2Az_2O_4$	284	563	314	6200	"
Azotate de diazobenzol .....	$C_6H_4Az_2(AzO_2)_2$	167	319 mercure gazeux (2) 688	2700 (1) vers 7600	2700 (1) vers 7600	"
Poudre de guerre .....	76,7 nitre 10,1 soufre 13,3 charbon 1,0 eau	"	720 à 738	278 à 263	3193 $H = 0,68$	"

(1) Le volume représente le volume réel. Dans les cas où l'explosion développe de la vapeur d'eau, le volume de celle-ci est compris dans le volume produit; quelque, en fait, elle ne soit gazeuse qu'à une température  $t$ , supérieure à  $0^\circ$ ; c'est-à-dire que le volume d'eau doit être multiplié par  $1 + \frac{t}{273}$ .  $t$  étant la température produite au moment de l'explosion. Mais alors la chaleur dégagée doit être diminuée de la chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau, quantité que j'ai adossée égale à 10-000 cal. pour 16 gr. d'eau, afin de simplifier. On néglige d'ailleurs la dissociation, les données précises pour l'évaluer (saisant défaut, — 1) ; le mercure est supposé gazeux, c'est-à-dire pris à une température supérieure à  $100^\circ$ . Le volume réel est dès lors  $314 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ . La chaleur dégagée a été diminuée de la chaleur de vaporisation du mercure. — (2) Cette pression représente la limite vers laquelle tendent les pressions observées sous une densité de chargement  $\frac{1}{n}$  (e gr de matière dans  $n$  cc.), lorsque  $n$  tend vers l'unité. Dans le cas où il se produit un résidu non volatil, le volume de ce résidu doit être retranché de  $n$ , par exemple avec la poudre noire et avec le pierate de potasse. — (3) Dans son propre volume, c'est-à-dire pour une densité de chargement  $\frac{1}{n} = 1$ , 67.



D'après ce Tableau, les mélanges gazeux, tels que l'hydrogène et l'oxygène, ou l'acétylène et l'oxygène, représentent les systèmes dont l'énergie potentielle est la plus grande : la nitroglycérine et la nitromannite, qui sont les plus puissantes parmi les matières solides ou liquides, n'atteignent que la moitié des chiffres relatifs aux gaz ; la poudre-coton, le tiers ; le picrate de potasse, un peu plus du quart, et la poudre noire n'arrive même pas au quart.

Mais cette Inégalité est rachetée, dans la pratique, par l'impossibilité d'amener les mélanges gazeux à des densités de chargement comparables à celles des autres matières explosives ; observation qui s'applique également à la comparaison des volumes gazeux développés pour les deux ordres de matières.

Le volume absolu des gaz produits par 1^{kg} de matière est maximum pour l'hydrogène mêlé d'oxygène ; les autres mélanges gazeux n'en atteignent guère que la moitié. Parmi les composés solides ou liquides, ce sont le coton-poudre et l'azotate de diazobenzol qui fournissent le plus grand volume de gaz : soit les deux cinquièmes du volume produit par le mélange oxyhydrique ; la nitroglycérine est inférieure d'un sixième, la poudre de guerre n'atteint pas le quart du volume fourni par le mélange oxyhydrique et demeure voisine du tiers du volume développé par la nitroglycérine ou la poudre-coton.

Cependant l'avantage que les mélanges gazeux sembleraient devoir offrir, d'après ces chiffres, ne se retrouve pas dans les mesures effectives qui ont été faites des pressions spécifiques. En effet, les mélanges les plus énergiques, tels que le mélange oxyhydrique et le mélange de formène et d'oxygène, atteignent à peine les mêmes pressions, sous une densité de chargement donnée, que la nitroglycérine, la nitromannite et la poudre-coton, substances qui se rapprochent beaucoup entre elles sous ce rapport.

A la vérité, les pressions spécifiques sont déduites d'expériences faites avec de très petites densités de chargement, pour les mélanges gazeux. Peut-être que, si l'on opérait sur des gaz comprimés à l'avance, de façon à les amener à des densités comparables à celles des liquides, arriverait-on à des pressions spécifiques beaucoup plus grandes. En tous cas, le fait mérite d'être signalé.

La pression spécifique de la poudre-noire, sous une densité de chargement égale à l'unité, surpasserait un peu la moitié des précédentes. Le fulminate de mercure ne va pas plus loin, sous cette densité de chargement. Mais sa grande pesanteur spécifique (4,43) lui permet d'atteindre des pressions plus que quadruples, lorsqu'il

détoné dans son propre volume : pressions dont aucun corps connu n'approche. On a dit comment cette circonstance joue un rôle capital dans l'emploi du fulminate comme amorce.

Pour compléter ces notions et caractériser complètement les corps explosifs, il faut connaître encore la durée avec laquelle se propage la décomposition de chacune des matières, c'est-à-dire la vitesse spécifique de leur onde explosive. Cette vitesse a été trouvée, en fait, égale à 2840^m par seconde pour les mélanges oxyhydriques, à 2400^m pour l'acétylène mêlé d'hydrogène. Les autres gaz combustibles donnent des vitesses analogues, à l'exception de l'oxyde de carbone mêlé d'oxygène, qui tombe à 1089. Avec les matières solides ou liquides, les données analogues manquent la plupart du temps ; cependant on a observé des vitesses de 5000^m, avec la dynamite, et de 5000 à 6000^m, avec le coton-poudre : vitesses qui rendent bien compte des effets brisants exercés par ces substances. Pour atténuer ces effets, il convient de diluer les corps avec une matière inerte ; ce qui tend à changer la détonation en une combustion progressive, phénomène d'un tout autre caractère et dans lequel les actions mécaniques s'exercent d'une façon plus lente : ce genre de combustion est le seul connu avec certitude pour la poudre noire.

Tels sont les résultats généraux de la comparaison des diverses matières explosives. On trouvera dans l'Ouvrage les valeurs théoriques calculées pour un grand nombre d'autres mélanges : mais nous nous sommes restreints dans le Tableau ci-dessus aux données qui résultent d'expériences proprement dites.

7. Parmi les déductions intéressantes que nous avons eu occasion de développer, je signalerai l'étude des décompositions multiples d'une même substance explosive, telle que l'azotate d'ammoniaque ; l'examen des propriétés du chlorure d'azote, du chlorate de potasse, du perchlorate d'ammoniaque et du dichromate d'ammoniaque ; celle des éthers éthylazotique et méthylazotique ; la classification des divers genres de dynamites et la discussion théorique de leurs propriétés ; un rapport sur la fabrication de la dynamite pendant le siège de Paris ; l'étude du fulmicoton proprement dit et celle des fulmicotons hydratés, paraffinés et nitrés ; l'examen des picrates ; celui des mélanges formés par l'acide azotique associé à une matière organique ; celui des éthers perchloriques, et enfin des oxalates.

8. L'étude des poudres à base d'azotates m'a conduit à des déve-

loppements spéciaux comme expériences et comme théorie, en raison de l'importance de ce genre de poudres.

J'ai dû approfondir les réactions chimiques qui ont lieu entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels, ainsi que la décomposition des sulfites et des hyposulfites et l'étude de certains charbons employés dans la fabrication de la poudre, charbons qui retiennent un excès de l'énergie originelle des hydrates de carbone dont ils dérivent. Cet excès joue un rôle très important dans les propriétés explosives de la poudre.

Cela fait, j'examine les divers mélanges de nitre, de soufre et de charbon, qui répondent à une combustion totale; seuls mélanges pour lesquels on puisse prévoir *a priori* la réaction chimique.

J'aborde ensuite l'étude des poudres de guerre, en commençant par celle des produits de leur combustion, tels qu'ils sont connus par les analyses. Après avoir résumé ces analyses et les avoir ramenées aux produits fondamentaux et aux rapports équivalents, j'insiste sur les oscillations observées entre ces rapports et j'établis une théorie fondée sur l'existence de cinq équations simultanées, d'après lesquelles la métamorphose se développe, suivant un sens et une proportion relative déterminés par les conditions locales de mélange et d'inflammation. J'évalue les données caractéristiques de chacune de ces équations et je montre qu'elles représentent tous les phénomènes observés.

Pour la poudre de mine, il convient d'envisager en outre la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone.

Les poudres à base d'azotate de soude et d'azotate de baryte sont ensuite envisagées, en tenant compte de cette circonstance que les réactions chimiques, rapportées aux poids équivalents, doivent dégager à peu près les mêmes quantités de gaz et de chaleur que pour la poudre à base d'azotate de potasse, mais que sous le même poids l'azotate de soude l'emporte, tandis que l'azotate de baryte serait moins favorable.

9. On termine par l'examen des poudres à base de chlorate de potasse et l'on montre comment ces poudres possèdent une force supérieure à celle des poudres à base d'azotate; attendu qu'elles dégagent plus de chaleur et un volume de gaz au moins égal, mais elles sont fort inférieures à la dynamite et à la poudre-coton.

Elles sont d'ailleurs beaucoup plus dangereuses, à cause de l'extrême facilité avec laquelle elles s'enflamment sous l'influence

du choc ou de la friction et à cause de leurs propriétés brisantes : toutes circonstances dont la théorie rend compte et qui expliquent les nombreux accidents produits par les essais de fabrication et d'emploi des poudres au chlorate, faits à différentes époques. Ces poudres étant d'ailleurs surpassées par la dynamite et par la poudre-coton, elles n'offrent aucun avantage spécial qui puisse compenser les dangers exceptionnels de leur préparation et de leur mise en œuvre.

### § 3. — Sur l'invention des matières explosives et sur les progrès successifs de leur connaissance.

Les anciens n'ont pas connu les matières explosives, ni leur emploi pour la guerre ou pour l'industrie. Ils n'avaient pas soupçonné les réserves d'énergie que les forces chimiques peuvent fournir à l'homme et ils se bornaient à utiliser le travail de ses muscles dans la guerre. C'est ce que montre l'étude des engins, constituant une artillerie véritable, qu'ils avaient imaginés pour l'attaque et la défense des places; elle comprend tout un ensemble de machines, balistes et catapultes, destinées à lancer sur l'ennemi des projectiles de nature diverse : flèches et balles métalliques, pierres et boulets, matières incendiaires attachées à l'extrémité des traits, ou déposées dans des pots, des carcasses, ou des barils.

On voit déjà le dessin de plusieurs de ces machines sur les monuments assyriens. Les Grecs en ont fait grand emploi, surtout depuis Alexandre et ses successeurs. Les Romains et les Sassanides les ont perfectionnées et transmises au moyen âge, qui en avait encore développé et agrandi l'emploi, sous le nom de *mangonneaux*, *arbalètes à tour*, etc.

Toutes ces machines, fondées sur la tension des cordes, avaient, je le répète, un caractère commun : elles se bornaient à mettre en œuvre la force de l'homme, accumulée peu à peu par un système plus ou moins ingénieux de leviers et de contre-poids, dont la détente subite communiquait aux projectiles l'impulsion et la force vive. On conçoit dès lors quelle révolution dut se produire dans l'art des guerres, lorsqu'on découvrit le moyen de développer la force vive sans machine spéciale, sans travail humain et par le seul ressort d'une énergie chimique, latente dans le mélange de certains ingrédients.

Cette découverte ne fut pas la conséquence d'une théorie préconçue : on y parvint par l'empirisme, comme il est arrivé dans la

plupart des industries; du moins avant le siècle présent, qui a marqué l'ère des inventions déterminées par la pure théorie.

L'histoire de l'origine de la poudre est des plus curieuses; il serait trop long de la développer ici; mais j'ai cru utile de la retracer dans un Appendice, placé à la fin du présent Volume.

On y verra comment la découverte du salpêtre a conduit à inventer les artifices et les compositions diverses, désignées sous le nom de *feu grégeois*; comment l'emploi de ceux-ci a conduit à découvrir la fusée; comment enfin les Occidentaux ont passé de ces compositions, par des changements gradués, à des formules douées d'une force projective de plus en plus caractérisée, c'est-à-dire à la poudre à canon. L'emploi balistique de la poudre fit alors tomber tout à coup les anciennes machines de guerre, devenues inutiles par suite de la découverte d'une substance qui contient en elle-même, sans le secours d'aucun travail extérieur, une force propulsive incomparablement plus grande.

Aux débuts, les progrès de la nouvelle artillerie sont nés principalement de l'étude attentive des conditions des phénomènes, conditions fortuitement révélées par l'usage. Aussi ces progrès demeurèrent-ils d'abord lents et incertains. Mais une nouvelle ère s'est ouverte à cet égard, depuis deux siècles, par suite du développement incessant des sciences mécaniques, physiques et chimiques, et par l'effet de l'application à la pratique des conséquences les plus hardies de la théorie.

Les premières notions précises que l'on ait eues sur les vrais caractères de l'explosion furent la conséquence des lois physiques des gaz, théorie qui date du xviii^e siècle. Mais c'est seulement vers la fin du siècle dernier que la découverte de la véritable théorie des phénomènes chimiques fournit l'explication des phénomènes de la combustion et spécialement de la combustion explosive de la poudre, jusque-là si obscure. On reconnut que l'azotate de potasse y joue le rôle d'un véritable magasin d'oxygène, qui brûle les matières combustibles sans le concours de l'air extérieur. L'intelligence de ce phénomène jeta le plus grand jour sur les conditions de l'explosion de la poudre; en même temps qu'elle mit en évidence ce fait, que l'explosion est due à la tension des produits gazeux qu'elle développe : azote, acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogène sulfuré.

On entrevit dès lors la théorie physico-chimique de la poudre, et les artilleurs, exercés au maniement des formules mathématiques, s'efforcèrent d'expliquer et de prévoir les conditions générales des phénomènes qui s'accomplissent dans leurs armes.

Deux groupes de découvertes nouvelles ont donné à cette science, depuis un demi-siècle, un essor immense et qui s'étend encore tous les jours : les unes sont dues aux progrès de la Chimie organique, les autres aux progrès de la Théorie mécanique de la chaleur.

Jusqu'en 1846, on n'était guère sorti de la composition des poudres salpêtrées. A la vérité, Berthollet, aux débuts du XIX^e siècle, guidé par la nouvelle théorie de la combustion, avait tenté de remplacer l'azotate de potasse par un autre agent oxydant, plus actif encore, le chlorate de potasse. Mais cet agent manifesta des propriétés si dangereuses et il communiqua aux poudres qu'il concourait à former une telle aptitude à détoner, que son emploi ne réussit pas à passer dans la pratique.

Il y a quarante ans, une notion nouvelle apparut. Jusque-là on n'avait formé des matières explosives que par un seul procédé : le mélange mécanique d'un corps comburant avec un corps combustible. On découvrit alors qu'il est possible et même facile de combiner l'acide azotique avec les composés organiques, de façon à constituer des combinaisons complexes, où les deux composants sont associés chimiquement et de la façon la plus intime. On obtient ainsi des agents explosifs d'une puissance exceptionnelle : la poudre-coton, la nitroglycérine, le picrate de potasse, etc.

On tenta tout d'abord de les appliquer à l'art de la guerre. Ces effets n'ont pas encore abouti dans les applications au canon et au fusil. Cependant les nouveaux agents sont définitivement restés dans l'art des mines de guerre, après bien des tâtonnements et des catastrophes.

Il y a vingt ans, on osa même les employer dans l'industrie, où ils manifestèrent une puissance exceptionnelle dans la plupart des circonstances, et une aptitude spéciale à briser le fer forgé et les roches les plus tenaces, sur lesquels la poudre ancienne n'avait guère d'action.

De là les applications les plus intéressantes pour la civilisation. Les dangers particuliers que présente l'emploi de la nitroglycérine ont été en grande partie conjurés par son adjonction à la silice : ce qui constitue le mélange appelé *dynamite*. Ce mélange s'est répandu chaque jour davantage, de façon à supplanter en grande partie la vieille poudre de mine.

On reconnut par là l'infériorité des anciennes poudres de guerre et de mine. Tout l'avantage de ces mélanges grossiers, transmis par la tradition des âges barbares, réside dans le caractère gradué de

leur détente explosive; car la réaction chimique elle-même n'utilise guère, comme je l'ai établi, que la moitié de l'énergie de l'acide azotique, susceptible d'être mis en œuvre dans la fabrication des matériaux de la poudre. Espérons que celle-ci sera remplacée quelque jour par des substances mieux définies, où l'énergie de l'acide azotique sera mieux ménagée, enfin dont la combustion plus simple et plus complète deviendra susceptible d'être mieux réglée, suivant les besoins des applications, par les principes de la théorie.

Ici, comme dans bien d'autres champs d'applications, le caractère scientifique des industries modernes et la poursuite systématique, par la théorie, des effets pratiques les plus utiles se caractérisent chaque jour davantage. Non seulement on procède par une méthode systématique à la découverte de matières que l'empirisme n'aurait jamais conduit à soupçonner, telles que la nitroglycérine ou la poudre-coton; mais l'emploi même de ces matières si puissantes ne peut avoir lieu avec sécurité, s'il n'est dirigé par une théorie certaine.

C'est cette théorie que les progrès récents des sciences modernes, et surtout ceux de la Thermochimie, permettent de construire. Elle résulte de la notion de l'énergie présente dans les matières explosives; énergie dont le rôle est bien plus général que ne l'aurait fait supposer l'ancienne notion purement chimique des corps comburants opposés aux combustibles. En effet, l'énergie d'une matière explosive exprime le plus grand travail qu'elle puisse effectuer: c'est-à-dire qu'elle touche à une notion pratique fondamentale. Or, la théorie nous enseigne que l'énergie n'est ici autre chose que la différence entre la chaleur mise en jeu dans la formation depuis les éléments et les chaleurs dégagées par la transformation explosive. Mais celle-ci n'est point assujettie à être une combustion proprement dite, comme on le croyait autrefois. La puissance de chaque matière explosive, les différences qui existent entre les composés en apparence analogues, tels que les éthers azotiques (nitroglycérine) et les corps nitrés (picrate de potasse) résultent de cette théorie. Elle permet de retracer *a priori* le tableau général des matières explosives: je dis non seulement les matières actuellement connues, mais même toutes les matières possibles; et elle assigne à l'avance l'énergie propre de chacune d'elles.

En résumé, la force et les propriétés mécaniques des diverses substances explosives n'avaient été comparées entre elles jusqu'à présent que par voie empirique. J'ai essayé d'établir cette comparai-

son sur des notions théoriques; c'est-à-dire que j'ai signalé les principes généraux qui président à la production et à l'emploi des matières explosives et j'ai montré comment on peut fixer la liste de ces matières, leur classification et prévoir les propriétés utiles de chacune d'elles : pression, force et travail; d'après la seule connaissance de leur composition chimique et de leur équation de décomposition, jointe à celle de la chaleur de formation du corps primitif et de ses produits.

Un mode de prévision aussi général n'avait jamais été proposé, avant mes premières publications faites en 1870 : dans ces publications mêmes, je le mettais en avant, surtout comme problème et comme espérance; car les données positives faisaient pour la plupart défaut. J'ai travaillé sans relâche depuis lors pour transformer cette espérance en une réalité précise. Sans méconnaître qu'il reste encore beaucoup à faire dans cette voie, cependant je crois avoir défini par mes expériences les données thermochimiques fondamentales, nécessaires pour l'étude théorique et pratique des matières explosives. Les déductions ainsi obtenues s'accordent en général avec l'expérience. Il est donc permis de les prendre comme guides, soit pour obtenir le maximum d'effet des matières déjà connues, soit pour les associer avec d'autres substances, soit enfin pour découvrir des composés explosifs nouveaux, qui possèdent des propriétés désignées à l'avance : c'est ce que l'on a pu voir dans le présent Ouvrage, consacré tout entier au développement de cette idée et qui présente les derniers résultats acquis de la science nouvelle.

Plaçons-nous maintenant à un point de vue plus élevé.

#### § 4. — Philosophie des matières explosives.

L'étude des matières explosives a quelque chose qui séduit l'imagination, et cela à un double point de vue : en raison de la puissance qu'elle met entre les mains de l'homme, et en raison des notions plus profondes qu'elle nous permet d'acquérir sur le jeu des forces naturelles, amenées à leur plus haut degré d'intensité.

Au premier point de vue, la découverte de la poudre à canon et surtout l'application de sa force explosive au jet des projectiles ont marqué une ère nouvelle dans l'histoire du monde. C'est ici l'un des progrès les plus décisifs, parmi ceux qui ont concouru à amener la prépondérance des races savantes et civilisées sur les races barbares. L'écart entre le mode d'armement des unes et des autres



n'était pas suffisant jusque-là pour ne pas être parfois surmonté par l'effort surexcité des énergies individuelles. C'est là en effet ce qui avait permis aux barbares de renverser la savante organisation de l'empire romain. C'est par là que les tribus nomades de l'Arabie, fanatisées par l'islamisme, avaient détruit au VII^e siècle l'empire persan et enlevé à l'empire byzantin ses plus belles provinces. Un tel effort avait suffi pour que les hordes sauvages des cavaliers Mongols, sortis des déserts de l'Asie centrale, aient réussi à établir au XIII^e siècle, de la Pologne aux mers de Chine, sur les débris des civilisations chinoise et arabe, le plus vaste empire qui ait été connu jusqu'ici.

Au contraire, depuis l'emploi régulier des matières explosives à la guerre, les retours offensifs, jusque-là périodiques, de la barbarie ont cessé de se produire. Si de telles catastrophes paraissent désormais impossibles, si la puissance des races européennes s'étend partout à la surface de la terre, nous devons en savoir gré à la prépondérance insurmontable que les instruments scientifiques assurent aux races civilisées. Ce sont là des instruments que les races barbares ne sauraient ni construire, faute de connaissances théoriques suffisantes, ni maintenir longtemps en état; alors même qu'elles auraient réussi à se les procurer à prix d'or et à en connaître le maniement. Dès son apparition, la poudre de guerre a produit des effets comparables à ceux de l'imprimerie; elle a mis fin à la féodalité et assuré la prépondérance des pouvoirs centralisés: seuls capables de former les approvisionnements nécessaires et de fabriquer ces engins nouveaux, capables de détruire aisément les plus puissantes des anciennes forteresses.

Cette forme rationnelle et scientifique de la civilisation s'accroît chaque jour davantage. Le XVIII^e siècle en avait proclamé l'avènement prochain; le XIX^e l'a réalisé et étendu à tous les ordres d'activité.

Mais de là résulte une nouvelle conséquence, qu'il importe de ne jamais oublier. En effet, tous les peuples civilisés sont obligés pour conserver leur puissance matérielle, c'est-à-dire sous peine de déclin, de maintenir chacun chez soi le niveau des connaissances théoriques au point le plus élevé. Dans tous les ordres, dans celui des matières explosives en particulier, les armées se sont doublées de groupes de savants, principalement occupés à développer incessamment la théorie et à en contrôler continuellement les conséquences *a priori* par les vérifications expérimentales.

Aucune force peut-être à cet égard n'est plus étonnante que


celle que l'on tire des matières explosives; puissance également utile ou dangereuse, suivant la direction que lui donne la volonté humaine: car la matière est indifférente à nos intentions. C'est ainsi que nous avons vu de notre temps, à côté des applications les plus utiles à l'industrie ou les plus efficaces pour la guerre, l'emploi de ces matières proposé par des esprits exaltés, dans le but de changer par la force révolutionnaire et par la politique de la dynamite l'organisation des sociétés humaines. De grandes illusions se sont même élevées à cet égard. La force des matières explosives peut servir d'agent à des actes de vengeance individuelle; mais elle n'est guère susceptible d'être mise en œuvre d'une façon générale par des individus isolés; je dis de façon à produire des effets généraux sur la Société. De tels résultats exigent des engins coûteux, lents à construire, mis en œuvre par des bataillons disciplinés; bref, une organisation savante et compliquée, organisation qu'un gouvernement seul peut coordonner et mettre en branle.

Il est un autre intérêt, plus grand peut-être au point de vue purement abstrait, qui se présente dans l'étude des substances explosives. En effet, cette étude nous montre les états extrêmes de la matière, comme pression, température, force vive; états que nous ne sommes pas accoutumés à mettre en jeu dans nos expériences ordinaires. En général, nous opérons sous la pression atmosphérique, pression voisine de 1^{ks} par centimètre carré, c'est-à-dire, après tout, peu éloignée du vide. Nous agissons sur des substances maintenues à la température ordinaire, qui est fort voisine du zéro absolu; c'est-à-dire à une température à laquelle les gaz ne possèdent qu'une force vive bien faible, si on la compare à celle qu'on peut leur communiquer. C'est à cette limite inférieure des phénomènes que se rapportent la plupart de nos connaissances chimiques et la plupart des lois de notre Physique.

Or ce sont là des conditions bien éloignées de celles que la matière réalise effectivement, soit dans la profondeur de la terre, où les pressions peuvent atteindre jusqu'à un million d'atmosphères; soit à la surface des astres qui nous entourent, où les températures se comptent par milliers de degrés; soit encore dans le mouvement des projectiles lancés par les volcans et dans les révolutions des étoiles, des planètes et des comètes, astres animés de vitesses qui atteignent jusqu'à des centaines de kilomètres par seconde.

Sans prétendre atteindre ces limites extrêmes, placées hors de la portée de nos expériences, et dont l'analyse spectrale nous permet seule d'entrevoir les effets chimiques, nous pouvons cependant

étendre nos études bien au delà des données de nos expériences ordinaires, en nous attachant aux phénomènes offerts par les matières explosives. Les pressions qu'elles développent se comptent par milliers d'atmosphères ; leur température semble approcher de celle des astres eux-mêmes ; enfin, la vitesse avec laquelle se propagent leurs mouvements peut atteindre plusieurs milliers de mètres par seconde. Nous saisissons ainsi sur le vif une multitude de phénomènes, inaccessibles par toute autre méthode. De là une Physique, une Chimie, une Mécanique spéciales, qui sortent de nos habitudes et de nos conceptions communes. Dans l'ordre des actions naturelles, cependant, elles ne sont pas plus extraordinaires. Nous avons été habitués à construire nos théories et nos conceptions d'après un certain milieu, enfermé dans d'étroites limites. Or ce nouvel ordre de phénomènes change le milieu : voilà tout. Par là même, cette étude est éminemment intéressante pour le philosophe, qui cherche à se rendre compte de la portée réelle et de la généralité absolue des lois naturelles.



## APPENDICE.

## DES ORIGINES DE LA POWDRE ET DES MATIÈRES EXPLOSIVES.

Les projectiles incendiaires des anciens, fondés d'abord sur l'emploi de torches et de morceaux de bois enflammés, n'avaient pas tardé à être perfectionnés par l'usage de la poix, du soufre et des résines, substances faciles à enflammer, difficiles à éteindre. Une fois fondues, elles adhèrent fortement, en raison de leur viscosité, aux corps sur lesquels elles sont tombées; d'autre part, la chaleur produite par leur combustion même les rend de plus en plus fluides et les fait couler à la surface de ces mêmes corps, en y propageant partout l'incendie; enfin l'eau versée à leur surface ne les éteint qu'avec difficulté, parce qu'elle ne les dissout pas et ne s'y mélange point.

Cependant ces avantages n'ont rien d'absolu : on peut parvenir à éteindre les résines enflammées, si l'on réussit à les noyer sous l'eau, ou bien à les refroidir à l'aide d'une affusion abondante et subite d'eau, ou de sable, laquelle en abaisse la température jusqu'à ce degré où la combustion cesse. Les projectiles mêmes qui leur servaient de supports ne pouvaient être guère lancés avec une très grande vitesse, sans risquer de voir éteindre par l'action réfrigérante de l'air l'inflammation communiquée au départ.

Ce sont ces inconvénients que la découverte du feu grégeois tendait à faire disparaître et qui lui donnèrent tout d'abord une si grande réputation et un si grand avantage sur les anciens procédés incendiaires.

On a longtemps discuté sur la nature et sur les effets du feu grégeois. Le mystère dont sa fabrication et son emploi étaient entourés à Constantinople; le caractère magique de ce feu, que rien ne semblait pouvoir éteindre et qui, disait-on, communiquait la même propriété aux incendies allumés par lui, frappèrent fortement les imaginations des contemporains, et le retentissement de leur épouvante est venu jusqu'à nous. En réalité, le secret dont la composition du feu grégeois a été longtemps entouré est aujourd'hui complètement éclairci. On peut dire même qu'il n'a jamais été perdu. Les projectiles incendiaires, tels que les obus munis d'évents, par où s'échappaient de longs jets de feu et que l'armée allemande a jetés sur Paris en 1870, projectiles dont j'ai eu entre les mains des exemplaires recueillis à Villejuif, ces projectiles, dis-je, ne différaient probablement des marmites à feu décrites par les historiens arabes que par l'épaisseur plus grande des parois et par la projection des obus au moyen d'un canon, au lieu d'une arbalète à tour; mais la matière incendiaire était à

peu près la même. Les obus proprement dits, tombés sur Paris par milliers, en décembre 1870 et janvier 1871, lançaient de tous côtés, dans l'acte de leur explosion, des cartouches remplies de roche à feu, c'est-à-dire d'un mélange incendiaire presque identique au feu grégeois. Mais les effets mêmes de ces cartouches, une fois l'explosion produite, n'étaient guère plus redoutables que n'ont dû l'être autrefois ceux des traits à feu des Arabes. Il était facile, comme j'en ai été témoin, d'éteindre ces cartouches et d'arrêter l'incendie qu'elles étaient destinées à provoquer : je possède encore celles que j'ai ramassées dans une maison de la rue Racine, au moment même où elle venait d'être traversée par un obus. La substance inflammable dont elles sont remplies est un mélange de salpêtre, de soufre et d'un corps résineux.

C'était surtout lorsqu'il agissait sur des bâtiments en bois, navires, galeries de défense, tours roulantes, ou machines de siège, que le feu grégeois exerçait ses effets les plus redoutables, et qu'il justifiait la terreur inspirée aux peuples ignorants de son usage. Vis-à-vis des constructions de pierre, il n'était guère plus efficace que les obus à pétrole de la Commune, et son action sur les guerriers couverts de fer était si facile à éviter ou si peu dangereuse que Joinville, au milieu de descriptions effrayées qu'il nous en retrace, ne nous dit pas qu'un seul homme notable de l'armée des Croisés ait péri victime de l'attaque directe de ce feu.

Pour avoir une idée exacte du feu grégeois et de ses effets, il suffit de lire les Ouvrages classiques de M. Ludovic Lalanne (1), qui a reproduit et discuté les principaux passages des auteurs byzantins, source fondamentale en cette matière; le Livre de MM. Reinaud et Favé (2), qui ont exécuté le même travail sur les auteurs arabes; les extraits des auteurs chinois par le P. Gaubil; et l'Ouvrage magistral de M. Lacabane : *De la poudre à canon* (3).

Nous allons résumer ces documents authentiques, retrouvés par les érudits de notre temps; mais en les commentant et les éclairant à l'aide des lumières nouvelles, qui résultent de la connaissance expérimentale des effets des matières explosives et des lois de la Chimie.

C'est la découverte du salpêtre (*salpetræ*) et de ses propriétés qui a servi de point de départ.

Les efflorescences salines qui se forment à la surface de certaines roches et de certains terrains étaient connues des anciens. Rappelons, pour l'intelligence de ce qui suit, que la composition n'en est pas toujours la même : le sulfate de soude, le carbonate de soude, le chlorure de sodium, en particulier, pouvant donner lieu à des formations analogues à celle du véritable sel de pierre. Cependant la fleur de la pierre d'Assos, ville de Mysie, décrite par Dioscoride et

(1) *Recherches sur le feu grégeois*, 2^e édition; 1845. — Voir aussi JOLY DE MAZENOV, *Mémoires de l'Académie des Inscriptions*; 1778. — Voir encore TORTÉL, *Le Spectateur militaire*, p. 53, août 1841.

(2) *Du feu grégeois et des origines de la poudre à canon*; 1845.

(3) *Bibliothèque de l'École des Chartes*, 2^e série, t. I, p. 28; 1845.

par Plino, paraît bien identique à l'azotate de potasse. La neige de Chine était constituée par le même sel; et le nom de *baroud* (c'est-à-dire grêle), employé par les Arabes, semble rappeler la structure rayonnée de ce sel recristallisé dans l'eau.

Les anciens s'en servaient en matière médicale, pour ronger les excroissances charnues et déterminer la cicatrisation des ulcères indolents.

La connaissance de ces propriétés corrosives a-t-elle conduit, par une assimilation grossière, mais de l'ordre des raisonnements que font les peuples primitifs, à envisager le salpêtre comme une matière comburante? ou bien sa propriété d'entretenir la combustion, en faisant sur les charbons ardents, a-t-elle été découverte par hasard? C'est ce qu'il n'est guère possible de décider. En tous cas, cette aptitude comburante du nitre ne paraît pas avoir été connue des Grecs et des Romains.

Les Chinois semblent avoir eu les premiers l'idée d'en tirer parti, principalement pour la fabrication des artifices, comme en témoignent les noms de *sel de Chine* et de *neige de Chine*, donnés au salpêtre par les écrivains arabes. Mais il est difficile de préciser l'époque de cette découverte, antérieure d'ailleurs, comme beaucoup d'autres, par les premiers Européens qui ont traduit les livres chinois. Il est douteux que son application à la guerre soit plus ancienne en Chine qu'en Occident : les documents exacts cités au siècle dernier par les jésuites de Pékin⁽¹⁾, en réponse à une contestation de Cornuille de Pauv, disent seulement : « L'an 969 de J.-C., deuxième année du règne de Tai-Tsou, fondateur de la dynastie des Song, on présenta à ce prince une composition qui allumait les fleches et les portait fort loin. L'an 1002, sous son successeur Tchou-Tsong, on fit usage de tubes qui lançaient des globes de feu et des fleches allumées à la distance de 700 et même de 1000 pas⁽²⁾ ». Les missionnaires ajoutent que, suivant plusieurs savants, ces inventions remonteraient avant le VIII^e siècle. Observons qu'il s'agit ici de la fusée, et non des canons, ni même de la poudre à canon, comme le montrent les détails qui suivent.

En 1279, « on fabriqua une arme appelée *tho-ho-tsiung*, c'est-à-dire lance à feu impétueux; on introduisait un *nid de grains*⁽³⁾, dans un long tube de bambou, auquel on mettait le feu; un jet de flamme en sortait, puis le nid de grains était lancé avec bruit ». C'est la lance de guerre à feu; mais il n'est question ni du fusil ni du canon.

Le siège de la ville de Kai-foung-fou par les Mongols, en 1232, a été cité comme fournissant un exemple de l'emploi du canon, quoiqu'il ne donne pas un renseignement plus décisif. En effet, le P. Gaubil a fait observer avec raison que la machine employée dans ce siège, et désignée sous le nom de *ho-pno*, n'est probablement pas le canon, mais plutôt une machine à fronde,

(1) Je tire ces citations de l'Ouvrage de MM. Reinaud et Favé, p. 187.

(2) Ces distances sont probablement fort exagérées.

(3) Sorte de cartouche renfermant des grains de matières explosives.

lançant des pots à feu dont la flamme s'étendait au loin. Au siège de Siang-yang par les Mongols, soldats de Koublai-Khan, en 1271, les machines d'attaque furent construites non par des Chinois, mais par des ingénieurs occidentaux (Italiens et Arabes, ou plutôt Persans). C'étaient des machines à fronde, mues par des contre-poids et lançant des projectiles posants, ainsi qu'il résulte des récits concordants des historiens chinois et de Marco Polo.

Les Chinois ne possédaient donc alors, pas plus qu'aujourd'hui, le génie des inventions mécaniques, et ils étaient obligés d'emprunter les ingénieurs compétents à l'Europe et à la Perse. En 1621, les canons étaient encore inconnus en Chine.

Pendant, d'après une tradition constante, bien qu'elle n'ait peut-être pas été soumise à une critique approfondie, les Chinois, je le répète, paraissent avoir connu les premiers les compositions salpêtrées : mais ils en ignoraient la force expansive, et les documents authentiques semblent conduire à leur refusor la découverte des canons et de la poudre de guerre proprement dite. La date même attribuée plus haut à l'invention des fusées de guerre en Chine, c'est-à-dire la fin du x^e siècle de notre ère, ne remonte pas au delà de la date de cette même invention dans l'Occident.

C'est trois siècles auparavant, c'est-à-dire vers 673, que le feu grec ou grégeois apparaît pour la première fois dans l'histoire, comme inventé par l'ingénieur Callinicus. La flotte des Arabes qui assiégeait alors Constantinople fut détruite à Cyzique par son emploi et pendant plusieurs siècles le feu grégeois assura la victoire aux Byzantins, dans leurs batailles navales contre les Arabes et contre les Russes. Cette composition incendiaire, que l'eau n'éteignait point, était particulièrement efficace à une époque où les navires étaient obligés de se rapprocher pour combattre. Sa propriété de traverser l'air avec vitesse, en produisant un grand bruit et une flamme éclatante, frappait vivement les imaginations et augmentait la terreur que produisaient ses effets destructeurs. L'empereur Léon le Philosophe en décrit l'emploi, dans ses Institutions militaires, comme celui d'une matière disposée dans des tubes, d'où elle part avec un bruit de tonnerre et une fumée enflammée et va brûler les navires sur lesquels on l'envoie. On la lançait par de longs tubes de cuivre, placés à la proue des navires, au travers de la gueule des têtes d'animaux sauvages, destinés par leur aspect à augmenter l'effroi de l'ennemi. Jusqu'à quel point la force impulsive des gaz émis par la matière enflammée s'ajoutait-elle à celle des cordes tendues, dont le ressort constituait la force motrice initiale? C'est ce que le vague intentionnel des descriptions des auteurs grecs ne permet pas de décider.

Les Byzantins décrivent aussi des tubes à main (chirosiphons), destinés à être lancés au visage de l'ennemi avec la composition enflammée qu'ils renforcent. Enfin ils insistent, comme sur un phénomène extraordinaire, sur la propriété de la flamme du feu grégeois de pouvoir être dirigée en tous sens, même de haut en bas, au lieu de s'élever toujours de bas en haut, comme la flamme ordinaire. Cette propriété, due aux propriétés fusantes du mélange nitraté, n'a plus rien de surprenant pour nous : mais elle frappait alors les hommes d'étonnement, et elle concourait aux effets des ruc'ours de la nouvelle matière.

Les Grecs se réservèrent pendant longtemps le secret de cet agent : un ange l'avait donné, disait-on, à l'empereur Constantin et il était interdit, sous les anathèmes les plus effrayants, d'en faire part à l'ennemi. Cependant, par trahison ou corruption, la connaissance du feu grégeois finit par se répandre parmi leurs adversaires. S'il est douteux qu'il ait été employé lors des premières croisades, il est certain que l'emploi en était en pleine vigueur lors de la cinquième croisade et des suivantes. Ces dates mêmes semblent indiquer que ce n'est pas de la Chine, mais de Constantinople que la communication de la découverte se fit aux Musulmans, confondus sous le nom impropre d'Arabes, à cause de la langue employée par leurs historiens.

Ces Musulmans, c'est-à-dire les peuples turcs et persans combattus par les Croisés, cultivèrent le nouvel art et lui donnèrent des développements considérables. Ils attachèrent des compositions incendiaires à tous leurs traits, armes d'attaques et machines de guerre. Tantôt ils lançaient à la main des pots métalliques ou des balles de verre, qui se rompaient sur l'ennemi, en le couvrant de substances incendiaires; ou bien ils les attachaient à l'extrémité de bâtons et de massues, qu'ils brisaient sur l'adversaire en l'aspergeant de feu. Ils lançaient la matière enflammée au moyen de tubes; ils en garnissaient aussi des tubes placés à l'extrémité des lances tenues par les cavaliers, des flèches projetées par les arcs, des carreaux lancés par les machines; ils la plaçaient dans des pots à feu et des carcasses incendiaires, envoyés à de grandes distances par des arbalètes à tour et des machines à fronde. C'est ainsi que l'armée de Saint-Louis en Égypte fut assaillie par de gros tonneaux ou carcasses, remplis de matières incendiaires.

« Ung soir advint que les Turcs amenèrent ung engin qu'ilz appelloient la perrière, ung terrible engin à mal faire.... par lequel engin, il nous gettoient le feu grégeois à planté, qui estoit la plus horrible chose que onques jamès je veisse.... la manière du feu grégeois estoit telle qu'il venoit bien devant aussi gros que ung tonneau, et de longueur la queue en duroit bien comme d'uno demie canne de quatre pans. Il faisoit tel bruit à venir, qu'il sembloit que ce fust fouldre qui cheust du ciel et me sembloit d'un grant dragon voltant par l'air.... et gettoit si grant clarté qu'il faisoit aussi cler dedans nostre host, comme le jour, tant y avoit grant flamme de feu. » (JOINVILLE, *Histoire du roy Saint-Louis*.)

On trouve tout le détail de cet emploi dans un manuscrit arabe, pourvu de peintures, et dont l'auteur est mort en 1295, manuscrit traduit par Reinaud pour l'Ouvrage cité plus haut, lequel reproduit en même temps les figures dans un Atlas extrêmement curieux.

Le feu devint ainsi un moyen de blesser directement l'ennemi et un agent universel d'attaque, usages auxquels la combustion vive des compositions nitrées les rendait éminemment propres.

Au même ordre d'engins paraissent appartenir les traits tonnans et enflammés et les globes de feu lancés par les assiégés au siège de Nicéla en Espagne, à la même époque. Les faits divers, rapportés à tort par Casiri comme attestant l'emploi des canons en Espagne au XIII^e siècle, ainsi que les instruments



mis en œuvre par les Mongols en Chine, à la même époque, et que nous avons relatés plus haut, se rapportent aussi à l'emploi du feu projeté par les anciennes machines de guerre.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Les Grecs tiennent soigneusement cachée la composition du feu grégeois : dans les descriptions les plus minutieuses, celle d'Anne Comnène par exemple, au XI^e siècle, ils nous parlent de la poix, du naphthé, du soufre, toutes matières incendiaires que les anciens connaissaient déjà, mais sans dire un mot de l'ingrédient fondamental qui distinguait le feu grégeois des anciennes compositions, je veux dire le salpêtre : c'était là le secret.

Mais il n'existe plus pour les auteurs arabes et le caractère véritable des compositions qu'ils emploient ressort pleinement de leurs descriptions. Ainsi, dans le traité cité plus haut, les compositions qui y sont données renferment en général du salpêtre, associé en différentes proportions à des matières combustibles, dont la nature varie suivant les effets qu'on voulait produire.

Vers la même époque paraît avoir été écrit le célèbre Livre de Marcus Græcus : « *Liber ignium ad comburendos hostes* », ouvrage dont la date incertaine a été tantôt avancée, tantôt reculée entre le IX^e et le XIII^e siècle. Il renferme un grand nombre de recettes de compositions incendiaires à base de nitre, parmi lesquelles il en est de fort voisines de la poudre à canon. Mais, de même que les auteurs arabes, l'auteur parle surtout des propriétés incendiaires et il décrit seulement la fusée et le pétard, sans aller plus loin : on y reviendra tout à l'heure.

Le salpêtre lui-même n'avait pas à cette époque le degré de pureté qui assure des propriétés invariables aux matières explosives dont il constitue la base. Extrait d'abord par simple récolte à la surface du sol et des pierres, on n'avait pas tardé à chercher à le purifier par la cristallisation dans l'eau; mais la substance ainsi obtenue est un mélange de plusieurs azotates, fréquemment associés en outre avec du sel marin. Déjà les Arabes indiquent l'emploi des cendres pour le purifier : ce que nous justifions aujourd'hui par la présence du carbonate de potasse, qui précipite les sels calcaires et magnésiens. Mais cet emploi empirique, que ne dirigeait aucune connaissance précise du phénomène chimique, devait fournir des produits de pureté fort inégale : par suite, les effets incendiaires, balistiques et explosifs devaient varier extrêmement. Tantôt la matière fusait; tantôt elle donnait lieu à une explosion subite et redoutée, qui brisait les récipients et les armes. Aussi comprend-on l'opinion de ces auteurs, d'après laquelle l'emploi de telles matières était parfois plus dangereux pour ceux qui les mettaient en œuvre que pour leurs ennemis.

Cependant l'emploi même du feu grégeois avait mis sur la voie d'une nouvelle propriété : la force impulsivo des mélanges salpêtrés. En plaçant ceux-ci dans un tube et en les enflammant du côté fermé ou rétréci de ce tube, ils étaient chassés en avant avec violence. Au contraire, la flèche garnie d'un tube incendiaire, à laquelle on mettait le feu, ne tardait pas à perdre une portion de sa vitesse initiale, sinon même à reculer en arrière. De cette observation naquit la fusée, ou feu volant (*ignis volatilis ; tunica ad volandum*), décrit par les Arabes et par

Marcus Græcus. Ce dernier indique même une formule de composition explosive (1 partie de soufre, 2 parties de charbon de tilleul ou de saule et 6 parties de salpêtre), fort voisine de celle de la poudre de chasse et des poudres de guerre anglaises. Si le salpêtre de cette époque avait été de l'azotate de potasse sec et pur, cette composition aurait même détoné, au lieu de fusor : ce qui en aurait rendu l'emploi presque impossible; mais nous avons dit que le salpêtre d'alors était fort impur.

Les Arabes construisirent, d'après ce principe, des engins de guerre plus compliqués, tels que l'*œuf qui se meut et qui brûle* (1); deux ou même trois fusées y poussaient en avant un projectile incendiaire, également enflammé.

L'explosion fut aussi utilisée, mais plutôt pour épouvanter l'adversaire par le bruit du pétard (*tunica tonitruum furienis* de Marcus Græcus), que pour exercer une action directe.

C'est à cet état des connaissances et à cet usage des mélanges nitratés que se rapportent les phrases célèbres de Roger Bacon (1214-1292), si souvent citées, mais dont on a tiré des conséquences excessives:

« On peut produire dans les airs, dit cet auteur, du tonnerre et des éclairs, beaucoup plus violents que ceux de la nature. Il suffit d'une petite quantité de matière, de la grosseur du pouce, pour produire un bruit épouvantable et des éclairs effrayants. On peut détruire ainsi une ville et une armée (1). C'est un vrai prodige pour qui ne connaît pas parfaitement les substances et les proportions nécessaires. »

Bacon dit encore que « certaines choses ébranlent l'ouïe si violemment que, si on les emploie subitement, pendant la nuit et avec une habileté suffisante, il n'y a ni ville ni armée qui puisse y résister. Le fracas du tonnerre n'est rien en comparaison, et les éclairs des nuages sont loin de produire une pareille épouvante. On en a un exemple dans ce jouet d'enfant très répandu, qui se compose d'un sac en parchemin assez épais, de la grosseur du pouce et contenant du salpêtre : la violence de l'explosion produit un craquement plus formidable que les roulements du tonnerre, et un éclat qui efface les éclairs les plus puissants. »

On voit qu'il s'agit ici surtout des effets du pétard et de la fusée et non, comme on l'a cru, de quelque invention ou prédiction propre à Bacon. La composition qui produit ces effets est désignée par un anagramme, sous lequel on entrevoit une formule analogue à celle de Marcus Græcus.

Albert le Grand (1193-1283), ou l'auteur anonyme qui se cache sous son nom, dans son *Traité de Mirabilibus*, qui est de la même époque, reproduit les descriptions et les formules de Marcus Græcus sur la fusée et sur le pétard. Mais la force élastique proprement dite des mélanges explosifs et son application régulière au lancement des projectiles demeurèrent ignorées de tous ces auteurs.

Le feu grégeois et les compositions congénères étaient surtout redoutables comme agents incendiaires vis-à-vis des navires et des tours de bois et autres

(1) Par la terreur qu'inspire la détonation; voir plus loin.

machines de guerre, mais bien moins dangereuses pour les hommes, ainsi qu'il a été dit plus haut : leur emploi était plus atroce qu'efficace à la guerre. Le sentiment d'effroi produit par le bruit et la flamme une fois émoussé par l'habitude, on se garant assez facilement de la matière enflammée. Nous lisons dans Joinville que des hommes, des chevaux, bardés de fer à la vérité, furent couverts de feu grégeois, sans en avoir été blessés.

Les effets psychologiques de ce genre ont été fort recherchés autrefois en Orient, comme l'atteste l'emploi des chars armés de faux; celui des éléphants, etc. Nous avons vu reparaître ce même sentiment lorsqu'on a proposé pendant la Commune la mise en avant des bêtes féroces, déjà fâchées contre les Romains par les derniers défenseurs de l'indépendance grecque à Sicione; l'emploi plus moderne des obus chargés avec du sulfure de carbone renfermant du phosphore, mélange qui s'enflamme spontanément à l'air, celui des obus chargés d'acide cyanhydrique, etc. De tels procédés, après la première surprise passée, cessent d'être efficaces vis-à-vis des races courageuses et réfléchies comme les nôtres; parce que leurs effets sont moraux plutôt que matériels. Si quelques individus peuvent en être cruellement atteints, il est cependant facile aux armées de les éviter, avec un peu de sang-froid et de résolution.

Les terreurs récentes excitées en Angleterre et en France par l'emploi de la dynamite comme agent révolutionnaire sont nées des mêmes illusions et tomberont bientôt. S'il est vrai que l'on peut assassiner quelques hommes et exercer des vengeances individuelles avec de tels engins, il n'est pas moins certain que des imaginations surexcitées ont seules pu y voir les instruments efficaces des promoteurs des revendications sociales : car de tels agents ne sauraient produire que des effets localisés et limités, incapables d'exercer une influence matérielle tant soit peu étendue.

Mais revenons à l'histoire des matières explosives.

De nouvelles propriétés plus puissantes que les anciennes ne tardèrent pas à être découvertes dans les compositions salpêtrées, et elles menèrent à l'emploi définitif de la poudre à canon et à l'abandon de l'ancienne artillerie de guerre.

Vers la fin du XIII^e siècle, on voit apparaître la première notion claire de l'application de la force propulsive de la poudre pour lancer des projectiles. L'usage de la fusée conduisit à placer dans le même tube que celle-ci et en avant d'elle un projectile, lancé par la force impulsive de la fusée elle-même. Dans un manuscrit arabe, dont la date est rapportée au commencement du XIV^e siècle, on trouve le passage suivant (1) :

« Description du mélange que l'on fait dans le *medfaa* :

*Composition normale.*

10	drachmes de salpêtre;
2	» charbon;
1 $\frac{1}{2}$	» soufre.

(1) *Traité de la poudre*, par URBAN et von MEYER, traduit par DESORMEAUX, p. 7

» Le mélange est broyé en poudre fine et l'on en remplit le tiers du medfaa, mais pas plus; autrement il ferait sauter (le medfaa). On fait faire autour un (second) medfaa en bois, ayant pour diamètre l'ouverture du (premier) medfaa; on l'y enfonce (le second) en frappant fortement; on place dessus la bulle ou la flèche et l'on met le feu à l'amorce. On donne au (second) medfaa la mesure exacte jusqu'au-dessous du trou; s'il descend plus bas, le tireur reçoit un coup dans la poitrine. Qu'on y fasse attention! »

Qu'une invention pareille soit appliquée au pot à feu et nous arriverons à la découverte du canon. C'est ainsi que la force explosive de la poudre, redoutée d'abord comme incoercible et évitée comme dangereuse au plus haut degré, s'est tournée en un agent balistique. Nous touchons à la découverte fondamentale qui a changé l'art de la guerre.

D'après les documents précis que nous possédons aujourd'hui, cette découverte fut faite dans l'Europe occidentale, au commencement du XIV^e siècle; elle se répandit très rapidement et, dès la seconde moitié de ce siècle, nous la trouvons appliquée chez les principales nations.

Suivant Libri, on aurait fabriqué en 1326, à Florence, des canons métalliques: mais cet auteur a trop souvent antidaté et falsifié les documents qu'il dérobait pour les vendre pour que son témoignage soit accepté sans nouvelle vérification.

M. Lacabane a relevé, dans les registres de la Chambre des Comptes en France, une série de renseignements plus authentiques. En 1338, il y est fait mention de bombardes, à l'occasion des préparatifs faits pour une descente en Angleterre.

« Pots de fer pour traire (lancer) carreaux à feu; 48 carreaux empennés; une livre de salpêtre, une demi-livre de soufre vif pour traire ces carreaux. » Ces carreaux étaient de grandes flèches à pelote incendiaires, que l'on dirigeait contre les constructions en bois pour y mettre le feu. On voit par le poids du salpêtre que le nouvel engin était encore compté pour bien peu de chose; mais on voit aussi d'une façon certaine la substitution commençante de la force balistique de la poudre à celle des arbalètes à tour et des mangonneaux.

En 1339 (1338 vieux style), Barthélemy Dract, commissaire des guerres, présente à la Chambre des Comptes une note pour avoir poudre et choses nécessaires aux canons qui étaient devant Puy-Guillem, en Périgord: Ducango citait déjà cette note, il y a deux siècles.

À la défense de Cambrai (1339) figurent 10 canons, 5 de fer, 5 de métal (bronze), ainsi que la poudre pour les servir. C'étaient des engins de faible calibre; car ils coûtaient seulement 2 livres 10 sous 3 deniers chacun. On fabrique à Cahors en 1345 toute une artillerie: 24 canons de fer, 2600 flèches, 60 livres de poudre; l'usage des balles ou boulets de plomb est également cité à cette époque.

Nous arrivons ainsi à la bataille de Crécy (1346), où les Anglais mettent en ligne trois canons, lançant des petits boulets de fer et du feu.

À la même époque, nous voyons en Allemagne signaler les poudreries d'Augs-

bourg (1340), de Spandau (1344), de Liegnitz (1348). En 1360, on attribue à la fabrication de la poudre l'incendie de l'hôtel de ville de Lubeck.

Ce serait ici le lieu de citer le fabuleux Berthold Schwartz, réputé autrefois avoir découvert la poudre par hasard, dans le cours d'opérations alchimiques. Mais la date la plus probable de son existence, si celle-ci repose sur d'autres bases que des légendes populaires, ne le placerait pas avant le milieu du xiv^e siècle, époque à laquelle des documents authentiques établissent que l'usage de la poudre était déjà en pleine vigueur.

En 1351, il est aussi question en Espagne, au siège d'Alicante, de boulets de fer lancés par le feu.

La Russie commença à mettre en œuvre l'artillerie en 1389, la Suède en 1400.

Dès 1356, Froissart nous montre les canons et bombardes couramment employés. L'usage s'en répandit rapidement et toutes les grandes villes et châteaux-forts ne tardèrent pas à en être pourvus.

En même temps, le calibre des canons jetant de grosses pierres et des boulets de fer s'augmentait de jour en jour.

Les nouveaux engins ne s'établirent pas sans quelque résistance; outre que la difficulté de construire des tubes métalliques capables de résister à l'explosion rendait dangereux l'emploi des gros canons, les gens de guerre, habitués aux anciennes armes, méprisaient ces nouveaux procédés, qui tendaient à faire disparaître la supériorité due à la force personnelle des combattants; ils les regardaient même comme déloyaux. Le passage célèbre de l'Arioste, où Roland jette à la mer la première arme à feu, après en avoir vaincu le possesseur, nous montre la trace de ces préjugés. Les peuples qui avaient brillé par la supériorité de leurs archers, tels que les Anglais, résistèrent surtout pendant longtemps à l'abandon de leurs vieilles armes, naguère si efficaces. En 1573, ils refusaient encore d'abandonner leurs arcs et leurs flèches, et ceux-ci figurent même, en 1627, au siège de l'île de Ré.

La difficulté de fabriquer les mousquets en grande quantité s'est opposée pendant longtemps à leur emploi général; l'infanterie demeura armée de piques jusqu'au temps de Louis XIV.

La substitution de l'artillerie nouvelle des canons et bombardes à l'artillerie ancienne des mangonneaux, balistes et arbalètes à tour était alors faite depuis longtemps, à cause de la grande simplification qu'elle avait apportée dans l'art de la guerre. Les machines nouvelles étaient à la fois plus faciles à construire, à transporter, à manier et plus puissantes dans leurs effets. C'est avec l'artillerie de Jean Bureau que Charles VII acheva de chasser les Anglais de France au xv^e siècle; et la puissante artillerie de Charles VIII joua un rôle très important dans les guerres d'Italie. L'artillerie des Turcs contribua également beaucoup à la prise de Constantinople en 1453.

Ce n'est pas ici le lieu de retracer les progrès successifs de l'artillerie. L'histoire même de la fabrication du salpêtre en France, à partir du xvi^e siècle, a été résumée dans le présent Ouvrage (t. II, p. 345). Mais il convient de dire quelques mots des derniers usages du feu grégeois et d'insister sur l'application de la poudre aux mines, pour la guerre et pour l'industrie.

Le feu grégeois ne disparut pas tout d'un coup, à la façon d'un secret qui se serait perdu, comme on le supposait naguère. Son usage s'est poursuivi jusqu'au xvi^e siècle : il y figure alors dans les Traités de Pyrotechnie, sous le même nom et avec les mêmes formules qu'au xiii^e siècle. Mais cet agent, réputé si formidable à l'origine, avait cessé de frapper les imaginations, en même temps que sa formule avait été connue de tous et qu'il devenait d'une pratique courante. Ses effets étaient d'ailleurs surpassés par ceux de la poudre de guerre, dont il avait été le précurseur. Il tomba peu à peu en désuétude, sans être cependant jamais tout à fait inconnu : sa composition s'étant perpétuée dans celle des matières incendiaires employées jusqu'à nos jours par l'artillerie, matières peu efficaces d'ailleurs, si l'on en compare les effets destructeurs à ceux des projectiles creux et des substances explosives nouvelles.

En effet, l'emploi de la poudre, une fois bien établi, ne fut pas limité à lancer des projectiles; les artilleurs se familiarisèrent de plus en plus avec l'explosion, dont le bruit seul mettait jadis les bataillons en fuite. Ils apprirent à en régler les effets et l'appliquèrent dès le xv^e siècle à faire sauter les bâtiments et à augmenter les effets des mines souterraines. Jadis on faisait écrouler les fortifications par l'embranchement des étais des galeries, percées sous les fondations : on trouva plus efficace de placer dans ces galeries des amas de poudre confinés, dont l'explosion déterminait la chute soudaine des murailles.

L'explosion fut encore utilisée dans la guerre sous une autre forme et appliquée aux anciens projectiles incendiaires. Au lieu d'y placer des compositions fusantes, destinées simplement à propager le feu, on eut l'idée de renforcer les parois du projectile et d'y enfermer de la poudre, en s'arrangeant pour que l'inflammation de celle-ci ne se produisît pas en même temps que celle de la poudre du canon destiné à lancer le projectile. De là la bombe et l'obus, dont l'explosion, reproduite au loin, augmente les effets destructeurs des boulets.

L'usage de la bombe, proposé au xvi^e siècle, n'a pris une véritable importance qu'au xvii^e siècle, et cet engin n'a pas cessé d'être perfectionné, jusqu'à remplacer presque entièrement de nos jours les anciens boulets pleins.

C'est également vers la fin du xvii^e siècle que l'industrie des mines osa se servir de la force explosive de la poudre, comme d'un moyen régulier pour abattre les rochers et déblayer les obstacles.

Jusqu'à là on avait eu recours seulement pour ces effets à la force des bras de l'homme, combinée avec l'action du feu, qui désagrège les rochers, et parfois de l'eau, versée ensuite sur la pierre incandescente, qui se brise par l'effet d'un brusque refroidissement : réactions utilisées encore aujourd'hui chez certaines populations sauvages des montagnes de l'Inde et auxquelles paraît se rapporter ce vers de Lucrèce :

*Dissiliuntque fere ferventi saxa vapore;*

ainsi que la vieille tradition des rochers des Alpes, fondus à l'aide du vinaigre par Annibal :

*Rupes dissolvit aceto.*

L'emploi de la poudre noire a fait oublier ces vieilles pratiques. C'est à sa puissance et à l'énergie plus grande encore des nouvelles matières explosives que sont dus les immenses développements donnés dans notre siècle aux travaux des mines, des routes, des tunnels, des ports et des chemins de fer : travaux presque impraticables, en raison de leur coût et de leur difficulté, s'il avait fallu les exécuter comme autrefois à l'aide des bras humains. C'est la force des agents chimiques qui les accomplit aujourd'hui.

2

3

4



The first part of the document discusses the early years of the nation, from the founding of the colonies to the American Revolution. It covers the struggles for independence and the establishment of the new government.

The second part of the document focuses on the period of territorial expansion and the westward movement. It details the acquisition of new lands and the challenges faced by settlers in these regions.

The third part of the document examines the political and social changes that shaped the nation during the 19th century. It discusses the rise of sectionalism and the impact of the Industrial Revolution.

The fourth part of the document addresses the Civil War and its aftermath. It explores the causes of the conflict, the war itself, and the Reconstruction period that followed.

The fifth part of the document looks at the late 19th and early 20th centuries, including the Gilded Age and the Progressive Era. It discusses the rise of big business and the efforts to reform society.

The sixth part of the document covers the 1920s and the Great Depression. It examines the economic challenges of the time and the political movements that emerged in response.

The seventh part of the document discusses the World War II era and the post-war period. It details the United States' role in the war and the changes that followed.

The eighth part of the document focuses on the Cold War and the 1960s. It explores the tensions between the United States and the Soviet Union and the social movements of the time.

The ninth part of the document examines the 1970s and the 1980s. It discusses the economic challenges of the 1970s and the conservative resurgence of the 1980s.

The tenth part of the document covers the 1990s and the early 2000s. It discusses the end of the Cold War and the challenges of the new millennium.

The eleventh part of the document looks at the 21st century and the current state of the nation. It discusses the impact of globalization and the challenges of the future.

The twelfth part of the document provides a concluding overview of the history of the United States, highlighting key events and themes.

The thirteenth part of the document discusses the role of the federal government in the nation's history and the ongoing debate about its powers.

The fourteenth part of the document examines the impact of the Supreme Court on the nation's development and the balance of power between the branches of government.

The fifteenth part of the document discusses the role of the states in the federal system and the ongoing struggle for federalism.

The sixteenth part of the document looks at the role of the judiciary in protecting individual rights and the impact of the Bill of Rights.

The seventeenth part of the document discusses the role of the press in the nation's history and the importance of a free press.

# TABLE ANALYTIQUE

DU TOME SECOND.

## LIVRE DEUXIÈME.

### THERMOCHEMIE DES COMPOSÉS EXPLOSIFS (SUITE).

Pages.

- 3.... CHAPITRE IX. — CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS QUI DÉRIVENT DE L'ACIDE AZOTIQUE ASSOCIÉ AVEC LES COMPOSÉS ORGANIQUES.
- § 1. *Notions générales.* — Composés dérivés de l'acide azotique, leur caractère explosif, leur force : elle dérive d'une combustion interne. — La chaleur produite par celle-ci est d'autant plus grande que l'union préalable de l'acide avec le principe organique a dégagé moins de chaleur.
- 4.... Mesures de celle-ci.  
Explosions avec combustion totale et avec combustion incomplète, nature des produits.
- 5.... Chaleur de formation depuis les éléments; chaleur de combustion totale; chaleur de décomposition. — Pression constante et volume constant. — Calculs inverses. — Produits complexes.
- 6.... Détonation dans une atmosphère d'oxygène pur.  
Emploi d'un corps comburant : chlorate de potasse, azotate d'ammoniac, azotate de potasse.
- 7.... Compositions dues au poids de l'agent comburant; oxydes métalliques (cuivre, plomb, argent, mercure, étain, antimoine).
- 8.... Sels formés à l'avance avec un acide explosif; énergie et sécurité comparées.  
Calcul de la chaleur de formation du générateur. — Éthers et corps nitrés; diversité de réactions. — Éthers des alcools à fonction mixte (celluloses).
- 9.... *Première section.* — § 2. *Composés nitrés en général.* — Leur formation et leurs réactions. — Série aromatique.
- § 3. *Benzine nitrée.* — Expériences calorimétriques sur sa formation.
- 12.... Formation depuis les éléments. — Décomposition. — Combustion totale.
- 13.... § 4. *Benzine binitrée.* — Expériences calorimétriques.
- 15.... La chaleur dégagée est proportionnelle au nombre d'équivalents d'acide fixés. — Pourquoi les alcalis ne régénèrent pas la benzine et l'acide azotique. — Comparaison de la formation d'un corps nitré avec une oxydation.

Pages.	
16....	Formation depuis les éléments. — Combustion totale. § 5. <i>Benzine chloronitrée.</i> § 6. <i>Acide nitrobenzoïque.</i>
17....	§ 7. <i>Dérivés nitrés de la série aromatique en général.</i> — Autres dérivés. — Formule générale de la chaleur de formation de ces composés depuis les éléments et de leur chaleur de combustion totale.
18....	Pourquoi les dérivés nitrés se forment de préférence aux dérivés sulfuriques, au moyen d'un mélange nitrosulfurique. § 8. <i>Phénol trinitré ou acide picrique et ses sels.</i> — Calcul de sa chaleur de formation depuis l'acide et le phénol; depuis les éléments.
19....	<i>Picrate d'ammoniaque.</i> — Calculs. — Expériences. <i>Picrate de potasse.</i> — Calculs. — Expériences. — Décomposition explosive; son équation.
20....	<i>Deuxième section.</i> — <i>Éthers azotiques des alcools proprement dits.</i> § 9. <i>Notions générales.</i> — Formation. — Régénération de l'acide et de l'alcool. — Explication de cette réaction par comparaison avec celles des corps nitrés. — Instabilité plus grande et énergie supérieure des éthers azotiques.
21....	§ 10. <i>Éther azotique.</i> — Expériences sur sa formation thermique.
22....	Chaleur dégagée par la réaction de l'acide sur l'alcool. — Dissolution. — Formation en solution étendue. — Formation depuis les éléments.
23....	Décomposition explosive. — Combustion totale.
24....	§ 11. <i>Nitroglycérine.</i> — Formation dans le calorimètre. — Chaleur dégagée par l'union de l'acide et de la glycérine. Formation depuis les éléments. — La combustion totale et la décomposition explosive se confondent. — Expériences. — Ratés de détonation.
25....	§ 12. <i>Nitromannite.</i> — Formation depuis l'acide et la mannite. — Depuis les éléments. — Combustion totale et décomposition explosive. — Expériences.
26....	§ 13. <i>Chaleur de formation des éthers azotiques en général.</i> — Formules générales. — Formation depuis l'acide et l'alcool. — Depuis les éléments. — Combustion totale. — Décomposition explosive. — Exemples : éther méthylazotique; glycol diazotique.
28....	§ 14. <i>Dérivés azotiques des alcools complexes.</i> — Leurs caractères spéciaux et leur chaleur de formation. § 15. <i>Amidon azotique (xyloïdine).</i> — Expériences calorimétriques. Formation depuis l'acide et l'amidon, depuis les éléments. — Combustion totale.
29....	§ 16. <i>Cellulose perazotique ou poudre-coton.</i> — Formules diverses. — Préparation calorimétrique. — Formation depuis l'acide et le coton.
31....	Chaleur de décomposition. — Combustion totale. — Formation par les éléments.
32....	Études sur les produits de décomposition en vases clos sous diverses densités de chargement, par MM. Sarrau et Vieille; ratés de détonation.
34....	CHAPITRE X. — COMPOSÉS DIAZOÏQUES. — AZOTATE DE DIAZOBENZOL. § 1. <i>Notions générales.</i> — Dérivés azotés divers. — Dérivés dia-

Pages.	
	zoïques : leurs caractères. — Excès d'énergie qu'ils renferment; propriétés explosives.
35....	§ 2. <i>Azotate de diazobenzol.</i> — Préparation. — Stabilité : lumière; humidité; choc; échauffement. — Densité.
37....	Formation depuis les éléments. — Décomposition par l'eau.
38....	Chaleur de détonation : analyse des produits. — Équation de décomposition; charbon azoté.
41....	Chaleur de combustion totale. — Reproduction d'acide azotique.
42....	CHAPITRE XI. — CHALEUR DE FORMATION DU FULMINE DE MERCURE. Analyse. — Chaleur de décomposition.
43....	Formation depuis les éléments. — Combustion totale par l'oxygène; par le chlorate de potasse.
45....	CHAPITRE XII. — CHALEURS DE FORMATION DE LA SÉRIE CYANIQUE.
	§ 1. <i>Historique.</i> — Importance du cyanogène et de ses dérivés. — Mes expériences calorimétriques. — Intervention de la chaleur de formation de l'ammoniaque dans les calculs et rectifications.
46....	§ 2. <i>Cyanogène.</i> — Chaleur de formation : principes sur lesquels la mesure repose. — Combustion ordinaire. — Détonation.
47....	Le cyanogène est formé avec absorption de chaleur, ce qui explique son rôle de radical composé.
48....	§ 3. <i>Acide cyanhydrique.</i> — Trois méthodes indépendantes pour en mesurer la chaleur de formation.
49....	<i>Première méthode</i> : combustion de l'acide cyanhydrique.
50....	<i>Deuxième méthode</i> : transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque. — Détail de l'expérience et des calculs.
56....	Vaporisation de l'acide cyanhydrique. — Dissolution.
58....	<i>Troisième méthode</i> : transformation du cyanure de mercure en chlorure de mercure, acide carbonique et ammoniaque.
59....	Moyenne des trois méthodes. — Chaleur de formation de l'acide cyanhydrique gazeux, liquide, dissous.
60....	C'est une combinaison endothermique; conséquences. — Hypothèse sur le carbone gazeux, envisagé comme générateur du cyanogène et de l'acétylène.
61....	Formation de l'acide cyanhydrique par le cyanogène et l'hydrogène libres. — Expériences. — Synthèse par l'acide et l'azote libres. Production par le formiate d'ammoniaque. — Formamide.
63....	La fixation des éléments de l'eau sur les composés organiques dégage de la chaleur : importance de ce fait pour la chaleur animale.
64....	§ 4. <i>Cyanure de potassium.</i> — Formation depuis l'acide et la base. — Dissolution. — Formation depuis les éléments. — Synthèse effective.
65....	Union du cyanogène et du potassium; comparaison avec les éléments halogènes. — Faiblesse relative de l'acide cyanhydrique.
66....	Transformation du cyanure en formiate; destruction de celui-ci. § 5. <i>Cyanhydrate d'ammoniaque.</i> — Acide et base gazeux; dissous. — Formation par les éléments.
67....	§ 6. <i>Cyanures métalliques.</i> — Union directe du cyanogène et des métaux. — Chaleur dégagée.
68....	§ 7. <i>Cyanure de mercure.</i> — Acide et oxyde. — Dissolution. — Formation par les éléments. — Cyanogène et mercure.

- Pages.
- 69.... Préparation du cyanogène.  
Substitution du chlore au cyanogène et formation du chlorure de cyanogène.
- 70.... Déplacements réciproques des acides chlorhydrique et cyanhydrique unis à l'oxyde de mercure, dans l'état anhydre et dans l'état dissous. — Explication des phénomènes. — Cyanure alcalin et chlorure de mercure.
- 73.... Oxycyanure de mercure.  
§ 8. *Cyanure d'argent*. — Acide et base. — Réactions. — Formation depuis les éléments. — Cyanogène et argent.
- 75.... Comparaison des cyanures avec les chlorures, bromures, iodures de potassium, de mercure et d'argent.  
§ 9. *Cyanures doubles*. — Cyanure de mercure et de potassium. — Cyanure d'argent et de potassium; acide argentocyanhydrique.
- 78.... Cyanoferrure de potassium. — Dissolution; neutralisation. — L'acide ferrocyanhydrique est un acide fort.
- 80.... Bleu de Prusse.  
L'acide cyanhydrique, acide faible, associé au cyanure de fer constitue un acide puissant.
- 81.... Formation de l'acide ferrocyanhydrique depuis l'oxyde de fer.
- 87.... Pourquoi l'oxyde de fer déplace la potasse dans le cyanure de potassium dissous.  
Constitution d'un type moléculaire nouveau, avec dégagement de chaleur.
- 83.... Cyanures doubles.
- 84.... Renversement des affinités entre les oxydes alcalins et les oxydes métalliques. — Interprétations thermochimiques; réserve d'énergie spéciale de l'acide cyanhydrique.  
Formation du ferrocyanure depuis les éléments.
- 85.... § 10. *Chlorure de cyanogène*. — Transformation en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque: expérience calorimétrique.
- 88.... Chaleur de formation depuis les éléments. — Vaporisation.
- 90.... Union du cyanogène et du chlore. — Chlore et cyanure de mercure.
- 91.... Comparaison entre le cyanogène et les éléments halogènes.  
Substitution du chlore au cyanogène en général.
- 92.... Action de l'eau sur le chlorure de cyanogène. — Chaleur de combustion.  
§ 11. *Iodure de cyanogène*. — Synthèse calorimétrique. — Dissolution. — Formation depuis les éléments. — Iode et cyanogène. — Substitution.
- 94.... § 12. *Cyanate de potasse*. — Action de l'acide chlorhydrique. — Dissolution.
- 95.... Formation depuis les éléments. — Depuis le cyanogène.
- 96.... Comparaison avec l'action du chlore sur les alcalis.  
Formation par l'oxydation du cyanure de potassium. — Comparaison avec les oxydes des éléments halogènes.
- 97.... Combustion totale du cyanate de potasse. — Sa transformation en ammoniaque par l'eau; par l'oxygène et la vapeur d'eau.
- 99.... CHAPITRE XIII. — CHALEUR DE FORMATION DES SELS PRODUITS PAR LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE ET DES ACTIFS ÉLÉMENTS HALOGENES.  
§ 1. *Notions générales*.

Pages.	
	§ 2. <i>Formation thermique de l'acide chlorique et des chlorates.</i> — Nombres des divers auteurs.
100....	Expériences calorimétriques faites avec le chlorate de baryte.
102....	Chaleur de formation de l'acide chlorique depuis les éléments. — Son changement en acide chlorhydrique et oxygène.
103....	Chlorates changés en chlorures et oxygène, à l'état dissous et à l'état anhydre. — La combustion effectuée par le chlorate de potasse dé- gage plus de chaleur que par l'oxygène libre. Formation des chlorates depuis les éléments.
104....	Formation comparée des différents composés oxygénés du chlore et leurs métamorphoses réciproques.
105....	Degrés successifs d'oxydation du chlore : anomalies entre les quan- tités de chaleurs successives.
107....	Essais sur l'acide chloreux.
	§ 3. <i>Formation thermique de l'acide perchlorique et de ses sels.</i> — Différence de réactions de l'acide pur et de l'acide étendu. — Ses hydrates.
108....	Acide pur cristallisé. — Chaleur de dissolution; sa grandeur excep- tionnelle. — Décomposition spontanée; variation du titre acidimé- trique. — Conditions de distillation et de préparation de l'acide pur.
109....	Réactions oxydantes en solution étendue; extrême stabilité.
110....	Réactions violentes de l'acide pur. — Multiplicité de ses modes de décomposition.
111....	Union avec les bases. — Dissolution des perchlorates. Chaleur de formation depuis les éléments : oxydation du picrate de potasse.
112....	Données sur la chaleur de formation de l'acide et des sels. — Explica- tion de la stabilité de l'acide étendu et de l'instabilité de l'acide pur.
113....	Le changement du perchlorate de potasse en chlorure est endother- mique. Le chlorate se change en perchlorate avec dégagement de chaleur. Décomposition explosive du perchlorate d'ammoniaque.
114....	Hydrates successifs de l'acide perchlorique, indices de son caractère polybasique.
115....	§ 4. <i>Composés oxygénés du brome.</i> — Bromate de potasse. — Disso- lution. — Réduction. — Chaleur de formation de l'acide bromique.
116....	Acide hypobromeux. — Chaleur de formation. — Dose de brome dissoute par les alcalis.
	§ 5. <i>Acide iodique et iodates.</i> — Iode et potasse étendue : phéno- mènes thermiques. — Hypoiodite instable.
118....	Chaleur de neutralisation de l'acide iodique. — Dissolution, dilution.
119....	Acide anhydre et hydraté.
120....	Dissolution des iodates de potasse. Formation de l'acide iodique par les éléments. — Son hydratation. Formation des sels depuis les éléments : iodate neutre et acide.
121....	Comparaison avec les chlorates et les bromates. — Stabilité relative de l'iodate.
122....	Réactions successives des alcalis et des corps halogènes comparés.

Pages.

- 123.... **CHAPITRE XIV. — OXALATES MÉTALLIQUES.**  
Composés non azotés formés en vertu d'une suite de réactions exothermiques et susceptibles de donner lieu à des phénomènes explosifs. — Combustion interne qui amène les éléments à l'état où ils ont dégagé le plus de chaleur possible. — Oxalates métalliques. — Conditions pour qu'ils soient explosifs.
- 123.... Formation thermique de l'acide oxalique par les éléments. — Formation thermique des oxalates.
- 125.... Oxalates transformables en acide carbonique et métal avec dégagement de chaleur. — L'acide oxalique est à la limite. — Les oxalates de mercure et d'argent dégagent de la chaleur; le dernier surtout est fort explosif.

## LIVRE TROISIÈME.

## FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES ET PARTICULIER.

- 129.... **CHAPITRE I^{er}. — CLASSIFICATION DES EXPLOSIFS.**  
§ 1. *Définition des explosifs.* — Tout système capable de développer des gaz; gaz comprimés. — Il n'est pas nécessaire que la température s'élève. — Dans la pratique, il faut que la transformation soit rapide et accompagnée de chaleur. — Stabilité du système initial et conditions qui en déterminent la destruction.
- 130.... § 2. *Liste générale des explosifs.* — *Premier groupe* : gaz explosifs et congénères.  
*Deuxième groupe* : mélanges gazeux détonants.  
*Troisième groupe* : composés minéraux définis, explosifs, solides ou liquides.  
*Quatrième groupe* : composés organiques définis explosifs, solides ou liquides.
- 131.... *Cinquième groupe* : mélanges de composés explosifs définis avec des corps inertes.  
*Sixième groupe* : mélanges formés par un composé oxydable explosif et un corps oxydant non explosif.
- 132.... *Septième groupe* : mélanges à base oxydante explosive.  
*Huitième groupe* : mélanges formés par des corps oxydables et des corps oxydants, solides ou liquides, dont aucun n'est explosif séparément.
- 133.... § 3. *Division du troisième Livre.*
- 134.... **CHAPITRE II. — DONNÉES GÉNÉRALES RELATIVES A L'EMPLOI D'UN EXPLOSIF DÉTERMINÉ.**  
§ 1. *Données théoriques.* — Équation chimique.
- 135.... Chaleur de formation des composants et des produits. — Chaleurs spécifiques, température.
- 136.... Densités. — Pressions. — Travail initial qui détermine la réaction. — Loi des vitesses.
- 137.... Travail total.
- 138.... Notions empiriques sur la force des matières explosives : capacité produite dans un bloc de plomb.

140....	§ 2. <i>Questions pratiques relatives à l'emploi des matières explosives.</i> — Petitesse du volume. — Brièveté de la transformation. — Mesure empirique de la force.
141....	Maniement et transport. — Conditions connues de la détonation.
142....	Effets prévus à l'avance. — Les armes ne doivent pas être détériorées. Gaz délétères. — Fumée. — Effets pyrotechniques. — Facilité de division.
143....	Compression. — Capsules et amorces.
	§ 3. <i>Questions pratiques relatives à la fabrication.</i> — Prix de revient. — Installation régulière et sans danger. — Vapeurs nuisibles. — Bruit, dégâts, etc.
144....	§ 4. <i>Questions pratiques relatives à la conservation.</i> — Décompositions spontanées. — Lumière. — Variations de température; congélation; vaporisation. — Conditions hygrométriques.
145....	Atmosphère marine. — Action massive de l'eau liquide. — Exsudation lente.
146....	Influence des secousses. — Action lente des métaux.
	§ 5. <i>Épreuves de stabilité.</i> — Stabilité à l'air. — Neutralité. — Exsudation dans diverses conditions. — Choc. — Immersion. — Chaleur.
149....	CHAPITRE III. — GAZ EXPLOSIFS ET MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS.
	§ 1. <i>Division.</i>
	§ 2. <i>Gaz explosifs et congénères.</i> — La chaleur dégagée est égale à la chaleur absorbée dans leur formation.
150....	Ozone : chaleur, température, pression. — Ozone mêlé d'oxygène.
151....	Acide hypochloreux.
	Gaz détonant sous l'influence du fulminate : bioxyde d'azote; acétylène; cyanogène.
152....	§ 3. <i>Mélanges gazeux détonants.</i> — Tableau des données relatives aux principaux.
156....	Leur travail maximum. — Comparaison avec le travail des explosifs liquides ou solides.
	Les pressions théoriques sont beaucoup plus fortes que les pressions observées. — Discussion fondée sur la vitesse de la réaction, la variation des chaleurs spécifiques et la dissociation.
157....	Chiffres observés : Bunsen, Mallard et Le Châtelier, Berthelot et Vieille.
158....	Mélanges constitués par l'air; grison, etc. — Chiffres calculés et observés.
160....	Abaissement de la température. — Gaz inertes : Hirn, Mallard et Le Châtelier, Berthelot et Vieille.
161....	Limite d'inflammabilité; ses variations suivant le procédé d'inflammation.
162....	Flammes disséminées; phénomènes de la Solfatare.
163....	Diversité des effets mécaniques. — Influence de la pression et de la température initiale.
	Température d'inflammation : Davy; Mallard et Le Châtelier. — Temps nécessaire.
164....	Oxydations lentes. — Changement de caractère du phénomène.
165....	Gaz sulfurés et divers.



- Pages.
- 165.... Combustion par les oxydes de l'azote; par les agents oxydants. — Coût de l'émminagasiage de l'oxygène. — Machines empruntant leur force à des matières explosives. — Machines à gaz. — Mélanges faits sous la pression atmosphérique. — Mélanges comprimés à l'avance.
- 167.... § 4. *Mélanges de gaz liquéfiés et liquides analogues.* — Protoxyde d'azote. — Gaz hypoazotique; panclastites. — Tableau.
- 169.... § 5. *Gaz et poussières combustibles.* Caractères généraux de ces mélanges. — Observations. — Mélanges d'air et de charbon. — Calculs. — Mélanges d'air et d'amidon. — Mélanges d'air et de soufre.
- 170.... Variations incessantes dans la loi de répartition des matières. — Limites de combustibilité très étendues. — Changement dans le caractère explosif du phénomène. — Amplification de la flamme. — Propagation du feu.
- 171.... Rôle des matières volatiles. — Rôle d'une petite quantité de gaz combustible. — Poussières inertes et poussières combustibles.
- 173.... CHAPITRE IV. — COMPOSÉS EXPLOSIFS NON CARBONÉS.
- § 1. *Division.*
- § 2. *Sulfure d'azote.* — Composition. — Propriétés. — Chaleur. — Volume des gaz. — Température. — Pression permanente. — Pression théorique. — Chiffres observés. — Remarques.
- 175.... § 3. *Chlorure d'azote.* — Composition. — Propriétés. — La chaleur dégagée est mal connue. — Pression permanente.
- 177.... Discussion des effets. — Absence de dissociation et courte durée de la transformation.
- 178.... § 4. *Chlorate de potasse.* — Composition. — Propriétés. — Réactions. — Chaleur et volume gazeux. — Température. — Pression permanente. — Pression théorique.
- 181.... § 5. *Azotite d'ammoniaque.*
- 182.... § 6. *Azotate d'ammoniaque.* — Composition. — Chaleur de formation. — Multiplicité des modes de décomposition et données relatives à chacun d'eux.
- 187.... § 7. *Perchlorate d'ammoniaque.*
- 189.... § 8. *Bichromate d'ammoniaque.*
- 192.... CHAPITRE V. — ÉTHERS AZOTIQUES PROPREMENT DITS.
- 192.... § 1. *Division.*
- § 2. *Éther éthylazotique.* — Composition. — Propriétés. — Chaleur de formation. — Décomposition. — Volume des gaz. — Température. — Pression permanente. — Pression théorique.
- 194.... § 3. *Éther méthylazotique.*
- 196.... § 4. *Éther glycolidiazotique.*
- 197.... § 5. *Nitroglycérine.* — Ses effets. — Composition. — Propriétés. — Action du choc, de la lumière, de l'électricité, de la chaleur. — Inflammation. — Détonation.
- 199.... Chaleur dégagée. — Volume des gaz. — Calcul et observation.
- 200.... Température. — Pression permanente. — Pression théorique. — Observations.

Pages.	
201....	Résumé. — Discussion des effets produits par la nitroglycérine.
204....	§ 6. <i>Nitromannite</i> . — Données théoriques et pratiques.
207....	CHAPITRE VI. — DYNAMITES.
	§ 1. <i>Dynamites en général</i> . — Découverte. — Propriétés. — Nécessité d'amorces spéciales. — Absence de hourrage.
208....	Classification. — Dynamites à base inerte et à base active. — Base active simultanée. — Base combustible simple. — Base mixte. — Base combustible explosive. — Dynamite à base d'azotates. — A base de pyroxyle; gomme explosive. — Proportions relatives diverses.
210....	Exigences de la pratique : puissance du mélange; homogénéité; stabilité; exsudation; congélation; ses effets.
211....	Sensibilité au choc. — Addition du camphre. — Précautions relatives aux amorces.
212....	§ 2. <i>Dynamite proprement dite</i> . — Usages. — Nature de la silice employée.
213....	Préparation. — Propriétés. — Dynamite gelée; précautions que nécessite son emploi. — Action de la chaleur.
214....	Décomposition spontanée.
215....	Action de l'eau. — Action du choc. — Vitesse de détonation. — Gaz produits.
216....	Discussion théorique des effets de la dynamite.
217....	§ 3. <i>Sur la fabrication de la dynamite pendant le siège de Paris</i> . Ses applications. — Déblai des glaces.
219....	§ 3. <i>Dynamite à base d'azotate d'ammoniaque</i> .
221....	§ 4. <i>Dynamite à base de cellulose azotique</i> . — Historique. — Dynamite gomme. — Propriétés. — Rôle du camphre.
222....	Sensibilité moindre au choc. — Difficulté de détonation.
223....	Action de l'eau. — Densité. — Action de la chaleur.
224....	Calculs théoriques. — Expériences.
226....	CHAPITRE VII. — Poudre-coton et celluloses azotiques.
	§ 1. <i>Historique</i> . — Schönbein. — Accidents. — Abel. — Poudre-coton comprimée. — Elle s'applique surtout aux usages militaires. — Poudre-coton humide et paraffinée.
227....	Poudre-coton associée à des agents oxydants; poudres Schultze.
228....	§ 2. <i>Celluloses azotiques : leur composition</i> . — Expériences de M. Vieille. — Degrés divers de nitrification.
230....	§ 3. <i>Fulmicoton proprement dit</i> . — Propriétés. — Hydrocellulose azotique. — Conditions de combustion. — Conditions et épreuve de stabilité. — Durée. — Explosions par influence.
231....	Vitesse de propagation de l'explosion dans les cordaux détonants.
232....	Comparaison des effets avec ceux de la dynamite; oxyde de carbone. — Composition chimique. — Chaleur de formation du coton-poudre et du collodion. — Chaleur de combustion totale; chaleur de décomposition.
234....	Équation. — Variation des produits suivant la densité de chargement. — Chaleur calculée et volume du gaz. — Pression permanente. — Pression théorique. — Expériences.

Pages.	
236. . . .	Comparaison avec les autres matières explosives. § 4. <i>Fulmicoton hydraté</i> . — Proportions diverses d'eau. — Influence de celle-ci. — Calcul de la pression.
238. . . .	<i>Coton-poudre paraffiné</i> . Celluloïde. — Conditions où il peut détoner.
239. . . .	§ 5. <i>Fulmicotons nitrates</i> . — Mélange formé par l'azotate d'ammoniaque. — Formule de combustion totale. — Raté de détonation. — Chaleur; volume des gaz; pressions. — Expériences.
241. . . .	§ 6. <i>Fulmicoton à l'azotate de potasse</i> . — Équation. — Expériences. — Caractère incomplet de la réaction. — Calculs théoriques. — Résultats expérimentaux. — Pressions observées. — Ce mélange est peu avantageux.
244. . . .	Fulmicoton mêlé d'azotate de baryte; d'azotate de soude. Poudre au bois pyroxylé (poudre Schultze) : préparation; composition; propriétés.
245. . . .	§ 7. <i>Fulmicoton chloraté</i> . — Calculs théoriques. — Dangers de son emploi.
247. . . .	CHAPITRE VIII. — ACIDE PIRIQUE ET PICRATES.
	§ 1. <i>Historique</i> .
	§ 2. <i>Acide pierique</i> . — Propriétés. — Action de la chaleur. — Inflammation de la poussière. — Calculs. — Mélanges avec les azotates, avec le bichromate, etc. — Défaut de stabilité de ces mélanges, surtout en présence de l'eau.
249. . . .	§ 3. <i>Picrate de potasse</i> . — Propriétés. — Action de la chaleur. — Sensibilité.
250. . . .	Chaleur de formation et de combustion. — Décomposition explosive. — Ses produits. — Équation. — Chaleur de décomposition. — Volume des gaz. — Pression. — Expériences.
251. . . .	§ 4. <i>Picrate de potasse nitraté</i> . — Formule. — Chaleur; volume des gaz; pression théorique. — Mélanges divers.
252. . . .	§ 5. <i>Picrate de potasse chloraté</i> . — Formule. — Calculs. — Les avantages ne compensent pas les dangers de son emploi.
253. . . .	§ 6. <i>Picrate d'ammoniaque</i> . — Propriétés. — Caractères de sa combustion. — Calculs.
254. . . .	Poudre Brugère. — Mélanges divers pour feux d'artifices (azotate de baryte, de strontiane, etc.).
256. . . .	CHAPITRE IX. — COMPOSÉS DIAZOTIQUES ET DIVERS.
	§ 1. <i>Sommaire</i> .
	§ 2. <i>Fulminate de mercure</i> . — Chaleur de formation, de décomposition, de combustion totale. — Densité. — Stabilité.
257. . . .	Effets du choc et de l'inflammation. — Rôle des enveloppes. — Influence de l'eau. Volume des gaz. — Pression permanente. — Pression théorique.
258. . . .	Expériences. — Concordance avec la théorie. — Fulminate détonant dans son propre volume. — Explication de ses effets. — Fulminate d'argent.
	§ 3. <i>Fulminate de mercure mêlé d'azotate</i> .
259. . . .	§ 4. <i>Fulminate de mercure mêlé de chlorate</i> .
	§ 5. <i>Azotate de diazobenzol</i> . — Chaleur de formation, de combustion,

Pages.	
	de décomposition. — Pression théorique. — Données expérimentales. — Comparaison avec le fulminate.
261....	§ 6. <i>Acide azotique associé à un composé organique.</i> — Explosifs acides de Sprengel. — Emploi d'une amorce. — Les mélanges possibles en pratique sont peu nombreux.
262....	§ 7. <i>Acide azotique et acide picrique.</i>
	§ 8. <i>Acide azotique et nitrobenzine.</i>
263....	§ 9. <i>Acide azotique et binitrobenzine.</i> — Ces mélanges sont peu avantageux.
264....	§ 10. <i>Éthers perchloriques.</i> — Éthers méthylique et éthylique. — Calculs. — Leurs propriétés répondent à celles des matières les plus énergiques.
266....	§ 11. <i>Oxalate d'argent.</i>
	§ 12. <i>Oxalate de mercure.</i>
267....	CHAPITRE X. — POUDRES A BASES D'AZOTATES.
	§ 1. <i>Notions générales.</i> — Poudres de guerre, de chasse, de mine. — Ouvrages consacrés à leur étude. — Essais de théories. — Leurs difficultés; à cause de la nature du charbon, de la présence de l'humidité, du caractère imparfait des mélanges et de la combustion, enfin de l'attaque des parois des vases.
268....	Expériences chimiques nouvelles.
269....	§ 2. <i>Réactions entre le soufre et le carbone, leurs oxydes et leurs sels.</i> — Conditions des expériences : chaleur rouge; étincelle électrique; énergies étrangères.
	Soufre et oxygène. — Soufre et charbon. — Carbone et oxygène. — Acide carbonique et charbon.
	Décomposition du gaz sulfureux. — Composé spécial. — Équilibres.
270....	Gaz sulfureux et carbone; modification du charbon.
271....	Acide carbonique et soufre. — À la température de l'ébullition du soufre et à celle du rouge vil. — Gaz carbonique et sulfureux. — Stabilité de ce dernier.
272....	Gaz sulfureux et oxyde de carbone: chaleur; étincelles électriques.
273....	Composés salins. — Tous les oxydes du soufre sont ramenés au rouge à l'état de sulfate et de sulfure. — Conditions des expériences.
	Sulfate de potasse et acide carbonique. — Sulfate de potasse et oxyde de carbone. — Charbon et sulfate de potasse. — Sulfate de potasse et acide sulfureux.
274....	Sulfate de potasse et soufre, par distillation et au rouge vil. — Sulfure de carbone et sulfate de potasse.
	Soufre et carbonate de potasse, à 250° et au rouge. — Réactions successives.
274....	Carbone et carbonate de potasse. — Carbonate de potasse et acide sulfureux. — Acide carbonique et sulfite. — Acide carbonique et polysulfure de potassium.
275....	Conséquences pour la nature des produits de l'explosion de la poudre.
	§ 3. <i>Décomposition pyrogénée des sulfites alcalins.</i> — Sulfite neutre. — Équation. — Analyse des produits. — Température de décomposition.
276....	Les métasulfites. — Caractères. — Décomposition pyrogénée. — Expériences.

Pages.	
278....	§ 4. <i>Décomposition pyrogénée des hyposulfites alcalins.</i> — Question de la formation de l'hyposulfite de potasse pendant l'explosion de la poudre. — Il ne se produit pas, étant détruit au-dessous de 500°. Cause de l'erreur commise à cet égard.
279....	Expériences sur la température de décomposition des sels de potasse et de soude.
280....	§ 5. <i>Sur les charbons employés dans la fabrication de la poudre.</i> — On envisage dans les équations le carbone pur, au lieu du charbon. — Erreurs qui en résultent. — Calculs établis d'après la combustion du carbone amorphe. — Ils donnent des chiffres trop faibles. — La combustion des charbons hydrogénés fournit plus de chaleur que celle du carbone qu'ils renferment, l'hydrogène et l'oxygène étant supposés à l'état d'eau.
281....	Les hydrates de carbone donnent un excès d'un quart, et une partie de cet excès d'énergie demeure dans le charbon résidu. — Ceci compense en partie l'erreur commise en substituant le carbone au charbon.
	Analyse d'un charbon de moelle. — Composés charbonneux.
283....	§ 6. <i>Poudres à combustion totale.</i> — <i>Salpêtre et charbon.</i>
284....	§ 7. <i>Salpêtre et soufre.</i>
285....	§ 8. <i>Salpêtre, soufre et charbon à poids égaux (poudre noire avec excès de nitre).</i> — Produits généraux de toutes les poudres, sulfate et carbonate de potasse.
286....	§ 9. <i>Poudre de guerre.</i> — <i>Première section : Division du sujet.</i> <i>Deuxième section : Propriétés générales de la poudre.</i> — Composition de la poudre des divers pays.
287....	Température d'inflammation. — Inflammations spontanées. Inflammation par le choc. — Propriétés hygrométriques.
288....	Densité absolue, réelle, gravimétrique. <i>Troisième section : Produits de la combustion de la poudre.</i> — Définition générale. — Les rapports ne sont pas ceux d'une combustion complète. — Influence de la pression et de la détente des gaz. — Action oxydante de l'air.
289....	Produits principaux. — Il ne subsiste ni oxydes de l'azote, ni acide sulfureux. — Produits accessoires.
290....	État initial : rapports moyens. — Produits négligés. État final. — Analyses de MM. Noble et Abel.
291....	État réel du soufre. L'hyposulfite de potasse n'est pas un produit de la combustion de la poudre. — Matières diverses.
292....	Théorie des produits secondaires.
293....	Rapports équivalents des produits principaux. — Équation moyenne. Oscillations de composition.
294....	<i>Quatrième section : Théorie de la combustion de la poudre.</i> — <i>Équations simultanées.</i> — Elles expriment les produits fondamentaux et leurs variations.
295....	Chaleur dégagée, volume des gaz, pression permanente et pression théorique pour chacune de ces équations.
297....	Dissociation de l'acide carbonique. — Vaporisation totale des composés

- Pages.
- salins. — Température théorique trop haute. — Sulfure de fer. —  
Tableau général. — Maximum thermique.
- 301.... Circonstances qui entravent la formation des produits prépondérants.  
— Dissociation; changement de constitution du soufre et du car-  
bone; vitesse du refroidissement; vitesse spécifique des réactions;  
influence des parois.
- 302.... Différence du refroidissement dans un vase résistant, dans un obus  
qui éclate, dans une arme lançant un projectile.  
Les réactions produites pendant le refroidissement doivent dégager  
des quantités de chaleur croissantes. — Exclusion des réactions endo-  
thermiques. — La dissociation doit être à son maximum au début,  
au moins dans un vase clos.
- 303.... Les réactions dégagent un volume gazeux d'autant plus grand qu'elles  
produisent moins de chaleur.
- Cinquième section : Comparaison entre la théorie et l'observation.*
- 304.... Calculs relatifs à l'équation moyenne et aux transformations qui  
produisent le maximum de carbonate et d'oxyde de carbone, ou bien  
le maximum de sulfate.  
Le calcul donne des nombres trop faibles pour la chaleur, à cause des  
circonstances suivantes : formation d'un polysulfure, d'un bicarbo-  
nate, d'un sulfure de fer et même d'un sulfure double; enfin état  
véritable du charbon.
- 306.... Chiffres trouvés par les divers observateurs pour la chaleur dégagée.
- 307.... Pour le volume du gaz. — Le produit du volume des gaz permanents  
par la chaleur dégagée est à peu près constant. — Température de  
combustion trouvée.
- 308.... Pressions développées, d'après les expériences de MM. Noble et Abel.  
— Formule empirique. — Comparaison avec la formule théorique.
- 309.... § 10. *Poudre de chasse.* — Dosage. — Vitesse d'inflammation. — Vi-  
tesse de combustion. — Le charbon roux rend la poudre Brisante.  
— La chaleur dégagée doit être un peu plus forte et le volume des  
gaz permanents diminué.
- 310.... § 11. *Poudres de mine.* — Dosages. — Poudre de commerce extérieure,  
poudre de mine lente. — Fusées volantes.
- 311.... Ancienne équation. — Son inexactitude. — Production prépondérante  
du sulfate et du carbonate de potasse, qui sont les produits déga-  
geant le plus de chaleur.
- 312.... La chaleur dégagée par une poudre est à peu près proportionnelle au  
poids du salpêtre.  
Observations faites sur la chaleur, le volume des gaz et la pression. —  
Composition des gaz. — La poudre de mine est peu avantageuse.
- 313.... § 12. *Poudres à base d'azotate de soude.* — Emploi de ce sel. — Incon-  
vénients dus à ses qualités hygrométriques.
- 314.... Calculs. — A poids équivalent, la chaleur, le volume gazeux et le travail  
sont à peu près les mêmes, mais à poids égal la poudre à base d'azo-  
tate de soude l'emporte.
- 315.... Mélanges divers. — Expériences. — Azotate de soude mêlé d'acétate.  
Poudres de xanthine.

Pages.	
316....	§ 13. <i>Poudres à base d'azotate de baryte.</i> — Leur infériorité à poids égal. — Azotate de strontiane. — Azotate de plomb.
317....	CHAPITRE XI. — <i>POUDRES À BASE DE CHLORATES.</i>
	§ 1. <i>Notions générales.</i> — Essais de Berthollet. — Accidents et catastrophes. — Dangers des poudres au chlorate. — Leur force est supérieure aux poudres à base d'azotate, mais moindre que celle de la dynamite ou de la poudre-coton.
318....	Propriétés générales. — Explication de la facile inflammation des poudres chloratées et de leur caractère brisant.
319....	Comparaison générale entre les poudres chloratées et les poudres nitratées, au point de vue de la chaleur dégagée, de la température produite, du volume du gaz et de la dissociation.
	Le mélange du chlorate de potasse avec un corps combustible s'enflamme au contact de l'acide sulfurique.
321....	Emploi du perchlorate de potasse.
	§ 2. <i>Poudres chloratées proprement dites.</i> — Poudre au soufre et au charbon. — Son mode de décomposition n'est pas bien connu. — Mélanges divers. — Mélanges à combustion totale. — Chlorate mêlé de carbone. — Chlorate mêlé de soufre. — Chlorate mêlé de soufre et de carboite à poids égaux. — Chlorate mêlé de sucre de canne. — Chlorate mêlé de prussiate jaune.
324....	Tableau comparatif.
325....	Comparaison entre les mélanges chloratés et nitratés, à combustion totale.
	Comparaison des mélanges chloratés avec la poudre-coton et la dynamite.
327....	CHAPITRE XII. — <i>COSCELOSS.</i>
	§ 1. <i>Objet du Chapitre.</i> — Origines de la découverte des matières explosives. — Inventions de la Chimie organique. — Principes tirés de la thermochimie.
328....	§ 2. <i>Résumé de l'Ouvrage.</i> — <i>Première Section.</i> — <i>Livre I.</i> — Force expansive et travaux mécaniques. — Disparition des anciennes machines de guerre. — Pression et travail. — Durée des réactions.
329....	Définition de la force d'une matière explosive. — Réaction chimique. Combustion totale ou incomplète. — Dissociation.
330....	Chaleur dégagée. — Calcul. — Volume des gaz. — Pression calculée et mesurée. — Effort maximum.
331....	Durée de la transformation. — Origine rapportée à un premier échauffement. — Vitesse moléculaire des réactions. — Vitesse de propagation.
333....	Influence de la mise de feu. — Combustion progressive et détonation. — Détonation des combinaisons endothermiques.
334....	Explosions par influence. — Leur explication.
335....	Onde explosive. — Régime de détonation et régime de combustion ordinaire.
336....	<i>Deuxième Section.</i> — <i>Livre II.</i> — Résumé des principes et des méthodes de la Thermochimie.
337....	Chaleur de formation des composés azotés. — L'origine des azotates. — Transformation de l'azote libre en composés azotés.

Pages.

- Troisième Section. — Livre III. — Force des matières explosives en particulier. — Définition, classification, questions générales.*
- 338.... Étude spéciale. — Gaz et mélanges gazeux détonants. — Composés solides et liquides.
- 340.... Tableau des données caractéristiques pour les principales matières explosives. — Conséquences. — Déductions diverses.
- 342.... Poudres à base d'azotates et de chlorates.
- 344.... § 3. *Sur l'invention des matières explosives et sur les progrès successifs de leur connaissance.* — Engins de guerre des anciens. — Fondés sur la force de l'homme. — Ressort des énergies chimiques.
- 345.... Découverte du salpêtre, du feu grégeois et de la poudre à canon. — Période empirique. — Lois physiques des gaz. — Théorie chimique de la combustion de la poudre.
- 346.... Progrès de la Chimie. — Chlorate de potasse. — Composés organiques azotiques. — Leur puissance.
- 347.... Infériorité théorique de l'ancienne poudre. — Rôle de la théorie dans la recherche des effets pratiques.  
Thermochimie. — Énergie d'une matière explosive. — Prévion *a priori* de la nature et de l'énergie des matières explosives possibles.
- 348.... Problème posé en 1870; données expérimentales acquises depuis cette époque.  
§ 4. *Philosophie des matières explosives.* — La découverte de la poudre à canon a marqué une ère nouvelle.
- 349.... Elle a rendu impossibles les retours offensifs de la barbarie, mis fin à la féodalité et assuré la prépondérance des pouvoirs centralisés. — Forme scientifique de la civilisation.
- 350.... Emploi révolutionnaire des agents explosifs.  
États extrêmes de la matière. — Conditions ordinaires de nos expériences. — Phénomènes physico-chimiques en Astronomie.
- 351.... Physique et Chimie spéciale des matières explosives.
- 352.... APPENDICE. — DES ORIGINES DE LA POUDRE ET DES MATIÈRES EXPLOSIVES.  
Projectiles incendiaires des anciens. — Feu grégeois. — Le secret en est connu.
- 353.... Son action sur les bâtiments en bois.  
Documents relatifs à son histoire.  
Découverte du salpêtre. — Efflorescence saline. — Fleur de la pierre d'Assos. — Neige de Chine. — Usages médicaux comme corrosif.
- 354.... Les Chinois connaissent la propriété comburante du nitre et fabriquent des artifices. — Leurs armes. — Sièges de villes par les Mongols. — Les Chinois n'ont connu ni la poudre de guerre ni les canons.
- 355.... Feu grégeois à Constantinople. — Batailles navales. — Emploi et propriétés de ce feu : bruit, flamme, vitesse, etc.
- 356.... Connaissance du feu grégeois par les Musulmans. — Son emploi dans les Croisades. — Il devient un agent universel d'attaque. — Siège de Niébla en Espagne. — Documents chinois.
- 357.... Le secret caché par les Grecs consiste dans l'emploi du salpêtre. — Il est connu des auteurs arabes. — Livre de Marcus Grecus.  
Impuretés du salpêtre. — Elles faisaient varier les effets.



- Pages
- Découverte de la force impulsive des mélanges salpêtrés.  
La fusée. — *L'œuf qui se meut et qui brûle.*
- 358.... Citation de Roger Bacon. — Le pétard. — Albert le Grand.
- 359.... Le feu grégeois plus cruel qu'efficace à la guerre. — Effets psychologiques; ils ne durent pas.  
Notion de la force propulsive de la poudre et son application à lancer des projectiles.
- 360.... La découverte fut faite en Europe au commencement du xiv^e siècle. — Documents tirés des registres de la Chambre des Comptes depuis 1338. — Sièges de Puy-Guillem, de Cambrai. — Bataille de Crécy. — Poudreries allemandes. — Berthold Schwartz. — Siège d'Alicante.
- 361.... L'usage des canons et des bombardes se répand rapidement. — Danger des gros canons. — Préjugés contre l'emploi des nouveaux engins.
- 362.... L'artillerie des mangonneaux et des balistes fait place à celle des canons. — Rôle historique de ceux-ci.  
Le feu grégeois ne disparaît pas tout d'un coup. — Il tombe en désuétude à cause de l'infériorité de ses effets.
- 363.... Les artilleurs se familiarisent avec les effets de l'explosion. — Son application aux mines de guerre souterraines; aux projectiles creux, bombes et obus; à l'industrie des mines. — Anciens procédés employés dans celle-ci : force des bras, action du feu, eau versée sur la pierre incandescente.  
Les nouvelles matières explosives et les travaux modernes des mines, routes, ports et chemins de fer, accomplis par la force des agents chimiques.

## INDEX DES NOMS ET DES LIEUX.

### A

- Abel, I, xii, 34, 35, 47, 63, 85, 89, 98, 119, 123, 124, 126; II, 138, 172, 226, 228, 247, 267, 278, 290, 291, 292, 305, 306, 307, 308, 310, 313.
- Académie des Sciences, I, v, vii; I, 313, 351.
- Albert le Grand, II, 358.
- Alexandre, II, 344.
- Alicante, II, 361.
- Allemagne, I, xiv, 349; II, 360.
- Alluard, I, 188, 214.
- Almeida, I, xiv.
- Alpes, II, 362.
- Amérique, II, 317.
- Amérique (Carrières d'), II, 218, 219.
- Anciens, II, 344, 352, 354.
- Andes, I, 345.
- André, I, 188.
- Andrews, I, 188, 190, 195, 197, 209, 240, 290.
- Anglais, II, 360, 361.
- Angleterre, II, 227, 231, 286, 359, 360.
- Anne Comnène, II, 357.
- Annibal, II, 362.
- Antiquité, II, 327; voir Anciens.
- Arabes, II, 349, 352, 353, 354, 355, 357, 358.
- Archiaard, I, vi.
- Archives, I, 346.
- Arioste, II, 361.
- Arnould, I, v, vii.
- Asie centrale, II, 349.
- Aspinwal, II, 207.
- Assemblée nationale, I, 353.
- Assos, II, 353.
- Assyriens, II, 344.
- Augsbourg, II, 361.
- Autriche, I, 93, 118; II, 221, 226, 227, 286.
- Auvergne, I, 344; II, 213.

### B

- Bacon (Roger), II, 358.
- Balard, I, 360.
- Barbares, II, 346, 349.
- Barbe, II, 202, 218.
- Baroud, II, 354.
- Barral, I, 328.
- Barthélemy Drach, II, 360.
- Bauer, II, 273.
- Becketoff, I, 198.
- Belgique, II, 207.
- Béranger, I, 82, 120; II, 317.
- Berthelot, I, vi, vii, xiv, xix; I, [3], 4, [20], 22, [48], 57, 59, 60, [64], 77, 93, 98, 99, [105], 108, 109, 114, 115, [125], [133], 153, 160, [172], 187, 188, 190, [191], 195, 197, 198, 199, 200, 201, 205, 206, 209, 211, 213, 214, 215, [221], 225, 240, 242 et suiv. jusqu'à 390; II, [4] et suiv., [35], [42], [45] et suiv. jusqu'à 98, [99] et suiv., [123] et suiv., 158, 161, 175, [217], 257, 260, [269] à 283, 292, [294].
- Berthold Schwartz, II, 369.
- Berthollet, I, 100; II, 317, 346.
- Berzelius, I, 336, 339, 346; II, 190, 273.
- Bianchi, I, 85; II, 218.

Biju-Duval, I, vi, vu.  
 Birmingham (Chambre de commerce).  
 I, 82.  
 Borlinetti, II, 247.  
 Bottée, I, 346.  
 Bouchet, II, 226.  
 Bourgogne, I, 347.  
 Boussingault, I, 341, 343; II, 273.  
 Boutmy, II, 198.  
 Boyle, I, 84.  
 Braconnot, II, 226.

Brame, I, xiv.  
 Breguet, I, xiv.  
 Brown, I, 123; II, 226.  
 Brugère, I, vu; II, 247, 254, 255.  
 Brüll, II, 218.  
 Buff, I, 299; II, 269.  
 Bugey, I, 352.  
 Bunsen, I, x; 86, 93, 167, 221, 240, 290,  
 291; II, 157, 159, 267, 280, 292, 306, 308.  
 Bureau (Jean), II, 361.  
 Byzance, Byzantium, II, 349, 352, 355.

## C

Cahors, II, 369.  
 Calderon, I, 188.  
 Callineus, II, 355.  
 Cambrai, II, 360.  
 Carius, I, 322.  
 Casiri, II, 356.  
 Castan, I, vi, vii, 86.  
 Cavalli, I, 47.  
 Cavendish, I, 299.  
 Chabrier, I, 317.  
 Chambre des Comptes, II, 360.  
 Champagne, I, 354.  
 Champion, I, 123, 126; II, 24, 219.  
 Chappuis, I, 329.  
 Charenton, II, 219.  
 Charles VII, II, 361.  
 Charles VIII, II, 361.  
 Chelles, I, xii.  
 Chili, I, 345, 354.  
 Chine, II, 286, 349, 354, 355, 357.  
 Chinois, II, 353, 354, 355.  
 Chirosofons, II, 355.

Chroutschoff, I, 188.  
 Clausius, I, 26, 56, 136.  
 Clermont-Ponnerre (de), II, 218.  
 Cloëz, I, 323.  
 Clouet, I, 351.  
 Comité des Poudres et Salpêtres, I, v.  
 Comité scientifique de Défense, I, xiv.  
 346, 354; II, 217.  
 Commission des substances explosives,  
 I, [v], viii, xi; 47, 48, 125.  
 Commission anglaise, I, 47.  
 Commune, II, 353, 359.  
 Constantin, II, 356.  
 Constantinople, II, 352, 355, 361. *Foir*  
 Byzance.  
 Cornu, I, vi, vii.  
 Coupier, II, 36.  
 Coville, I, 118.  
 Crécy, II, 360.  
 Croisades, II, 353, 356.  
 Curtis et Harvey, II, 306, 307.  
 Cyzique, II, 355.

## D

Dalton, I, 288.  
 Daniell, I, 341.  
 Davey, II, 314.  
 Davy (H.), I, 100; II, 163.  
 Debray, I, 43.  
 Debreczin, I, 350.  
 Debus, II, 278, 290, 295, 292, 293.  
 Dehérain, I, 311, 317.  
 Demondésir, II, 162.  
 Dépôt central des Poudres et Salpêtres.  
 I, vii.

Deprez (Marcel), I, 47, 90.  
 Desains, I, 188, 278.  
 Designolle, II, 247, 255.  
 Desortiaux, I, vi, vii, 46, 143, 350; II, 230,  
 267, 359.  
 Deville, I, 188, 240, 275, 277; II, 173,  
 176, 269, 270, 274.  
 Diatomées, II, 213.  
 Dioscoride, II, 353.  
 Ditte, I, 188; II, 119.  
 Divers, I, 280, 287.

Dolomieu, I, 350.  
 Ducange, II, 360.  
 Dulong, I, 176, 184, 188, 190, 195, 197, 198, 209, 221, 240, 247, 288, 296; II, 47.  
 Dupré, II, 218.

## E

Égypte, II, 356.  
 Espagne, II, 306, 307, 356, 361.  
 Espir, II, 314; I, ix.  
 Essonne, II, 317.  
 États-Unis, II, 286.  
 Europe, I, 346, 355, 360.  
 Européens, II, 354.

## F

Faucher, I, 310, 354; II, 198.  
 Favé, II, 353.  
 Faversham, II, 244.  
 Favre, I, 188, 221, 190, 195, 197, 209, 211, 215, 240, 241, 246, 247, 279, 356; 357; II, 19, 99, 280.  
 Federow, II, 292.  
 Filhol, I, 328.  
 Florence, II, 360.  
 Fontaine, II, 247.  
 Fordoz, I, 387.  
 Français, I, v.  
 France, I, xiii, xiv; 309, 345, 347, 348, 349, 352, 353; II, 197, 217, 247, 286, 309, 310, 311, 337, 359, 360, 362.  
 Franche-Comté, I, 347, 348, 352.  
 Frankland, I, 85; II, 99, 100.  
 Fremy, I, xiv.  
 Freyberg, II, 313.  
 Fritsch, I, vi, vii.  
 Fritzsche, I, 296.  
 Froissart, II, 361.

## G

Galloway, II, 172.  
 Gaubil, II, 353, 354.  
 Gaudin, II, 218.  
 Gay-Lussac, I, v, 25, 27, 39, 41, 45, 53, 55, 56, 59, 64, 288, 290, 293, 295, 296; II, 61, 136, 150, 267, 308.  
 Gayon, I, xxiii, 311, 317.  
 Gélis, I, 387.  
 Gernez, I, 360.  
 Gévelot, I, xiv; II, 218.  
 Gilbert, I, 344.  
 Girard (Ch.), II, 217, 218.  
 Ginelin, I, 346.  
 Golaz, I, 230.  
 Goppelsroder, I, 317.  
 Graham, I, 188, 240.  
 Grassi, I, 188, 190, 195, 197.  
 Grecs, II, 344, 357, 359, 354.  
 Grenelle, II, 218.  
 Grove, I, 290.  
 Guntz, I, xxiii.

## H

Haffen, I, vi, vii.  
 Hambourg, II, 207.  
 Hammerl, I, 188.  
 Hanovre, II, 213, 217.  
 Hasenbach, I, 296, 297.  
 Hautefeuille, I, xxi, 188, 195, 197, 213, 240, 329; II, 4, 176.  
 Hawksbec, I, 85.  
 Heeren, I, 85.  
 Henry (W.), 101, 105.  
 Hess, I, 188, 190, 195, 197, 240.  
 Hess (Ph.), I, 47; II, 225.  
 Hirn, I, 45; II, 160.  
 Hoffmann, I, 290; II, 269.  
 Hollande, II, 286.  
 Holtz, I, 329, 337.  
 Hongrie, I, 350.  
 Ho-Pao, II, 354.  
 Horsley, II, 287.  
 Hugoniot, I, 34, 35.  
 Huyghens, I, 84.

## I

- Iboz, II, 213.  
 Ignis volatilis, II, 357.  
 Indes orientales, I, 349, 352, 353; II, 362.  
 Infusoires, II, 213.  
 Islamisme, II, 349.  
 Italie, II, 286, 361.  
 Italiens, II, 355.

## J

- Jamin, I, xiv.  
 Joannis, I, 188, 201; II, 45.  
 Joinville, II, 353, 356, 359.  
 Joule, I, 41, 185.  
 Joulin, II, 282.  
 Jungfleisch, I, 96, 377.

## K

- Kahlbaum, I, 377.  
 Kai-Foung-Fou, II, 354.  
 Karolyi, II, 234, 267, 308.  
 Kœnig, I, 127.  
 Kopp, I, 219; II, 11.  
 Koublai-Khan, II, 354.  
 Kuhlmann, I, 310.

## L

- Lacabane, II, 353, 360.  
 Lalanne (Lud.), II, 353.  
 Lambert, I, 125; I, vi, vii.  
 Lang, I, vi.  
 Laplace, I, 177, 221.  
 La Rochefoucauld, I, 351.  
 La Roche-Guyon, I, 351.  
 Lavoisier, I, 177, 221, 239, 351.  
 Lawes, I, 344.  
 Le Boulangé, I, 47, 141, 142, 143.  
 Le Châtelier, I, 86, 167; II, 157, 160, 163, 172.  
 Leclanché, I, 349.  
 Léon le Philosophe, II, 355.  
 Leyde, I, 234.  
 Liber ignium, II, 357.  
 Libri, II, 360.  
 Liebig, I, 231, 236.  
 Liegnitz, II, 361.  
 Linck, II, 226, 267, 292, 308.  
 Liouville, I, vi, vii.  
 Loire, II, 220.  
 Longchamp, I, 323.  
 Longpont, I, 349.  
 Lossen, I, 366.  
 Louguinine, I, 188, 209; II, 24.  
 Saint-Louis, II, 356.  
 Louis XIII, I, 348.  
 Louis XIV, II, 361.  
 Lubeck, II, 361.  
 Lucrece, II, 363.  
 Lyon, II, 220.

## M

- Maizeroy, II, 353.  
 Majewski, II, 218.  
 Mallard, I, 86, 167; II, 157, 160, 163, 172.  
 Malte, I, 349.  
 Maquenne, I, 311, 317.  
 Marais, I, vi, vii.  
 Marçais, II, 218.  
 Marco Polo, II, 355.  
 Marcus Græcus, I, 346; II, 357, 358.  
 Marignac (de), II, 276.  
 Mariotte, I, 25, 27, 39; 41, 45, 53, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 64; II, 174, 136, 150.  
 Marsh, I, 108.  
 Mascart, I, 341.  
 Maury, I, 346.

Medfaa, II, 360.  
 Meillet, II, 77.  
 Melloni, II, 162.  
 Meyer (E.), I, 46, 350; II, 230, 267.  
 Meyer (V.), I, 41, 45.  
 Michel Chevalier, II, 218.  
 Mike Peres, I, 350.  
 Millon, II, 107.  
 Millot, II, 217, 218.  
 Ministre de la Guerre, I, v, viii.  
 Mirabilibus (de), II, 358.  
 Missionnaires, II, 354.

Mitscherlich, I, 188.  
 Moisson, I, vi.  
 Mongols, II, 354, 357, 349.  
 Montluisant (de), I, 47.  
 Montsouris, I, 341.  
 Moulin-Blanc, II, 227.  
 Moyen âge, II, 344.  
 Müntz, I, 311, 318.  
 Müntz (capitaine), I, vii, 118.  
 Muspratt, II, 276.  
 Musulmans, II, 356.  
 Mysie, II, 353.

N

Neumann, I, 57.  
 Niebla, II, 356.  
 Nobel, I, 89, 109; II, 207, 217, 213, 217, 218, 219, 222.

Noble, I, xii, 34, 35, 47, 49, 62, 126; II, 267, 278, 299, 291, 293, 305, 306, 307, 308, 310, 313.  
 Noble (autre), I, ix.

O

Oberlohe, II, 213, 217.  
 Occident, II, 354, 355.  
 Occidentaux, II, 345.  
 Ogier, I, 100, 108, 129, 188, 190, 195.

209, 215, 234, 261, 281, 360.  
 Orel, I, vii.  
 Orient, II, 359.  
 Orioli, I, viii.

P-Q

Pamard, I, 118.  
 Paris, I, vi, xiii, 3, 328, 348, 353, 354; II, 45, 218, 219. — Voy. Siège de P.  
 Parme, II, 214.  
 Papin, II, 166.  
 Pauw (de), II, 354.  
 Pékin, II, 354.  
 Peligot, I, 288, 296.  
 Pellet, I, 123, 126; II, 213.  
 Pelouze, II, 226.  
 Périgord, II, 360.  
 Péron, I, 345, 354.  
 Persans, II, 349, 355.  
 Perse, II, 355.  
 Person, I, 188, 214.

Peterssen, I, 188, 214.  
 Pfaundler, I, 188.  
 Piohert, I, x, 83, 84, 85; II, 232, 236, 267, 309, 310.  
 Piria, II, 162.  
 Plaats (Van der), I, 280.  
 Pline, II, 354.  
 Pologne, II, 349.  
 Pothier, II, 146.  
 Pouzzole, II, 162.  
 Priestley, I, 288, 290.  
 Prusse, I, 349; II, 52, 80, 81, 82, 227, 286.  
 Puy Guillem, II, 360.  
 Quenast, II, 297.

R

Rammelsberg, II, 276.  
 Randanite, II, 213.  
 II.

Ré (île de), II, 361  
 Rechenberg, I, 188, 209, 211; II, 15, 25.

Roffye (de), I, 47.  
 Regnault, I, 27, 45, 135, 188, 221, 214,  
 215, 229, 234, 237, 330, 346.  
 Reinaud, II, 353.  
 Restauration, I, 354.  
 Rhône, II, 220.  
 Ricq, I, 47.  
 Riffault, I, 346.  
 Rodman, I, 47.  
 Roland, II, 361.  
 Holland, I, xiv.

Romains, II, 344, 349, 354, 359.  
 Roscoë, II, 107, 108.  
 Rostain, I, vi, vii.  
 Rothamsted, I, 344.  
 Roux, I, 89, 96; II, 306, 312.  
 Ruggieri, I, xiv; II, 218.  
 Ruhmkorff, I, 290, 315, 327, 329, 332,  
 334, 337.  
 Rumford, I, 46, 47.  
 Russes, II, 355.  
 Russie, II, 227, 286, 361.

## S

Sabatier, I, 188, 195, 200.  
 Saint-Denis, I, xxiv; II, 194.  
 Saintonge, I, 351.  
 Saint-Robert (de), I, 34, 85.  
 San Francisco, II, 207.  
 Sarrau, I, vi, vii, xii, 22, 33, 34, 50,  
 52, 53, 60, 61, 62, 89, 92, 96, 120, 188,  
 211, 213, 307; II, 4, 5, 6, 19, 20, 25,  
 26, 27, 31, 200, 201, 205, 206, 216, 232,  
 234, 235, 239, 240, 241, 242, 243, 250,  
 251, 261, 267, 306, 312.  
 Sassanides, II, 344.  
 Saumur, II, 220.  
 Scheurer-Kestner, II, 281.  
 Schischkoff, I, x, 240; II, 267, 306, 308.  
 Schloesing, I, 167, 311, 318; II, 162, 229.  
 Schönbein, I, 311, 322; II, 226.  
 Schöne, II, 274.  
 Schultz, I, 47, 49.  
 Schultze, II, 316.  
 Schützenberger, I, xiv.  
 Sebert, I, vi, vii, xii, 34, 35, 47, 93; II,  
 227, 232, 267.  
 Sévran-Livry, I, vii.  
 Seine, II, 219.

Siège de Paris, I, v, xi, xiii, 346, 354,  
 II, 166, 167, 197, 212, 217, 317, 342,  
 352; V, Paris.  
 Siang-Yang, II, 355.  
 Sicyone, II, 359.  
 Silbermann, I, 188, 221, 190, 195, 197,  
 209, 211, 240, 246, 247, 356, 357; II, 19,  
 280.  
 Simmering, II, 226.  
 Simon (J.), I, xiv.  
 Société chimique de Paris, I, 346.  
 Solfatare, II, 162.  
 Song, II, 354.  
 Sorbonne, II, 249.  
 Soubeyran, I, 360.  
 Spandau, II, 361.  
 Sprengel, II, 261.  
 Stahl, I, 310.  
 Stockholm, II, 207.  
 Stowmarket, II, 226.  
 Suède, I, 349; II, 286, 361.  
 Sucz, II, 313; I, 18.  
 Suisse, II, 286.  
 Susanne, II, 218.

## T-U

Tait, I, 290.  
 Tar-Tsou, II, 354.  
 Tamise, I, 82.  
 Tchin-Tsong, II, 354.  
 Thenard, I, 335, 346.  
 Tho-ho-Tsiang, II, 354.  
 Thomas (Léon), II, 218.  
 Thomsen, I, 188, 221, 190, 195, 197, 198,

199, 200, 206, 209, 240, 241, 242, 245,  
 247, 255, 257, 259, 356, 357, 363; II,  
 47, 48, 50, 99, 100, 115, 119.  
 Thomson, I, 341, 342.  
 Thouvenel, I, 313.  
 Tortel, II, 353.  
 Toulouse, I, 328; II, 281.  
 Touraine, I, 347, 351, 352, 354.

Trauzl, I, 123; II, 202, 221, 209.  
 Tromence (de), II, 306.  
 Troost, I, XXI, 188, 197, 213; II, 4, 173.  
 Truchot, I, 344.  
 Tunica ad volandum, II, 357.  
 Tunica tonitruum faciens, II, 358.

Tures, II, 356, 361.  
 Turgot, I, 348.  
 Turpin, II, 167, 168.  
 Uchatius, I, 47.  
 Upmann, I, 46, 350; II, 230, 267, 359.

## V

Vannes, I, 82.  
 Verneuil, I, 389.  
 Verneuil (de), I, vi, vii.  
 Versailles, I, 118; II, 45.  
 Vieille, I, vi, vii, x, 22, 33, 48, 50, 51, 53,  
 60, 61, 62, 93; 109, 113, 115, 133,  
 188, 195, 211, 213, 307, 387, 389; II,  
 4, 5, 6, 19, 20, 25, 26, 31, 35, 42, 111,  
 158, 161, 175, 200, 201, 205, 206, 216,  
 228, 229, 232, 234, 235, 239, 240, 241,  
 243, 245, 250, 251, 257, 260, 261, 267,  
 312.

Vignotti, II, 308.  
 Villers-Cotterets, I, 351.  
 Villette (la), II, 218, 219.  
 Villejuif, II, 352.  
 Vincennes, II, 219, 226.  
 Vincent, I, 377, 383.  
 Violette, II, 287, 315.  
 Violle, I, 188, 214.  
 Vogt, II, 217, 218.  
 Volta, I, 329.  
 Vanges, I, 118; II, 213.

## W-Z

Weber, I, 275, 276.  
 Wiedemann (E.), I, 27.  
 Wiener Neustadt, II, 226.

Wetzlar, II, 313.  
 Woods, I, 188, 198, 240.  
 Zorn, I, 280, 282.



# INDEX DES FAITS.

## ABRÉVIATIONS.

Ch. : chal. : chaleur.  
 Ch. spéc. : chaleur spécifique.  
 Comb. : combustion.  
 Décomp. : décomposition.  
 Dens. : densité.  
 Éq. : équiv. : équivalent.  
 Explos. : explosif ou explosion.  
 Form. : format. : formation.  
 Fus. : fusion.

Mol. ; moléc. : molécule ou moléculaire.  
 Ox. : oxyde.  
 Oxyg. : oxygène.  
 P. : poids.  
 Press. : pression.  
 V. : vol. : volume.  
 Vapor. : vaporisation.  
 Vit. : vitesse.  
 etc., etc.

## A

- Abatage des roches, I, 8, 68; II, 331, 363.  
 Absorbants (caractères des), II, 210, 211.  
 Absorption de chaleur (corps formés avec), I, 3, 16, 294. — Voir Endothermiques.  
 Absorption de chaleur (oxydes de l'azote formés avec), I, 241, 247, 280, 285.  
 — (Radicaux composés formés avec), I, 280.  
 Accidents, II, 248, 249, 259, 287, 322, 343. — Voir Catastrophes.  
 Acétate d'ammoniaque, I, 193, 203, 206; II, 67.  
 Acétates (baryte, potasse, soude), I, 191, 192, 203, 206.  
 Acétate de soude (poudre à F'), II, 315.  
 Acétique (acide), I, 190, 191, 192, 193, 206, 210, 211, 214, 215, 320.  
 Acétique (acide). — Chal. de form. et de comb., I, 210, 211, 212.  
 — Ch. fus., I, 214.  
 — Ch. vaporis., I, 215.  
 — Éther, I, 215.  
 Acétone, I, 208, 209, 212, 215.  
 Acétylène, I, x, 233, 238; II, 9, 47, 130, 149, 151, 332, 334, 336, 338, 339, [340], 341, 342.  
 Acétylène (décomp. : chaleur, pression, température), II, 152.  
 — Décomposition sous diverses pressions, I, 28.  
 — Détonation, I, 69, 75, 106, [109], 116, 280.  
 Acétylène fixe azote, I, 333, 335.  
 — Format. par carbone gazeux, II, 60.  
 — Ne détone pas par échauffement, ni par étincelle, I, 108.  
 — Poids du litre, I, 38.  
 Acétylène radical, I, 280, 291.  
 Acétylène. — Transf. en benzine, I, 74, 213.  
 — Et bioxyde d'azote, I, 103, 104; II, 154.  
 — Et chlore et brome, II, 165.  
 — Liquéfié et protox. d'azote, II, 168.  
 — Et oxygène, I, 25; I, 209. — Chal., press. calculée, v. gazeux, II, 154; pression réelle, II, 158.  
 Acétylène et oxygène. — Onde explosive, I, 153, 154.  
 Acétylures, I, 15; II, 65, 131.

- Acides (action réciproque sur les sels), I, 181.
- Acides complexes, II, 66.
- Acide explosif et ses sels, II, 8.
- Acides faibles (leurs sels), I, 180.
- Acide fort prend base forte, I, 315.
- Acides libres (trace), II, 198, 311.
- Acide (milieu), I, 314, 315.
- Acides non oxygénés, II, 80.
- Acides suroxygénés, II, 130, 131.
- Acides (vapeurs), II, 231.
- Action nouvelle fixant l'azote, I, 344.
- Actions mécaniques provoquant les réactions chimiques, I, 70.
- Actions réciproques produisant l'explosion, I, 15.
- Active (Dynamite à base), II, 208.
- A base simultanée, II, 208.
- Affinité chimique, I, 174, 175, 186.
- Affinité prédisposante, I, 314.
- Affûts (destruction), I, 8.
- Agent chimique (provoquant l'explosion), II, 129.
- Agents chimiques (force des), II, 363.
- Agents incendiaires, II, 352, 353, 355, 357, 362.
- Cruauté, II, 358.
- Agglomération, II, 143.
- Agitateur calorimétrique, I, 223, 224.
- Agriculture, I, 309, 322, 343; II, 337.
- Influence de l'électricité atmosphérique, I, 343, 344.
- Air. — Action oxydante dans explos. de poudre, II, 289.
- Air (alcalis exposés à l'), I, 311.
- (Combustion par), II, 158, 159.
- Air interposé, I, 121.
- Air libre (corps détonant à), I, 76, 81.
- Air et mélanges tonnants (hydrogène, oxyde de carbone, formène, cyanogène).
- Onde explosive, I, 159.
- Air mêlé avec un gaz ou vapeur combustible, I, 16.
- Modifie pression, II, 159.
- Ne change pas travail maximum, II, 169.
- Air. — Oxyde composés azotés, I, 310.
- Air. — Poids du litre, I, 39.
- Et poussières combustibles, II, 169.
- Air (réactions au contact de l'), I, 16.
- Rôle dans nitrification, I, 314.
- Air. — Rôle de son oxygène dans les combustions incomplètes, I, 34.
- Air (stabilité à l'), II, 146.
- Air. — Transmet mal l'explosion par influence, I, 118.
- Transmet pressions subites, I, 120.
- Albuminoïdes, I, 321.
- Alcalinité (rôle dans nitrification), I, 312, 314.
- Accélère oxydation, I, 315.
- Alcalis et acides. — Quantités de chaleur, I, 319.
- Alcalis méthyliques, etc., I, 171, 232, 238.
- Alcalis organiques gazeux, I, 321. — Ch. de format., I, 377.
- Alcalis organiques (sels explosifs), II, 131.
- Alchimiques (opérations), II, 361.
- Alcool, II, 5, 38, 144, 288.
- Alcool. — Chal. de combust., I, 209. — Chal. de form., I, 208.
- Chal. sp., 218, 45.
- Chal. vap., I, 215.
- Alcool changé en éthylamine, I, 379.
- Alcool méthylique, II, 27, 131, 380.
- Alcool oxydé, I, 320.
- Alcools. — Chaleur de formation, I, 182.
- Alcools simples, II, 9; à fonction mixte, II, 9, 21, 28.
- Aldéhyde. — Chal. de form., I, 190, 208, 212, 215, 232, 238, 320; II, 165.
- Ch. vapor., I, 215.
- Algues microscopiques, I, 342.
- Alumine, II, 131; II, 208, 216, 217. — Et acides, I, 206.
- Chal. de format., I, 198.
- Ch. sp., I, 217; v. densité et moléc., I, 220.
- Aluminium, I, 30. — Ch. sp. dans composés, I, 219.
- Alun calciné, II, 208.
- Amadou, II, 165.
- Amarantacées, I, 310.
- Ameubli (terrain), I, 118, 121, 212.
- Amides, I, 12, 171, 213, 321; II, 63, 92, 97.

- Amides. — Calcul de la chal. de format., I, 386.  
 - Génération, I, 384. — Étendue de cette classe.
- Amidon, II, 28, 29, 132, 208, 209.  
 - Poussières et air, II, 170. — Pressions.
- Amidon azotique, I, viii, 172, 365; II, 4, 28, 209.  
 - Chal. de format. depuis acide, II, 29; depuis éléments, II, 29.  
 - Comb. totale, II, 29.
- Ammoniac (gaz), II, 161.  
 - Stabilité, I, 131.
- Ammoniac (gaz) et bioxyde d'azote, I, 105.  
 - Et gaz hypoazotique, I, 105.
- Ammoniacaux (sels), I, 314, 321. —  
 - Chal. de format., I, 193, 363.  
 - Comparés aux sels potassiques, I, 364.
- Ammoniacaux (sels explosifs), II, 130.
- Ammoniacque, I, ix, xi, 171, 172, 313.  
 - Chal. de form., I, 190, 194, 198, 316, 241, 242; I [356]; II, 45, 48.  
 - Erreur commise, I, 242, 363; II, 45, 48.  
 - Ch. sp., I, 216.  
 - Chal. vap., I, 215.  
 - Chlorosubstituée, I, 360.  
 - Combustion, I, [361]. — Chaleur dégagée.  
 - Décomposition par électricité, I, 330.
- Ammoniacque (dérivés organiques), I, 377, 379, 380.  
 - Dissolution, I, 362. — Dilution, I, 381.  
 - P. du litre, I, 38.  
 - P. moléc., I, 40.  
 - Production à de hautes températ., I, 71.
- Ammoniacque (rôle dans nitrification), I, 314.  
 - Et acides, I, 206.  
 - Brome et alcalis, I, 358.  
 - Changée en azotate de potasse, I, 319.  
 - Et chlore, I, 356. — Chal. dégagée.  
 - Action véritable, 359.  
 - Et hypobromites, I, 357.
- Ammoniacque formée par oxydation: par ac. azotique, I, 301; ac. azoteux, 302. — Par réaction secondaire, I, 302.  
 - Relation thermique, I, 302.  
 - Oxydation par bioxyde de manganèse, I, 311.  
 - Oxydation par corps oxydables, I, 311.  
 - Oxydation lente, I, 310, 317.  
 - Oxydation par mousse de platine, I, 310, 317.  
 - Oxydation par mycodermes, I, 311, 313.  
 - Oxydation par ozone, I, 311.
- Ammoniacque régénérée du bioxyde d'azote, I, 204.  
 - Synthèse électrique, I, 326, [330].  
 - Relations avec oxyammoniac, I, 371.  
 - Sels. — Sels solides, I, xxii, 193, 206, 207.  
 - Azotate: voir Azotate.  
 - Bichromate, I, 16.  
 - Carbonate, I, 313.  
 - Chlorhydrate, I, 193, 206, 199.  
 - Ch. sp., I, 217.  
 - Cyanhydrate, I, 193, 206, 201.  
 - Perchlorate, I, 16.  
 - Sulfates et autres sels: voir le nom du genre du sel.  
 - Sulfhydrate, I, 193, 206, 200.  
 - Vol. moléc. et densité, I, 220.
- Amorces, I, viii; 9, 75, 83, 92; II, 207, 211, 212, 213, 222, 317, 333.
- Amorces réglant le caractère de l'explosion, II, 141, 143.
- Amorces au chlorate de potasse, II, 321, 326.
- Amorces (transport), I, 81.  
 - Fulminantes; jouets d'enfants; accidents, I, 82.
- Amorces (explosion d'), I, 120.
- Amoules concentriques, I, 257, 263, 264 note.
- Amylène et diamylène, I, 208, 190, 213.  
 - Chaleur de combustion, I, 209.  
 - Ch. vap., I, 215.
- Anagramme, II, 358.
- Analyse de l'air, I, 203.
- Analyse spectrale, II, 350.
- Anathèmes, II, 355.
- Anthracène, chal. de form., I, 208.  
 - Chal. de comb., I, 209.

- Antimoine, I, 3. — Équivalent, I, 30.  
 Antimoine (oxydes), I, xxii, 198, 204;  
   II, 7, 132.  
 — Ch. spéc. dans composés, I, 219.  
 Antimoine (sulfure), II, 322; I, 82.  
 Antiseptiques, I, 312.  
 Aquifères (terrains), II, 212.  
 Arbalètes à tour, II, 344, 352, 356, 360,  
   362.  
 Arbres (section sur pied), I, 9; II, 212.  
 Arc électrique, I, 324, 326.  
 Archers, II, 362.  
 Argent. — Ch. sp., I, 217. — Dans com-  
   posés, I, 219.  
 — Densité et vol. moléc., I, 220.  
 — Équiv., I, 30.  
 Argent (azotate). — Comburent, I,  
   119, 204, 254, 272, 282.  
 — Ch. sp., I, 218. — Dens. et v. moléc.,  
   220.  
 — Ch. de form., I, 191, 192, 202, 206.  
 Argent (azotite), I, 248, 282. — Dissol.,  
   I, 254.  
 — Format. — Par l'acide azoteux, I,  
   254.  
 — Depuis éléments, 256.  
 — Changé en azotate, I, 272.  
 — Voir azotite et azotate.  
 — Chlorure : ch. spéc., I, 217.  
 Argent et cyanogène, II, 67.  
 Argentocyanhydrique (acide), II, 77.  
 Argent. — Cyanure, I, 201.  
 — Oxalate, I, 15, 19, 203; II, 131.  
 Argent (oxyde). — Et acides, I, 206.  
 — Chal. de form., I, 198.  
 — Comburent, I, 204; II, 7, 8.  
 — Fusion, I, 214.  
 — Sels solides, I, 191, 192, 202, 203;  
   II, 131.  
 — Sulfure, I, 200, 206.  
 Argile (chambre dans), II, 141.  
 Argileuses (substances), I, 311.  
 Armatures métalliques, I, 336.  
 Armes, II, 328, 331, 346.  
 Armes (condition d'emploi des matières  
   explosives dans les), I, 308; II, 247.  
 — Détérioration, II, 142.  
 — Incendiaires, 356.  
 Armes (infl. de détente sur réactions  
   chimiques), II, 289, 302.
- Armes (rupture par réaction brusque),  
   II, 142.  
 Aromatique (série), II, 9.  
 — Dérivés nitrés, II, 17, 131.  
 Arrachement (travaux d'), I, 91.  
 Arrêt brusque d'un obus, I, 79, 88.  
 Arsénic, I, 30, 40.  
 Arsenic. — Ch. sp., I, 217.  
 — Ch. sp. dans composés, I, 219.  
 Arsenic (oxacides). — Ch. de form., I,  
   196.  
 Arsénié (hydrogène), I, 69; II, 334.  
 Arsénié (hydrog.). — Chal. de form.,  
   I, 194.  
 — Détonation, I, 106 [114], 116; II, 130,  
   149.  
 — Instabilité, I, 108.  
 — Ne détone pas par chaleur ou étin-  
   celle, I, 108.  
 — Vibration, I, 129.  
 Arsénieux (acide et acide perchlorique).  
   II, 110.  
 Artillerie, II, 267, 344, 345, 349, 354,  
   360, 332, 334, 359.  
 Artifices, II, 345, 354.  
 Asphyxie, II, 142, 171. — Voir Carbone  
   (oxyde de).  
 Assemblages, I, 118, 121.  
 Astres. — Température, vitesse, II,  
   350.  
 Atmosphère marine, II, 145.  
 Avarie de poudre, II, 287.  
 Avron, I, xiii.  
 Azoïques (dérivés), I, 172; II, 228, 337.  
   Voir diazoïques.  
 Azotates, I, ix, xi, 171, 172, 178; II,  
   132.  
 — Anhydres, I, 305.  
 — Associés à coton-poudre, II, 228.  
 — Ch. de form., I, 191, 192, 202, 206,  
   245, 247, [303].  
 — Ch. sp., I, 218.  
 Azotates comburants, I, 204.  
 — Comparés aux sulfates anhydres, I,  
   306.  
 — Aux autres sels, I, 307.  
 — Dens. et v. moléc.; I, 220.  
 Azotates (dynamites à base d'), II, 209,  
   222, 228.  
 Azotates. — Énergie, I, 246.

- Formation par effluve faible, I, 336, 337.
- Formation par orages, I, 328.
- Extraction du sol parisien, I, 346.
- Formation naturelle, I, 314.
- Historique, I, [341].
- Formés par azotites, I, 305.
- Métalliques dissous. — Chal. de form., I, 306.
- Azotates (origine), I, [309], 321; II, 337.
  - Poudre (à base d'), II, [267].
  - Production incessante, I, 310, 324.
- Azotates (réduction par ferments), I, 311, 313.
  - Solides, I, 305.
- Azotates tirés de la terre, I, 345.
- Azotate (ammoniacque), I, 16, 20, 193, 202; II, [182], 329, 338, 342.
  - Chal. de format., anhydre et dissous, I, 304.
  - Ch. sp., I, 220.
  - Corps comburant, I, 204.
  - Densité et vol. moléc., I, 220.
  - Dissociation, I, 366.
  - Formation, I, 255, 272.
  - Fusion, I, 364; sublimation, I, 365.
  - Huit transform. distinctes. — Parfois simultanées, II, 183.
  - Propriétés. — Échauffement. — II, 182.
  - Ses sept modes de décomposition, I, [20], 95, 205.
  - Chaleur, vol. gazeux, pressions, etc., pour chacune, II, 183.
  - Étendue des variations de ces quantités, II, 187.
- Azotate (ammoniacque), volatilité, I, [364].
  - Et carbonates dissous, I, 315.
  - Changé en azotate de potasse, I, [318].
  - Et coton-poudre, II, 31, 131,, 138, 139.
- Azotate d'ammoniacque et dérivés azotiques, II, 6.
  - (Dynamite à base d'), II, 208, 212, [220].
  - Chal. dégagée; pressions, II, 220, 221.
- Formé par orages, I, 310, 328.
- Par oxydation d'ammoniacque, I, 315, 316.
- Azotate d'ammoniacque formé par oxydation, I, 301.
- Azotate d'ammoniacque, résidu d'azotite, I, 253.
- Azotate d'argent. — Chal. de format., I, [306].
- Azotate de baryte. — Chal. de form., I, 191, 192, 202, 206, [305]; II, 132, 343.
- Azotate de baryte et coton-poudre, II, 244.
  - Et picrate d'ammoniacque, II, 255.
- Azotate de baryte (poudre), II, 316.
- Azotate de chaux, I, 191, 192, 202, 206, [304], 305, 319.
- Azotate de magnésie, I, 319. — Chal. de format., I, 305.
- Azotate de soude, I, 18, 181; II, 13, 144.
  - Ch. de form., I, 18; 191, 192, 202, 206, [304]; II, 343.
  - Ch. spéc., I, 218. — Dens. et v. moléc., I, 220. — Ch. fus., I, xxiii; 214.
- Azotate de soude. — Comburant, I, 204.
- Azotate de soude et coton-poudre, II, 244.
  - Et acide picrique, II, 248.
- Azotate de soude (mines), I, 310.
- Azotate de soude (poudres), II, [313].
  - Hygrométriques, II, 313, 315; I, 18.
  - Leurs avantages, II, 314.
  - Poudres lentes, 315.
- Azotate de strontiane. — Chal. de form., I, 191, 192, 202, 206, [305], II, 132, 255.
  - Ch. spéc., I, 218.
- Azotate (strontiane), comburant, I, 204.
- Azotate de strontiane (poudre), II, 316.
- Azotate de plomb, II, 132. — Chal. de format., I, [306].
- Azotate de plomb (poudres), II, 316.
- Azotate de potasse, I, 2, 3, 17, 72, 73, 82, 171, 181, 239, 319; II, 345, 346, 353.
  - Agent de combustion peu favorable, I, 308.

- Ajouté à dynamite à base de cellulose azotique, II, 229.
- Chal. de format., I, 191, 192, 202, 206, 240; [303], 304.
- Chal. fus., I, xxiii; 214.
- Chaleur d'une poudre proportionnelle à, II, 312.
- Chal. spéc., I, 218. — Dens. et v. moléc., I, 220.
- Et charbon, II, 283.
- Dans combust. de poudre, II, 288.
- de potasse, charbon et soufre : combust. totale, II, 285.
- — Infériorité de ce mélange, II, 285.
- — Ses produits principaux, II, 281.
- Comburant, I, xxiii; 204.
- Azotate de potasse et composés azotiques, II, 6.
- Et coton-poudre, II, 131, 132, 138, 239, 241.
- Et coton-poudre, peu avantageux, II, 244.
- Azotate de potasse. — Dissol., I, 303.
- Échappé à combustion de poudre, II, 268, 292.
- Azotate de potasse en excès augmente force de poudre, II, 286, 310.
- Et fulminate, II, 258.
- Formation par acide et base, I, 303.
- Azotate de potasse et métaux, II, 146.
- Oxydant, II, 165.
- Azotate de potasse. — Perte d'énergie dans sa formation, I, 307.
- Et picrate de potasse, II, 247, 311.
- Et picrate d'ammoniaque, II, 255.
- Azotate de potasse sous le même poids que le chlorate, II, 319.
- Azotate de potasse (poudres à base d'), I, 15, 16, 73, 239.
- Dans poudre de chasse, II, 309, 310.
- Dans poudre de guerre, II, 286.
- Dans poudre de mine, II, 310.
- Et soufre, II, 284.
- Azotate de potasse (utilisation), II, 203.
- Azote, I, 20.
- Et acétylène, I, 333.
- Et carbures d'hydrogène, I, 334.
- Azote. — Ch. sp., I, 216.
- Ch. sp., dans composés, I, 219.
- Azote et charbon potassé, II, 64.
- Et composés organiques, I, 324, 333, 334, 339, 341.
- Déperdition incessante, I, 328, 344.
- Azote. — Dérivés hydrogénés, I, 171, 172.
- Et eau, I, 329.
- Équivalent, I, 30.
- Azote (fixation naturelle), I, ix, 309, [321], 343; II, 337.
- Azote : fixation lente, I, 339.
- — Poids absorbés, I, 340.
- Fixé par l'électricité, I, 324 et suiv.
- Azote formé par oxydations, I, 301, 302.
- Et hydrates de carbone, I, 335, 339, 342.
- Et hydrogène, I, 324, 330, 332.
- Inertie apparente, I, 321.
- Libre, n'intervient pas dans nitrification naturelle, I, 310.
- Azote libre. — Action directe sur végétaux, I, 343.
- Des légumineuses, I, 344.
- Azote mêlé aux gaz tonnants, onde explosive, I, 157.
- — Mélanges isomères, I, 157, 158, 159.
- Mise en activité, I, 324.
- Modification isomérique, I, 344, 346.
- Azote. — Nécessité d'opérer parfois dans une atmosphère d'—, I, 34.
- Oxydation par phosphore et combustions, I, 322.
- Oxydes, I, ix, xi, 171, 172, 199, 194; II, 337, 338.
- Azote (oxydes de — poudre), II, 289; ne subsistent pas.
- Et oxygène, I, xxiii; 322, 327, 328, 329.
- Azote, oxygène et bases formant azotates : même chaleur dégagée, I, 302.
- Azote et oxygène. — Combinaisons, I, 299.
- Azote, oxygène et étincelle électrique. — — Équilibres, I, 299, 292, 299.
- P. du litre, I, 38.
- Azote (produit par poudre), II, 289 à 294 et suiv.
- Azote produit par azotate d'amm., II, 181.
- — Par azotate, II, 183.
- Azote de l'air. — Ralentit les combustions, I, 78.

- Azote, régénéré du bioxyde, I, 291, 293, 294.
- reproduit par mycodermes, I, 313.
  - Richesse des tissus végétaux, I, 345.
- Azote. — Union aux autres éléments, I, 314.
- Volume moléculaire, I, 40.
- Azote (bioxyde), I, 20, 356; II, 47, 130, 149.
- acétylène, éthylène, hydrogène, cyanogène, II, 154.
  - Act. des agents réducteurs, I, 294.
  - Act. de la chaleur, I, 291. — Régénère protoxyde.
  - Act. de la potasse, I, 293.
- Azote (bioxyde) et analyse de l'air, I, 295.
- des celluloses nitriques, II, 229.
  - Ch. de décomp., II, 150.
- Azote (bioxyde). — Chal. de form., I, 190, 194, 226, [241], 257.
- Ch. sp., I, 216.
  - Changé en ac. azoteux et azotique, I, 264, [272], 293.
  - Comburant, I, s. 227, 298, 204, 243.
  - Combustions par, I, 69, [98], 293.
- Azote (bioxyde) et cyanogène, — onde explosive, I, 155.
- Décomp. propre, I, 248.
- Azote (bioxyde d'). — Détonation, I, 106, [114], 280.
- ne détone pas par échauffement ou étincelle, I, 108.
  - Étincelle électrique, I, 294.
- Azote (bioxyde) formé par azotate d'ammon., II, 185.
- Azote (bioxyde) formé dans oxydations, I, 301, 302.
- par raté de détonat., II, 215, 240, 242.
  - Ses impuretés, I, 293.
- Azote (bioxyde). — Mélanges. — Combustion avec caractères divers, I, 164, 165.
- Ne se forme pas avec protoxyde, I, 289, 290.
  - Et oxygène, I, 251, 256, 258, [295].
  - Appareil, I, [257], 261.
  - Et oxyg. équivalents successifs, I, 263.
- Et oxygène en présence d'une base, I, 248, 295.
  - En présence du gaz ammoniac, I, 253.
  - Peu stable, I, 291, 293. — Opinions anciennes, I, 290.
  - P. du litre, I, 38.
  - Préparation du gaz pur, I, 243, 290; Note.
  - Radical composé, I, 241, 280, 294.
  - réactions lentes, I, 293, 294.
  - résiste plus longtemps que le protoxyde, I, 292.
- Azote (bioxyde). — Synthèse, I, 328.
- Azote (comp. oxygénés). — Chal. de form., I, [239].
- Formation directe, I, 299; naturelle, 330, 342.
  - Formation indirecte, I, 280.
  - Série des oxydes, I, 241; II, 149. --- Chal. dégagée, I, 263, [279].
  - Série des sels, I, 287.
  - Stabilité et transformations, I, [288].
- Azote (oxacides), II, 131.
- force explosive, II, 167, 168.
  - mêlés aux carbures liq., II, 167, 168.
- Azote (protoxyde), I, 20.
- Action de la chaleur, I, 289. — De l'étincelle, I, 289.
- Azote (protoxyde). — Ch. de form., I, 190, 194, 226, 238, [247].
- Ch. sp. I, 216.
  - Comburant, I, 204, 293.
  - Compression brusque, I, 289.
  - Cyanogène et oxyde de carbone, I, 155, 156.
  - Décomposé par compression subite, I, 114.
- Azote (protox.) formé par azotate d'ammon., II, 184; II, 261.
- Formé par hypoazotites, I, 281, 282, 283, 286.
- Azote (protoxyde) formé par oxyammoniaque, I, 374.
- Azote (protoxyde) formé par oxydation, I, 301, 302.
- Azote (protoxyde) et hydrogène. — Onde expl., I, 155, 156.

- Azote (protox.), hydrogène, oxyde de carbone, II, 154.  
 -- Liquide et combustibles, II, 167.  
 -- Tableau, 168.  
 -- Mêlé au bioxyde, I, 291. Note.  
 -- Mélanges isomères, I, 157, 158.  
 -- Ne produit pas de bioxyde, I, 289.  
 -- Régénéré par lui, I, 291, 292, 294.  
 -- N'exerce pas d'act. oxyd. à froid, I, 289.  
 -- N'est pas altéré par potasse, I, 289.  
 -- Ne régénère pas ac. azotique, I, 289.  
 -- Poids du litre, I, 38.
- Azote (sesquioxyde), I, 281.
- Azotées (combinaisons). — Chaleur de formation, I, 3; 15, 16, 171.
- Azotés. — Composés. — Destruction incessante, I, 321.  
 -- Formation par électricité, I, 324, 333, 339, 341.
- Azotés (composés). — Formation électrique dans la nature, I, 330, 341.  
 -- Composés complexes formés par électricité, I, 336, 337, 339, 342.
- Azotés (composés organiques). — Génération, II, 34.  
 -- Composés. — Influence des alcalis, I, 314.  
 -- Composés. — Oxydation. — Chaleur dégagée, I, 319.  
 -- Composés. — Oxydation lente, I, 310, 311, 312.  
 -- Composés. — Oxydation par ferment., I, 313.  
 -- Régénération, I, 322, 324, 343, 344.
- Azotés (gaz). — Combustion, I, 232, 238.  
 -- Mélanges et combinaisons; énergie, I, 280.
- Azotés (principes immédiats. — Origine), I, 309, 321.
- Azoteux (acide), I, 21, 245, 315, 316, 328.  
 -- Anhydre. — Ch. de form., I, 256, [262], 279.  
 -- Agent oxydant. — Chaleur, I, 302.  
 -- Chal. de formation, I, 199, 194, [247], 303.  
 -- Changé en ac. azotique, I, 271, 297.  
 -- Changé en ac. hypoazotique, I, 296.  
 -- Conditions de formation par ac. hypoazotique, I, 295, 300.
- Azoteux (acide). — Comparé aux dérivés nitrés, II, 15.  
 -- Dérivés, II, 34.  
 -- Dissous, I, 250, 255, 298.  
 -- Dissociation, I, 251, 295, 296, 298, 302.  
 Ac. azoteux et eau, I, 297.  
 -- Formé par biox. d'azote, II, 255, 295. — Par éléments, I, 256, 264.  
 -- Formé dans oxydations, I, 301.  
 -- Liquide, I, 296.  
 -- Et oxygène, I, 263.  
 -- Et ozone, I, 297.  
 -- Partage des bases avec les autres acides, I, 298.  
 -- Poids du litre, I, 38.  
 -- Pourquoi oxyde plus facilement que l'ac. azotique, I, 262.  
 -- Union aux bases, I, 251, 254.
- Azoteux (éthers), II, 131.
- Azoteux (gaz) par azotate d'ammon., II, 186.
- Azotique (acide), I, 2, 20, 21, 171. — Ch. form., I, 190, 191, 194 (anhydre et hydrates), 241, 245, 247, [261], 274.
- Azotique (acide anhydre). — Action sur l'eau, I, 277.  
 -- Anhydre. — Ch. vap., I, 215. — Fusion, I, 214.  
 -- Ch. de dissol., I, 277. — Hydratation, I, 277, 278.  
 -- Décomposition, I, 277.  
 -- Décomp. spontanée, I, 300.  
 -- Format., I, 263, 279, [264]. — Préparat., I, 275.  
 -- Form. depuis élément, I, 279.  
 -- Fusion, I, 278.  
 -- Influence de la chaleur, I, 301.  
 -- Influence de la lumière, I, 301.  
 -- N'est pas explosif, I, 276.
- Azotique (acide anhydre). — Stabilité.  
 -- Synthèse, I, 263.  
 -- Vaporisat., I, 278, 279.  
 -- Acide azotique à diverses concentrations, I, 275.  
 -- Ch. vap., 215, 276. — Ch. sp., 218.  
 -- Ch. fus., I, 215, 275.  
 -- Ch. formation, I, [275].
- Azotique (acide) comburant, I, 204.



- Formé par ac. hypoazotique, I, 260, 264.
- Ne se forme pas par effluves faibles, I, 336, 337, 342.
- Formé par ac. azoteux, I, 271, 274.
- — A de hautes températures, I, 71.
- Azotique (acide). — Formé par orages, I, 310, 328.
- Formé par oxydation d'ammoniaque, I, 315, 316.
- Formé pendant oxydations lentes et combustions vives, I, 372.
- Azotique (acide). — Non formé par protoxyde d'azote, I, 289.
- Ac. azotique (oxydations par), I, 301.
- Synthèse électrique, I, 326, 328.
- Azotique (acide), gaz par azotate d'amm., II, 183, 187.
- Mélanges explosifs, II, 131, 132, 192, [261].
- Mélanges comparés à nitroglycérine et poudre-coton, 263.
- Et acide picrique, II, 261, 262.
- Et nitrobenzine, II, 261, 262.
- Et binitrobenzine, II, 263.
- Azotique (acide) et matière organique mélangés, II, 338, 342, 346.
- — Énergie, II, 347.
- Azotique (acide) changé en oxyammoniaque, I, 372.
- Azotiques (composés) et lumière, II, 144.
- Azotiques (dérivés des composés hydrocarbonés), I, 3, 16, 172, 173, 210, 241, 307; II, 131.
- Explication de leur supériorité, I, 708.
- Azotiques (dérivés organiques), II, [3], 337, 338, 347.
- Deux ordres, II, 8, 15.
- — Comparaison de leur force, II, 4.
- — Chaleur de formation, II, 4.
- — Chaleur de décomposit., II, 4.
- — Chal. dégagée proport. à l'acide azotiq., II, 15.
- — Son influence sur les réactions des composés, II, 15, 21.
- — Produits de décomposit., II, 4.
- Azotiques (dérivés des alcools complexes), II, 28.
- Stabilité et chal. de format., II, 28.
- Azotiques (éthers), I, ix, xi, 4, 16, 172, 173, 308; II, 8, 130, 133, 190. — Caractères, II, 19, 15. — Deux groupes, II, 9, 28.
- Chal. de décomp., II, 27.
- Chaleur dégagée, II, 21.
- Chal. de format. — Calcul, II, [26].
- Chal. de form. et de comb., I, 210, 211, 213.
- Chal. de format. moindre que celle du générateur, II, 26.
- Format. comparée à substitution, II, 15.
- Instabilité et énergie, II, 21.
- Réaction fondamentale, II, 21.
- Azotique (éther éthyl-), II, 4, 5, [192], 337, 338, 343, 347.
- Chal. format. depuis acide, II, 22.
- Chal. format. depuis éléments, II, 23.
- Comb. totale, II, 23.
- Décomposit., II, 23.
- Dissol., II, 22.
- Format. calorimét., II, 21.
- Propriétés. — Chal. de décomp. — Vol. des gaz. — Pression. — II, 193, 194.
- (éther méthyl-), I, xxiv; II, 342.
- Azotites, I, ix, 245, 249, 311, 317; II, 131, 133, 135.
- Azotites. — Chal. de form., I, [247].
- — Par les acides, I, 254. — Par éléments, I, 286.
- Changement en azotates, I, 264 à 272, 303.
- Décomp. par la chaleur, I, 281.
- Et acides, I, 251.
- Relation avec azotates, I, 317.
- Azotites (électrolyse), I, 281.
- Azotite d'ammoniaque, I, 317, 322, 193, 329; II, [181]; propriétés; chal. dégagée, pression, etc., II, 181.
- Azotite d'ammoniaque. — Chal. de décomp., I, 252. — Dissol., I, 254. — Décomposition, I, 241, 242.
- Décomp. spontanée; sel sec et dissous, I, 252, 253. — Détonation, I, 252.

- Form. par l'acide, 254, 255. — Depuis éléments, 256.
- Oxydation, I, 272.
- Préparation, I, 251, 253. — Propriétés, I, 252.

- Azotite de baryte, I, 191.
- Azotite de potasse, II, 242, 268, 289.
- Azoture de mercure, II, 130.
- Azotures métalliques, II, 130.

## B

- Bactéries, I, 311.
- Bain d'huile, II, 148.
- Bain de mercure, II, 148.
- Balistes, II, 344, 362.
- Balistique, I, x, xi; II, 345.
- Balles, II, 360, 344.
- Balles de verre, II, 356.
- Balle (choc de la), I, 91; II, 141, 147, 211, 215, 222, 227, 231.
- Balles (projection des), I, 7, 9.
- Ballons, I, xii.
- Barbarie, II, 349.
- Barils, II, 344.
- Baryte. — Chal. de form., I, 198, 203. — Et acides, I, 206. — Sels solides, I, 191, 192, 202.
- Baryte (azotite), I, 248, [249]. — Préparation; dissol., 250. — Chal. de form., 251, [256]. — Changé en azotate, I, [264], 267, 272. — Et ac. sulfurique, I, 298. — (azotate), I, 18, 254, 264, 267, 272. — Chal. sp., I, 218. — Voir Azotate.
- Baryte (azotate) comburant, I, 204. — Format., I, 278. — Carbonate, ch. sp., I, 218. — Chlorate, I, 202. — Perchlorate, I, 202. — Sulfate, ch. sp., I, xxiii, 218. — Dens. et v. mol., I, 210.
- Baryum, I, 30. — Chal. sp. dans composés, I, 219.
- Baryum (bioxyde) I, 198, 256, 259. — Chal. de form., I, 260. — Oxyde ac. azoteux, I, 264, 272. — Oxyde azotite, I, 267.
- Bases (action réciproque sur les sels), I, 181.
- Bases faibles (sels des), I, 180.
- Batailles navales, II, 353.
- Bâtiments abattus, II, 212.

- Bâtiments en bois, II, 353.
- Bâtons incendiaires, II, 356.
- Benzine, I, 190, 208, 213, 214, 215; II, 9, 10, 322, 331. — Chal. de comb., I, 209. — Ch. fus., I, 214. — Ch. vap., I, 215. — Ch. sp., I, 218. — Combustion, I, 232, 338.
- Benzine fixe azote, I, 334, 337. — Formation, I, 213.
- Benzine par l'acétylène, I, 74.
- Benzine (vapeur) et oxygène, II, 154. — Liq. et protox. d'azote, II, 168.
- Benzine ajoutée à dynamites, II, 222.
- Benzines nitrées, I, 172; II, 4, 337. — Chal. de form. et de comb., I, 210, 211, 213. — Ch. sp., I, 214. — Chloronitrée, I, 213; II, [16].
- Benzines nitrées et ac. hypoazot., II, 168. — Nitrées et protox. d'azote, II, 168. — Mononitrée, II, [19]. — Formation calorimétrique, 9 à 12-18. — Chal. de combustion, II, 13. — Chal. de format. depuis l'acide, II, 12. — Chal. de format. depuis éléments, II, 12. — Décomposition, II, 12.
- Benzines nitrées et acide azotique, II, 261, 262, 263.
- Benzine binitrée, II, [13]. — Chal. format. par acide, II, 14. — Chal. format. par élément, II, 16. — Combust., II, 16. — Décomp., II, 15. — Format. calorim., II, 13. — Isomères, II, 16.
- Benzinosulfurique (acide), II, 18.
- Benzoates. Chaleur de formation, I, 192, 193.

- Benzoïque (acide), I, 210, 211.  
 Benzoïque (acide nitré), II, 4, [16]. I, 172, 213.  
 Bergeries, I, 347.  
 — Nitrées, I, 347.  
 Bêtes féroces, II, 359.  
 Bicarbonate d'ammoniaque, I, 193, 203.  
 Bicarbonate de potasse, I, 203; II, 7, 305, 308.  
 Bicarbonate de soude, I, 31, 203; II, 213.  
 Bichromate d'ammoniaque. I: xxii, 16; II, [189], 342. — Propriétés : chal. de décomp.; vol. gazeux; pressions, II, 190, 191.  
 Bichromate de potasse, I, 3, 178, 311; II, 132; II, 248.  
 — Chal. de form., I: xvii, 202.  
 — Ch. spéc., I, 218. — Deus. et v. mol., I, 220.  
 — Comburent, I: xxii, 204.  
 Billes de verre, II, 311.  
 Bismuth, I, 30; II, 132.  
 — Ch. fus., I, 214.  
 — Ch. sp., I, 217.  
 — Ch. sp. dans composés, I, 219.  
 — (Oxyde), I, xxii, xxiii, 198, 204.  
 Bisulfate de potasse, I, 191, 202.  
 — Anhydre, I, xxii; 203.  
 Bisulfite, I, 191, 202.  
 Bisulfite anhydre, II, 274, 276.  
 — Voir métasulfite.  
 — Hydraté, II, 277.  
 Blanc de balcine, II, 208.  
 Bleu de Prusse, II, [80].  
 — Formé depuis les deux oxydes, II, 81.  
 — Non décomposé par ac. chlorhydrique, II, 80.  
 Blindage (plaques de), I, 8, 79.  
 Boghead (cendres de), I, 118, II, 208.  
 Bois, II, 131, 132.  
 Bois enflammés, II, 352.  
 Bois pâte, II, 209.  
 — Pâte nitrifiée, II, 228.  
 Bois pyroxylé (poudre), II, 241, 245, 316.  
 Bois rompus dans la direction des fibres par la poudre noire, I, 13.  
 — Rupture, I, 9. — II, 141.  
 Bois sur bois, II, 137, 147, 198, 215, 257, 287.  
 — Sur pierre, bronze, fer, II, 137, 147.  
 Bolles de capsules, I, 82.  
 Bombardes, II, 360, 361, 362.  
 Bombes, II, 140, 362.  
 Bombes calorimétriques, I, 225; II, 336.  
 — Modèle demi-cylindrique, I, 230.  
 — Modèle ellipsoïdal, I, 227, 228, 229.  
 — Pressions intérieures, I, 234.  
 Bore, I, 30, 196.  
 Boulets de plomb, II, 360.  
 — de fer, 361, 363, 344.  
 Boulets (projection des), I, 7, 9.  
 Bourrache, I, 310.  
 Bourrage, I, 75; II, 138, 139, 141.  
 — Nécessité de bourrage résistant avec la poudre noire, I, 12.  
 — N'est pas nécessaire avec les poudres rapides, I, 10.  
 — Transforme l'inflammation en détonation, I, 94.  
 Bourrage supprimé, II, 207.  
 Braise de boulanger, II, 270, 280.  
 Brèches, I, xii.  
 Brèches caillouteuses, I, 12, 13.  
 Brique pilée, II, 208, 210.  
 Brique rouge de feu, II, 164.  
 Brisant (agent), I, 76, 121; II, 177, 206, 226.  
 — Changé en propulsif, I, 17, II, 210, 216.  
 Brisante poudre, II, 320, 328.  
 Broiement des roches, I, 7.  
 — en poussière ou en petits fragments, I, 8.  
 — sur place, I, 10, 68, 89.  
 Bromates, I, 196, 202, 207.  
 Bromate de potasse, II, 113, 114.  
 Brome, I, 30; II, 137, 147.  
 Brome et alcali, II, 122.  
 Brome, alcalis et ammoniaque, I, 388.  
 — Ch. spéc. dans composés, I, 219.  
 Brome et cyanure, II, 65.  
 Brome, fusion, I, 214.  
 Brome (oxac.). — Chal. de form., I, 196; II, 113.  
 Brome. — Oxyde azotites, I, 269.  
 — Poids du litre, I, 38.  
 — Vaporis. I, 215.

Bromés (gaz), I, 232, 238.  
 Bromhydrate d'ammoniaque, I, 193; II, 67.  
 Bromhydrique (acide), I, 197.  
 Bromhydriques (éthers), I, 232, 238.  
 Bromique (acide), II, 113.

Bromures, I, 206.  
 Bromures comparés aux cyanures, II, 75.  
 Bromure d'iode, II, 91, 94.  
 Bromure de potassium, I, 199.  
 Bruit, II, 144.  
 Bruit du feu grégeois, II, 355.

## C

Cadmium, I, 30, 198, 214, 219; II, 67.  
 Caisses de bois, I, 81.  
 Calcaires (sels), II, 357.  
 Calcaires nitrifiables, I, 351.  
 Calcium, I, 30, 219.  
 — Chlorure. — Ch. spéc. I, 217.  
 Calorie (petite), I, 31, 198.  
 — grande, I, 31, 189.  
 Calorimètre, I, 221, 222; II, 336.  
 — Clos, I, 223.  
 — Couvercle, I, 223.  
 — De verre, I, 223.  
 Calorimètre à mercure, I, 357.  
 Calorimétriques (mesures), I, 222, 223, 231, 248.  
 Camoufflets, I, 8.  
 Camphre, I, viii, xxi; 91, 92; II, 131, 211, 222, 223, 239, 319.  
 Canons, I, ix, xii; II, 232, 252, 360.  
 — Déformés, II, 219.  
 Canon (détente des gaz dans), I, 75.  
 Canons. — Lançant obus à dynamite, I, 79.  
 — Origine, II, 346, 352, 354, 355, 356, 361.  
 Canons. — Pressions irrégulières, I, 53.  
 Canons rompus, I, 8; II, 212, 219, 257.  
 Canons à vapeur, I, 2.  
 Canon. — Vitesse de combustion de la poudre (dans le), I, 86.  
 Capacité auxiliaire pour l'étude des pressions gazeuses, I, 160.  
 Capacité (dans bloc de plomb), II, 138.  
 Capsules, II, 211, 141, 143; I, IX.  
 Capsules faibles et fortes, I, 82.  
 — Explosions propagées (dans les), I, 82.  
 — Chal. de format. I, 191, 202, 206.  
 Carbonates. — Action sur sels ammoniacaux, I, 314, 315.  
 Carbonates. — Ch. sp., I, 228. — Densité et v. moléc., I, 228.

— Rôle dans nitrification, I, 310, 312, 314.  
 Carbonates d'ammoniaque, I, xxiv, 193, 318, 206; II, 97, 289, 291, 293.  
 Carbonate d'argent, I, 191, 203, 206.  
 Carbonate de baryte, I, 191, 202, 206, 218, 220.  
 Carbonate de chaux, I, 191, 202, 206, 218, 220, 315, 319.  
 Carbonate de magnésie, I, 206, 319.  
 Carbonate de manganèse, I, 203, 206.  
 Carbonate de plomb, I, 191, 203, 206, 218.  
 Carbonate de potasse, I, 23, 239, 318, 319; II, 63, 20, 62, 329, 357.  
 — Chal. de form., I, 191, 202, 206.  
 — Ch. sp., I, 218. — Dens., I, 220.  
 Carbonate de potasse dans fabricat. du salpêtre, I, 352.  
 — Dérivé du cyanure, II, 66.  
 — Du cyanate, II, 97.  
 Carbonate de potasse.  
 — Changé en bicarbonate, II, 305, 308.  
 — Et acide sulfureux, II, 274.  
 — Et charbon, II, 274.  
 — Et soufre, II, 274, 275.  
 — Formé par oxydation, II, 6, 7.  
 — Formé par sulfate, II, 274.  
 — Formé par sulfite, II, 274.  
 — Produit principal de toutes les poudres, II, 285, 312. — 289 et suiv. — 294, 98.  
 Carbonate de soude, II, 213, 353.  
 — I, 191, 202, 206, 218, 220.  
 Carbonate de strontiane, I, 191, 202, 206, 220.  
 Carbonate de zinc, I, 203, 206.  
 Carbone. — Chaleur de combinaison, I, 208.  
 — Ch. sp., I, 217.

- Carbone brûlé par chlorate et azotate, II, 320.
- Carbone et bioxyde d'azote, I, 103, 104.
- Ch. sp. dans composés, I, 219.
- Carbone (changements d'états), II, 269, 271.
- Condensations successives, II, 283.
- Dens. et v. mol., I, 220.
- Carbone élémentaire gazeux, II, 60, 301.
- Équiv., I, 30.
- États divers, I, 208.
- Carbone (élément; oxydes, sels : réactions), II, 343; I, 18.
- Carbone oxydé, I, 321.
- Carbone précipité de l'acétylène et du cyanogène, I, 113.
- Carbone purifié, II, 270.
- Carbone (oxyde), I, 23, 25, 83, 239; II, 38, 43, 27, 142, 151, 215, 232, 240, 242, 250, 269, 312, 319, 322, 329, 338, [340], 342, 343, 345.
- P. du litre, I, 38.
- Chal. de comb., I, 233, 238; I, 190, 196.
- Chal. de format, I, 196.
- Ch. sp., I, 216; II, 152.
- Décomposition, II, 270.
- Oxygène et hydrogène. — Onde expl., I, 155.
- Et acide sulfureux, II, 272.
- Carbone (oxyde) et bioxyde d'azote, 246.
- — Corps en ignition; une étincelle; série d'étincelles, I, 101, 104.
- — Action provoquée par le fulminate, I, 102.
- — Et oxygène, I, 259.
- — Chal., press., vol. gazeux, II, 154.
- — Et oxyg. press. réelle, II, 157.
- — Et oxyg. : limite d'inflammabilité, I, 161; II, 162.
- — Et oxygène mêlé d'azote, I, 159; II, 159, 160, 161, 158.
- — Et oxyg. mêlé d'ac. carbon., II, 160, 161.
- — Et oxygène mêlé d'hydrogène, II, 161, 158, 162.
- Carbone (oxyde de) et oxygène. — Onde explosive, I, 149, 150, 153, 154.
- — Limites de détonation, I, 163, 165.
- Et oxyg. : tempér. d'inflamm., II, 164.
- Et oxyg. — Vit. de combustion, I, 86.
- Et oxygène. — Vitesse de l'onde sonore et de l'onde explosive, I, 134.
- Carbone (oxyde). — Formé par acide carbonique, II, 269, 271.
- Formé par acide sulfureux, II, 270.
- Formé par carbone gaz, II, 60.
- — Par coton-poudre, II, 32, 25.
- — Par fulminate, II, 43.
- — Par picrate, II, 20.
- — Par poussières combustibles, II, 172, 169.
- — Par ratés de détonation, II, 33.
- Mélanges isomères, I, 158, 159.
- Et protox. d'azote, I, 155; II, 154, 156.
- Carbone (oxyde-poudre), II, 289 à 294, 298, 300, 304, 311, 312, 113.
- Carbone (poudre). — Répartition dans les produits, II, 294.
- Et sulfate de potasse, II, 273, 275.
- Carbonique (acide), I, 23, 25; II, 269, 319, 329, 345, 356.
- Chal. de form., I, 190, 196.
- Ch. de format. par biox. d'azote, I, 245.
- Chaleur spécifique, I, 27, 216; II, 157, 159.
- Chal. vaporis., I, 215.
- Carbonique (acide). — Détente, II, 44.
- Dissociation, I, 35; II, 157, 159.
- Formé par charbon et air à 100°, II, 282.
- Carbonique (acide). — Formé par ferment nitrique, I, 312.
- Carbonique (acide). — Formé par oxalate, II, 125.
- Formé par oxyde de carbone, II, 270.
- Influe sur inflammation, II, 162.
- Liquéfié, II, 137.
- Carbonique (acide). — Pesée, I, 231.
- Poids du litre, I, 38.
- Et acide sulfureux, II, 272.
- Et charbon, II, 269, 300.
- Et polysulfure, II, 274.
- Et soufre, II, 271.
- Et sulfate de potasse, II, 73.
- Et sulfite, II, 274.

- Carbonique acide (poudre), II, 289 à 294, 296 à 301, 304.
- Carbures d'hydrogène (dérivés explosifs), II, 131.
- Liquides et protox. d'azote, II, 168.
- Volatils. — Explosions, II, 169. — Voir Hydrocarbonés (Corps).
- Carcassés, II, 344, 356.
- Carreaux, II, 356.
- Carreaux de feu, II, 360.
- Carrières, II, 202, 315.
- Cartouches, II, 211, 317, 334, 353.
- Cartouches de dynamite, I, 117.
- appuyées sur sol; sur rail; suspendues, séparées par planchettes; posées dans tube, I, 118. — Séparées par écrans, I, 119.
- Cartouches intermédiaires, I, 91; II, 211, 227, 237.
- Catapultes, II, 344.
- Catastrophes, I, 82, 117; II, 23, 207, 214, 226, 317, 346. — Voir Accidents.
- Caves, I, 347, 349.
- Celluloïde, I, 72, 91; II, [259],
- Condition de détonation, I, 72, 115; II, 239.
- Cellulose. — Chaleur de format. et de comb., I, 208, 209; II, 9, 21, 28, 131, 132, 209, 214, 210.
- Cellulose fixe azote, I, 335, 339, 342.
- Celluloses azotiques, I, 91; II, 29, 30, 132, 209. [226], 244.
- Cellulose perazotique, II, 29. — Voir coton-poudre.
- (dynamites à base de), II, 221.
- Cendres, I, 347, 352; II, 142, 357.
- Centralisés (pouvoirs), II, 349, 350.
- Centre explosif, I, 119, 122.
- Chaleur animale. — Anciens calculs, I, 245; II, 63.
- Chaleur animale. — Rôle de Hydratation, I, 386.
- Chaleur changée en travail, II, 330.
- Chaleur de combustion, II, 155.
- Chaleur de combustion d'un corps: sa différence avec l'énergie potentielle, I, 35.
- — De combustion totale des dérivés azotiques, II, [5], 6.
- Chaleur de combustion de la poudre proportionnelle au salpêtre, II, 312.
- — Combust. par corps oxydants, II, 6.
- Chaleur dégagée, I, viii, x; [31], II, 328, 330, 340.
- — Cas ordinaire où elle est positive.
- — Cas où elle est négative, I, 31.
- — Diminuée par les travaux extérieurs, I, 34.
- Chaleur dégagée dans les actions chimiques. — Son origine, I, 175.
- Chaleur dégagée dans les oxydations opérées par l'acide azotique et par l'acide azoteux, I, 301, 302.
- Chaleur dégagée. — Diminuée par la dissociation, à la température des réactions, I, 35.
- Chaleur dégagée (grandeur nécessaire), II, 140.
- Chaleur dégagée, indépendante de la capacité, I, 42.
- Chaleur dégagée par matières explosives. — Calcul, I, 177.
- Chaleur dégagée par un même poids d'azotate et de chlorate, II, 320.
- — Formule exprimant la différence de ces deux quantités, I, 32, 185. — Travail extérieur correspondant.
- — Sous pression constante et sous volume constant, I, 32, 185.
- Chaleur dégagée par transformation chimique demeure constante, I, 174.
- — De décomp. à vol. const.; à press. const., II, 5.
- Chaleur de décomposition, I, 176.
- — De décomp. explosive, II, [5], 6.
- Chaleur de format., II, [5].
- — De format. des générateurs, II, 4, 8.
- — Comparée à celle des dérivés, II, 6, 135.
- — Proport. à l'ac. azotique fixé, II, 15.
- Chaleur de détonation, I, 225.
- — comparée à la chal. de combustion, I, 233.
- — Mesures, I, 235 à 238.
- — Vapeurs, I, 232.
- — Gaz, I, 231.
- — D'explosion, II, 135.

- Chaleur (Épreuve de), II, 147.  
 Chaleur de formation, II, 336.  
 — De vaporisation, II, 135.  
 Chaleur des réactions rapportée à l'état gazeux, I, 175.  
 — A l'état solide, I, 176.  
 Chaleur des réactions varie avec température, I, 175, [182].  
 Chaleur maximum et vol. gazeux maximum, I, 307.  
 Chaleur maximum (produits-poudre), II, 312, 301.  
 Chaleur maximum répond aux effets les plus violents, I, 95.  
 Chaleur moléculaire de combinaison, I, 175, 183.  
 — Variations, II, 157, 159, 163, 307.  
 Chaleur perdue par rayonnement et conductibilité, I, 166.  
 — Spécifique, II, 134, 135, 137, 318, 319, 336.  
 Chaleurs spécifiques des composés solides. — Calcul théorique, I, 219.  
 Chaleurs spécifiques des gaz composés, formés avec condensations, variables avec la température, I, 27, 99, 153.  
 — — Supérieure avec celle des élém., I, 99.  
 — — Des gaz comprimés, I, 27.  
 Chaleur spécifique. — Influence sur la sensibilité, I, 73.  
 Chaleur spécifique des gaz, I, [14].  
 — — Ses variations, I, 45.  
 — — Calcul théorique d'après les poids moléculaires, I, 45.  
 — — Incertitudes, I, 66.  
 Chaleurs spécifiques. — Leurs relations avec la variation des chaleurs de combinaison, I, 183.  
 Chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante, I, 152.  
 — — Des gaz composés, supposée égale à la somme des éléments, I, 152, 153.  
 Chaleur utilisée, I, 68.  
 Chambre d'explosion, I, 122.  
 Chambre de mine (creusement), I, 8.  
 Chambre (première), I, 68.  
 Chambres dans bloc de plomb, II, 138, 141, 205.  
 — — D'argile, II, 141.  
 Changements d'état, I, 175.  
 Charbon, I, 3, 15; II, 132.  
 Charbon azoté du diazobenzol, II, 41.  
 — Dérivé d'oxyde de carbone, II, 270, 273.  
 Charbon et acide carbonique, II, 269, 300.  
 — Et acide sulfureux, II, 270.  
 — Et air, II, 169. — Pressions.  
 Charbon et azotate de potasse, I, 239; II, 325.  
 Charbon en excès augmenté force de poudre, II, 281.  
 — Et carbonate de potasse, II, 273.  
 Charbon et chlorate, II, 321, 322, 324, 325.  
 Charbon (dynamite à base de), II, 208, 209, 210.  
 Charbon de moelle, II, 281.  
 — — Analyse, II, 282.  
 — — Oxydable à 100°, II, 283, 287.  
 Charbon et oxygène, II, 239, 269.  
 Charbon de la poudre, II, 267, 268, [280], 343.  
 — — Chaleur de combustion, II, 281, 290, 305.  
 — — Dérive des hydrates de carbone, II, 281.  
 — — Excédent thermique, II, 281.  
 — — renferme hydrogène et oxygène, II, 280, 290.  
 Charbon (résidu-poudre), II, 289, 297, 296.  
 Charbon rouge de feu, II, 165.  
 — Roux, II, 165, 210.  
 Charbon et soufre, II, 269.  
 — Et sulfate de potasse, I, 239; II, 175.  
 Charbon de tilleul, II, 357.  
 Charbonneuses (poussières), II, 169, 171.  
 Charbonneux (composés), II, 283.  
 Charges posées à la surface, II, 141.  
 Charges de rupture, I, 96.  
 Chars armés de faux, II, 359.  
 Chaulage, I, 312.  
 Chaux. — Et acides, I, 206. — Chal. de form., I, 198, 203.  
 — Carbonate. — Ch. sp., I, 218. — Dens. et v. mol., I, 220.  
 — Phosphate, I, 202.  
 — Sels solides, I, 191, 192, 202.

- Sulfate. — Ch., sp., I, 218. — Dens. et v. mol., I, 230.
- Chaux vive (hydratation de la). — Ses effets mécaniques, I, 2.
- Chemins de fer, I, viii; 8, II, 112; 363.
- Chimie (théories de la), II, 345.
- Chimie organique, II, 327, 348.
- Chlorates, I, 172; II, 99, 104, 131, 132, 133, 135, 165.
- Changés en chlorures, II, 103, 105.
- Changés en perchlorates, II, 105.
- Chlorates (poudres à base de), I, 15, 16; II, 201, 203, 314, 317.
- Brisantes, II, 319. — Pourquoi?
- Comparées à dynamite et poudre-coton, II, 320, 325.
- Comparées à poudre noire, II, 317, 318, 319, 320, 325.
- Composition, II, 321.
- Dangers de fabrication, II, 317.
- Décomposition, II, 322.
- Pressions et détente, II, 319, 320.
- Projectiles creux, amorcés, II, 321.
- Sensibilité, II, 317. — Pourquoi? 319.
- Chlorate de baryte, II, 100, 107.
- Et acide sulfureux, II, 101.
- Décomposé, II, 103.
- Formé par acide, II, 102.
- Chlorate de potasse. — Propriétés, I, 2, 17, 72, 73, 82, 97, 123; II, 141, 143, [178], 318, 343, 338, 346.
- Caractère explosif, II, 178. — Par choc. — Par échauffement, II, 318.
- Et carbone, II, [322].
- Carbone et soufre, II, [323].
- Chal de décomp. — Vol. gazeux, II, 179, 318.
- Pression permanente, II, 180. — théorique, II, 181.
- Temp. théorique, II, 180.
- Ch. sp., I, 218; II, 103.
- Changé en perchlorate, II, 105, 113.
- Combustions totales, II, 324.
- (Combustion par), I, 178; II, 103, 165.
- Combustion du carbone, II, 320.
- Chlorate de potasse, corps combustibles et acide sulfurique, II, 321.
- Comparaison avec poudre à base d'azotate, II, 325.
- Décomposé par acide, II, 102.
- — Ac. sulfurique, II, 141.
- Décomposition par le choc, I, 87, 88, 115.
- — Par échauffement, I, 115, II, 100.
- — Dens. et v. mol., I, 220.
- Chlorate de potasse (dynamite à base de), II, 208.
- Chlorate de potasse employé sous le même poids que l'azotate, II, 319.
- Employé sous le même poids que l'oxygène : chaleur, température, volume gazeux, II, 320.
- Et comp. azotiques, II, 6.
- Et coton-poudre, II, 245.
- Et ferrocyanure, II, 324.
- Et fulminate, II, 259, 44, 125.
- Formé par éléments, II, 103.
- Chlorate de potasse et matières organiques. — Chaleur dégagée, II, 100.
- Et picrate, II, 247, 131, 252.
- Et ac. picrique, II, 249.
- Et soufre, II, 323.
- Et sucre de canne, II, 323.
- Chlorate de soude. — Décomposé, II, 103. — Formé par acide, II, 102.
- Formé par éléments, II, 103.
- Chlore, I, 25, 330; II, 176, 177, 358, 340.
- Chlore et ammoniaque, I, 241.
- Chlore, artifice pour son emploi, I, 266.
- Chlore, ch. sp., I, 216. — Id. dans composés, I, 219.
- Chlore, degrés successifs d'oxydation, II, 105.
- Équivalent, I, 30.
- Et azotite, I, 265.
- Et baryte, I, 265.
- Et bases avec ac. hypoazot., I, 258.
- Chlore et cyanure, II, 65.
- Et fulminate, I, 115.
- Chlore et gaz combustibles, II, 130, 152, 167.
- Et hydrogène, chal. press. v. gazeux, II, 154. — Press. réelle, II, 158.
- — Excès de chlore et d'hydrogène, II, 158.



Chlore et potasse, I, 258; II, 99, 104.  
 Chlore (oxacides), I, 172, 173, 196, 357.  
 II, [99], 130, 149, 337, 338.  
 — Oxydes, I, 266.  
 — Poids du litre, I, 38, 41.  
 Chlore (réactions diverses), II, 105.  
 Chlore substitué à cyanogène, II, 69.  
 — Volume moléculaire, I, 40, 45.  
 Chlorés (gaz). — Combustion, I, 232, 238.  
 Chloreux (acide), II, 107.  
 Chlorhydrate d'ammoniaque, II, 67. *Voir* ammoniaque.  
 Chlorhydrate d'ammoniaque et chlore, II, 176.  
 Chlorhydrique (acide), I, 40. — Ch. de form., I, 184, 190, 194, 356.  
 — Ch. spéc., I, 216.  
 Chlorhydrique (acide) et acide cyanhydrique, II, 79.  
 — Hydrates, II, 71.  
 Chlorhydrique (acide) influe sur inflamm., II, 162.  
 — Poids du litre, I, 38.  
 Chlorhydriques (éthers), I, 232, 238.  
 Chlorique (acide), II, [99], 105, 321; 196, 207.  
 — Et acide sulfureux, II, 100.  
 — Et bases, II, 102.  
 — Form. par éléments, II, 101.  
 Chlorite de baryte, II, 107.  
 Chloroforme, I, 312.  
 Chloropierine, II, 131.  
 Chlorure d'argent, II, 73.  
 Chlorure d'azote, I, 74, 76, 114; II, 130, [175]. — Propriétés, II, 338, 342.  
 — Action sur coton-poudre, I, 98, 123.  
 — Caractère brisant, I, 76. — Pourquoi, II, 177.  
 — Chal. de décomp. — Vol. gazeux, II, 176.  
 — Comparé à poudre, II, 178.  
 — Pression permanente, II, 176.  
 — Travail maximum, II, 177.  
 Chlorures. — Chaleur de form., I, 199, 206.  
 — Ch. spéc., I, 217. — Dens. et v. mol., I, 220.  
 Chlorures comparés aux cyanures, II, 75.

Chlorure d'iode, II, 91, 94.  
 Chlorure de mercure, II, 69.  
 — Et acide cyanhydrique, II, 70.  
 Chlorure de potassium, I, 125, 352; II, 65, 318, 319, 321, 323.  
 Chlorure de sodium, II, 353.  
 Chlorure de soufre et gaz ammoniac, I, 388.  
 Chlorure de strontium, I, 220.  
 Choc, I, viii; I, 70, 71, 72, 73, 82; II, 129, 130, 134, 137, 141, 149, 151, 198, 203, 205, 207, 211, 216, 222, 272, 276, 279, 287, 287, 315, 318, 332, 333, 335.  
 — Analyse des phénomènes, I, 89.  
 Choc brusque, I, 93, 120.  
 — Épreuves, II, 147.  
 — Force vive changée en chaleur, II, 222.  
 Choc initial, se propage diversement suivant la cohésion, I, 91.  
 Choc du marteau, II, 178, 215.  
 — — Théorie des effets, I, 87.  
 Choc (effets de) des molécules gazeuses, I, 10.  
 Choc en retour, I, 329.  
 Choc. — Transmission des explosions par influence, I, 120.  
 — — Par divers milieux, I, 120.  
 Chromates, II, 121; chal. de form., I, xx, xxi, xxiv, 203.  
 — Ch. sp., I, 218.  
 — Dens. et v. mol., I, 220.  
 Chrome: équiv., I, 30; ch. sp. dans composés, I, 219.  
 — (Oxyde), ch. sp., I, 217. — Dens. et v. mol., I, 220.  
 Chrome (oxyde). — États multiples, II, 189, 192.  
 Chromique (acide), I, xx, xxi, 198; II, 170, 182.  
 Chromique (acide) et gaz ammoniac, II, 190.  
 Chronographe Le Boulengé, I, 141, 142.  
 Chronomètre Le Boulengé, I, 141, 142.  
 Chute d'un flacon, II, 198.  
 Chute (d'un poids), II, 137.  
 Circulation arrêtée ou rétablie, I, 8.  
 Cisaillement (effets de) dus aux gaz, I, 19, 53.

- Civilisation, I, xiv; II, 327, 346, 348, 349.  
 Climats, II, 144.  
 Coefficient caractéristique de durée des réactions, I, 75.  
 Cohésion; son rapport avec la sensibilité, I, 72.  
 Cohésion (dynamite-gomme), II, 222.  
 Cohésion modifiée par camphre, I, 91.  
 Coins hydrauliques, I, 2, 7.  
 Coke en poudre, II, 210.  
 Collodion, I, 91, 216; II, 209, 211, 212, 224, 229.  
 — Chal. de formation, II, 203.  
 — Combust., I, 211; II, 233.  
 — *Poir* Dynamite-gomme.  
 Colombiers, I, 347.  
 Combinaison gazeuse avec dilatation, I, 297.  
 Combinaison intime d'un comburant et d'un combustible, I, 3.  
 Combinaisons rapportées à l'état solide, I, 183.  
 — Rapportées à l'état liquide ou dissous, I, 184.  
 Combinaison à volume constant: chaleur indépendante de la pression, I, 184.  
 Comburant additionnel, I, 17.  
 Comburant: azotate et sulfate de potasse, I, 239.  
 Combustibles composés. — Chal. dégagée, I, 204.  
 Comburant (gaz). — Ch. de format. I, 238.  
 Comburant: n'est pas un simple magasin d'oxygène, I, 178.  
 Combustibles (substances) et oxygène, I, 2.  
 — Et corps oxydants, I, 3, 17.  
 Combustible (dynamite à base simple), II, 208.  
 — (Base explosive), II, 209.  
 Combustibilité (limite), I, 164.  
 Combustion par le bioxyde d'azote, I, 69, [98].  
 — Petite flamme ou forte étincelle, I, 103.  
 — Ce qui la détermine, I, 105.  
 Combustion brusque, I, 317.  
 Combustion (chaleurs de) et chaleurs — de formation, I, 182. Calculs réciproques.  
 Combustion (chambre à), I, 361.  
 Combustion par chlorate de potasse, II, 103.  
 Combustion complétée, II, 131.  
 Combustion. — Durée, II, 328, 329.  
 Combustion incomplète, I, 34; II, 162, 209, 329.  
 Combustion incomplète de poudre, II, 288.  
 Combustion interne d'un principe unique, I, 16; II, 3, 123.  
 — Plus énergique que celle d'un simple mélange, I, 16.  
 — Limite avec poussières, II, 170.  
 — localisée, II, 162.  
 Combustion (multiplicité des modes), I, 69, [83], 88.  
 Combustion ordinaire comparée à l'onde explosive, I, 165.  
 Combustion ordinaire (régime de), I, 167.  
 — Limites, I, 164.  
 Combustion par oxygène combiné, I, 178.  
 — Par excès d'oxygène, I, 17.  
 — Par oxygène insuffisant, I, 17.  
 — A pression constante, I, 152.  
 Combustion proprement dite, I, 69, [92].  
 Combustion progressive, I, 93; II, 333, 342.  
 Combustion propagée de tranche en tranche, I, 152.  
 — Mal propagée, I, 79. — Non, I, 101.  
 — (Régime de), II, 329, 336.  
 Combustion des résines, II, 352.  
 Combustion sans détonation, I, 164.  
 Combustion totale, I, 17; II, 135, 209, 329. — Calcul, I, 34.  
 Combustion totale de matière explosive. — Calcul de chaleur, I, 178.  
 Combustion totale d'un composé défini, II, 192.  
 Combustion (vitesse de), I, 79; II, 332.  
 Combustion à v. constant et à pression constante, I, 244.  
 Comètes, II, 350.  
 Commotion ondulatoire du sol, I, 69.

- Commotion propagée, I, 120.  
 Composants et produits, II, 134, 135.  
 Composé de soufre, acide sulfurique et ac. sulfurique, II, 269, 272.  
 Composés binaires explosifs, I, 19.  
 Composés explosifs non azotés, II, 123.  
 — Leur formation exothermique, II, 123.  
 Composés organiques. — Chaleur de formation des, I, 181.  
 — — Depuis les éléments, I, 181.  
 Composition chimique des gaz. — Relation avec la vitesse de l'onde explosive, I, 135, 159.  
 Composition chimique de la matière explosive et de ses produits, I, 13, [15].  
 — — Détermine ses propriétés, I, 15.  
 Compression brusque, II, 130, 149, 150.  
 Compression des matières, II, 143.  
 Compression préalable des gaz tonants avant la combustion, I, 152; II, 166.  
 Comprimés (gaz), II, 341; I, x.  
 Concordance des calculs théoriques et des expériences, I, 307.  
 Condensateur électrique, II, 162.  
 Condensation (combinaisons avec), I, 185. — Relation entre les chaleurs dégagées à vol. constant et à pression constante, I, 185.  
 Condensation (combinaison sans), I, 185.  
 Condensation de la matière, II, 332; accroit la vitesse des réactions, I, 78.  
 — — Diminuée par la présence d'un corps inerte, I, 78.  
 Condensation des systèmes gazeux, I, 25.  
 Condensations diverses des gaz. — Onde explosive, I, 154.  
 Conditions d'existence de chaque composé isolé, I, 186.  
 Congélation, II, 144, 145.  
 Congélation de la dynamite-gomme, I, 92.  
 Congélation de l'eau. — Effets mécaniques, I, 2, 7.  
 Congélation de la nitroglycérine, II, 210, 211.  
 Conglomérats, I, 13.  
 Conservation de la poudre, II, 286.  
 Conservation (précautions), I, 81; II, 338.  
 Constance de la chaleur dégagée dans une transformation chimique, I, 174.  
 — Du poids des éléments, I, 174.  
 Contructions de pierre, II, 353.  
 Contructions sous l'eau, I, 8.  
 Contact (détonation par), II, 175, 176.  
 Contact immédiat de l'amorce, I, 97, 94.  
 — — Absence de, I, 128.  
 Contrebasse (vibrations), I, 123.  
 Contre-poids, II, 344, 354.  
 Cordes tendues, II, 328, 344.  
 Cordeau mal placé, I, 94.  
 Cordeaux détonants, II, 231.  
 Correspondance méthodique, I, xiii.  
 Correspondants (corps). — Même état physique, I, 186.  
 Corrosives (propriétés), II, 354.  
 Coton, II, 131.  
 Coton imbibé d'huile, II, 165.  
 Coton-poudre.  
 Coton-poudre, I, viii, ix, x, xi, 4, 15, 17, 22, 83, 87, 96, 97, 98, 120, 123, 172, 228, 329, 330, 333, 334, 337, 338, [340], 341, 342, 343, 344, 346, 347; II, 4, 5, 133, 141, 142, 143, 209, 211, 226, 228, 321, [230].  
 — Act. de la chaleur, II, 250; de l'eau.  
 Coton-poudre. — Chal. de form., 210, 213; II, 232.  
 — Ch. de form. depuis acide, II, 31;  
 — — depuis éléments, II, 233.  
 — Ch. comb. totale, I, 211; II, 31, 232.  
 — Comparé à dynamite, II, 227, 232, 234.  
 — — A nitroglycérine, II, 234.  
 — — A poudre, II, 234.  
 — — A poudre au chlorate, II, 220, 225.  
 — Composition, II, 232.  
 — Comprimé, II, 226; I, 77.  
 — Conservation, II, 231.  
 — Corps le faisant détoner, I, 123, 124.  
 — — Décomp. lente, II, 231.  
 — — Découverte, II, 226.

- Décomp. explosive, II, 31, 32.
- Densité, II, 225, 228.
- Dispersion, I, 94.
- Diversité de déflagration, I, 89, 96.
- Durée de combustion, I, 59, 77, 83.
- (dynamite à base de), II, 209, 211, 222.
- Effets, II, 232.
- Enflammé dans le vide, I, 85.
- Enflammé en grandes masses, I, 77.
- Épreuves, II, 231.
- Équat. de décomp., II, 233; Chal., vol. gaz., pression, II, 234.
- Explosion par influence, I, 117, 119, 120, 126.
- Explosions spontanées, I, 81.
- Force, II, 138.
- Format. calorim., II, 30.
- Formule, II, 30.
- Inflammation; sensibilité, II, 230.
- Mêlé avec corps oxydants, II, 6.
- -- Avec camphre, II, 131.
- Mouillé et paraffiné, I, 91, 227; II, 17, 131, 141.
- Non comprimé, I, 97.
- Pression sous diverses densités de chargement, I, 60.
- Pression maximum, I, 52.
- Coton-poudre. — Rompt les roches; employé aux pétardements sous l'eau, I, 8.
- Stabilité, II, 231.
- Usages, II, 227.
- Vitesse de combustion, I, 86; 231.
- Vitesse de détonation, I, 93.
- Coton-poudre chloraté, II, [245].
- Chaleur dégagée, volume gazeux, pression, II, 246.
- Son infériorité, II, 246.
- Coton-poudre hydraté, I, viii; II, 236, 342.
- Chal. dégagée; vol. gazeux, II, 145, 237, 238; Pression, II, 238.
- Comparé à picrate, II, 251.
- Comparé à explosifs acides, II, 263.
- Dose d'eau, II, 237.
- Détonation, II, 237.
- Coton-poudre nitraté, II, 131, 138, 167, 228, 239, 342.
- Avec azotate d'ammoniaque, II, 239.
- -- Combust. totale; II, 240; chal. dégagée; vol. gazeux. -- Pression, 241.
- -- Comparé à coton-poudre pur, II, 243.
- -- Raté de détonat., II, 240.
- -- Avec azotate de baryte, II, 244.
- Avec azotate de potasse, II, 241.
- -- Combustion totale, II, 241; pur.
- -- Comparé à coton-poudre pur, II, 243.
- -- Il reste azotite, II, 242.
- -- Pression, II, 243.
- -- Raté de détonation, 242.
- Avec azotate de soude, II, 244.
- Coton-poudre paraffiné, I, viii, ix; II, 239, 342.
- Couche d'eau, I, 76.
- Coulées (trous de). — Masses de fonte accumulées au-dessous, I, 7.
- Coup de mine, II, 171.
- Courbure de plaques, II, 141.
- Coke. — Résidu de poussières, II, 171.
- Craie, I, 314, 351.
- Creusets des haut-fourneaux, I, 7.
- Crevassees (roches). — Emploi dynamite, I, 11; inconvénients de poudre noire, I, 12.
- Crusher, I, [17], II, 141, 330.
- Théorie, I, 50; deux cas limites, I, 50 à 53; 61.
- Crusher de plomb, sous l'eau, I, 119.
- Cuirassés (navires), I, 8.
- Cuivre (azotate), I, 17.
- Cuivre écrasé, II, 141.
- Cuivre. — Ch. sp., I, 217.
- Ch. sp. dans composés, I, 219.
- Cuivre et cyanogène, II, 67.
- Dens. et v. moléc., I, 220.
- Équivalent, I, 30.
- Frottant sur bois, II, 287.
- Sur cuivre, II, 198, 205, 287.
- Sur fer, II, 215, 287.
- Cuivre. — Oxydation à l'air avec ammoniacque, I, 311.
- Cuivre (oxyde), II, 278.
- Chal. de form., I, xxii, 198.

- Cuivre (oxyde). — Ch. sp. I, 217.  
 — Comburant, I, 204.  
 — Oxydant, II, 7, 8, 132.  
 Cuivre. Sels dissous, I, 206.  
 — Sels solides, I, 191, 193, 202.  
 — Sulfate, ch. sp., I, 218.  
 — Sulfure, I, 200, 206.  
 Cyanate de potasse, II, 45, [94], 97.  
 — Et acide chlorhydrique, II, 94.  
 — Chal. de form., I, 201.  
 — Combustion totale, II, 97.  
 — Comparé à hypochlorite, II, 96.  
 — Comparé à chlorate et iodate, II, 97.  
 — Dissol., II, 95.  
 — Form. par cyanogène, II, 96.  
 — Form. par cyanure oxydé, II, 96, 96.  
 — Form. par éléments, II, 95.  
 — Form. par potasse, II, 95.  
 Cyanate (produit de poudre, II, 293).  
 — Régénère ammoniacque, II, 97.  
 — Régénère carbonate, II, 97.  
 Cyanhydrate d'ammoniaque, I, 313, 311; II, [66].  
 — Comparé à cyanure de potassium, II, 67, 75.  
 — Dissolution II, 66.  
 — Formation par acide, II, 66.  
 — Formé par éléments, II, 67.  
 — Formé par gaz, II, 67.  
 Cyanhydrique (acide), I, 313, 311; II, 20, 38, 45, 359.  
 — Acide faible, II, 65.  
 — Et ac. chlorhydrique. — Déplacements réciproques, II, 70, 71.  
 — Et ammoniaque, II, 66.  
 — Associé aux cyanures métalliques forme acides complexes et puissants, II, 80.  
 — Ch. de comb., I, 211.  
 Cyanhydrique (acide) et chlore, II, 91.  
 — Ch. de détonation, II, [48], [49].  
 — Ch. de format., I, 190, 201, 210, 213.  
 — — Trois méthodes, II, [8, 50, 55, 57, 59].  
 Cyanhydrique (acide). — Combustion, I, 232, 238, 294.  
 — Composé endothermique, II, 149.  
 — Dégage plus de chaleur avec oxydes métalliques qu'avec alcalis, II, 84.  
 — Déplace ac. azotique uni à l'ox. d'argent, II, 74.  
 — Dissol., II, 57.  
 — Format. avec formiate d'ammon., II, 61.  
 — Formé avec absorpt. de chal., II, 50, 84.  
 — Générateur d'acides complexes, II, 66.  
 — Et iode, II, 99.  
 — Et oxyde d'argent, II, 73.  
 — Et oxyde de fer, II, 80, 81, 82.  
 — Et oxyde de mercure, II, 68.  
 — Et potasse, II, 64.  
 — P. du litre, I, 38.  
 — Synthèse électrique par l'azote libre, I, 326, [333], 335.  
 — Synthèse par cyanogène, II, 61.  
 — Transf. en ac. formique, II, [51].  
 — Vaporis., I, 215; II, 56.  
 Cyanhydriques (vapeurs), II, 142.  
 Cyanique (série), I, 12, 171, 173, 181, 201; II, 45, 98, 337; —  
 Cyanoferrure. — Voir Ferrocyanure.  
 Cyanogène, I, 2, 232, 238; II, 44, 150, 149, 332, 334, 336, 338, [340].  
 — Aptitude à former polymères, II, 60, 96.  
 — Et argent, II, 74.  
 — Et bioxyde d'azote, II, 154.  
 — Et bioxyde d'azote. — Mélanges isomères, I, 155. — Combustion avec caractères divers, I, 164.  
 Cyanogène et biox. d'azote, I, 103, 104, 135, 226, 243, [244].  
 — Chal. de comb., I, 211.  
 — Chal. de décomp., II, 152. — pression, température, I, 25.  
 — Chal. de form., II, [46]; I, 201, 210.  
 — Combust. ordinaire, II, 46, 47.  
 — Et chlore, II, 90.  
 — Et ses composés, I, 171.  
 Cyanogène. — Détonation, I, 69, 74, 75, 106, [113], 116, 280; II, 47.  
 — Ne détone ni par échauffement, ni par étincelle, ou arc, I, 108.

- Fer et potassium, II, 84.
- Formé par carbone gaz., II, 60.
- Et hydrogène, II, 61.
- Et iode, II, 93, 94.
- Limite d'oxydation, II, 97.
- Liquéfié et protox. d'azote, II, 168.
- Liquéfié et ac. hypoazotique, II, 168.
- Et mercure, II, 69.
- Et métaux, zinc, cadmium, II, 67.
- Et oxygène, avec alcalis, II, 96, 97.
- Et oxygène, I, 244.
- Chal., pression. — V. gazeux, II, 154.
- Pression réelle, II, 158. — Mêlé d'azote, II, 158, 161.
- Cyanogène et oxygène. — Onde explosive, I, 150, 153, 154.
- Oxygène et azote, I, 157, 158, 159.
- Mélanges isomères, I, 157, 158.
- Et oxygène : limites de détonation, I, 164.
- P. du litre, I, 38.
- Et potassium, II, 65.
- Préparation, II, 69.
- Et protox. d'azote. — Mélanges isomères, I, 155.
- Radical, I, 280, 294.
- Cyanogène. — Substitution par chlore, II, 70, 91.
- Cyanogène (bromure), II, 94.
- Cyanogène (chlorure), I, 201, 225; II, 45, 65, 69, 70, [85], 149.
- Chaleur de combustion, II, 92.
- Changé en ac. carboniq. et ammoniac, II, 58, 85.
- Et eau, II, 92.
- Formé par ac. cyanhydrique, II, 91.
- Formé par cyanogène, II, 90.
- Formé par cyanure de mercure, II, 90.
- Formé par éléments, II, 88, 90.
- Vaporis., II, 89.
- Cyanogène (iodure), II, 65, [99].
- Chaleur de formation, II, 93.
- Par cyanogène, II, 93.
- Dissol., II, 93.
- Cyanures, I, 319, 323.
- Nitrification, I, 320.
- Cyanure (produit de poudre), II, 293.
- Cyanures doubles et simples, II, 47, 66, 73.
- Comparés aux bromures, aux iodures, II, 75.
- Aux chlorures, II, 75.
- Et chlore, II, 92. — et iode, 94.
- Doubles, II, [75] et suiv., 83.
- Leurs caractères expliqués par la Thermochimie, II, 84.
- Métalliques, II, 67.
- Synthèse, II, 67.
- Cyanure d'argent, II, [73].
- Formation par acide, II, 73.
- Formation par cyanogène, II, 74, 75.
- Formation par éléments, II, 74.
- Et iode, II, 94.
- Résiste à l'acide azotique, II, 74.
- Et de potassium, II, 75, 76, 83.
- Constitution, II, 83.
- Cyanure de cadmium, II, 67.
- Cyanure de fer, II, 78.
- Cyanure de mercure et de potassium, II, 75, 76, 83.
- Cyanure de mercure et chlore, II, 48.
- changé en acide carbonique et ammoniac, II, 58.
- Cyanure de mercure, II, [68].
- Constitution, II, 83.
- Et iode, II, 94.
- Et acide chlorhydrique, II, 71.
- Et chlorure de potassium, II, 73, II, 75.
- Décomposition, II, 69.
- Dissol., II, 68.
- Formation par l'acide, II, 68.
- Form. par cyanogène, II, 69.
- Formation par éléments, II, 68.
- Form. endothermique, II, 69.
- Non dissociable, II, 69.
- Cyanure de potassium, II, 20, [64], 75.
- Action des halogènes, II, 65.
- Cyanure de potassium changé en carbonate, II, 66.
- Changé en formiate, II, 66.
- Cyanure de potassium et chlorure de mercure, II, 72.
- Comparé à chlorure, II, 65.
- Décomposé par oxyde de fer, II, 82.

— Et chlore, II, 92.  
 — Dissol., II, 64.  
 — Formé avec acide, II, 64.  
 — Formé par charbon et potasse, II, 65.  
 — Formé par cyanogène et potassium, II, 65.  
 — Format. par éléments, I, 301; II, 64.  
 Cyanure de potassium formé par picrate, II, 250.  
 — Et iode, II, 93.

— Et iodure de mercure, II, 73.  
 — Et oxyde de mercure, II, 68.  
 — Et oxygène, II, 66, 96, 97.  
 — Préparation industrielle, II, 66.  
 — Et vapeur d'eau, II, 66.  
 Cyanure de zinc, II, 67.  
 Cylindres métalliques, I, viii.  
 Cylindre tournant, enregistreur, I, 160, 161.

## D

Danger, I, v.  
 Débit des roches en morceaux, I, 8, 12.  
 Délai des roches, I, 8; II, 328, 363.  
 Débourrage, I, 12.  
 Décharge silencieuse (*Voir* effluve), I, 326.  
 Déchirure d'un bloc de plomb, II, 138.  
 Décomposables (corps — par échauffement), I, 15.  
 Décomposition commençante, I, 115.  
 — Décomposition changée, I, 81.  
 Décomposition commencée, II, 198, 214.  
 Décomposition continue (corps en), I, 126.  
 Décomposition : influence de la température initiale et de la vitesse de l'échauffement, I, 20.  
 Décomposition lente dégage tantôt moins, tantôt plus de chaleur que décomposition rapide (avec prod. différents), I, 376.  
 Décompositions multiples, I, 80, 95; II, 33.  
 Décompositions spontanées, I, 71, 80 [81]; II, 144.  
 Décompositions successives, I, 96; II, 269.  
 Décomposition totale ou partielle, I, 186.  
 — Transformée en détonation, I, 71.  
 Défense nationale, I, v.  
 Défoncé (sol), II, 212.  
 Défrichement, I, 9.  
 Dégâts, II, 144.  
 Défiquescents (corps), II, 144.  
 Délits de la roche, I, 12.  
 Démolition des maçonneries, II, 8.

Densités, II, 134, 136, 336.  
 Densité absolue, apparente, réelle, gravimétrique, II, 288.  
 Densité accrue, II, 143.  
 Densité de chargement, I, 50, [59]; II, 136, 341.  
 — — Faible, I, 64.  
 — — Relation avec la pression, I, 59.  
 Déplacements chimiques réciproques, II, 70, 72.  
 Désagrégation par le feu, II, 363.  
 Destruction des obstacles, I, 68.  
 Détente, I, 1, 2, 3; II, 328, 330, 332, 347.  
 Détente avec chlorate et azotate, II, 320.  
 Détente (rôle de la dissociation pendant la), I, 28; II, 292.  
 Détente indéfinie des gaz, I, 35.  
 Détente (influence de) dans les armes, II, 289.  
 Détonants (mélanges gazeux), II, [152].  
 Décompositions (doubles) des sels dissous, I, 181.  
 Décomposition gazeuse avec contraction, I, 297.  
 — — Pressions observées, II, 157, [158].  
 — — Tableau, II, 153.  
 Détonateurs, I, 9, 89, 92; II, 130, 138, 143, 175, 207, 333.  
 Détonateur calorimétrique, I, 225, 243 (*Voir* bombe).  
 Détonateurs (influence sur l'onde explosive), I, 148.  
 Détonateur, poids trop faible, I, 124.  
 Détonation, I, 1, 69, 70, 89, 83, [92]; II, 358.  
 Détonation et combustion, I, 133.

- des combinaisons endothermiques, I, 69, [106], 109; II, 149.
- Détonation (conditions), II, 141.
- Durée, I, 112; explication, 116.
- Détonation (limite de), I, 163, 164.
- Détonation d'une matière dans son propre volume, I, 93.
- Détonation dans l'oxygène pur, II, 178.
- Détonation non propagée, I, 154, 157, 159, 160, 163.
- Détonation (régime de), I, 166, II, 319, 333, 336, 342.
- Détonation succédant à une première action lente, I, 71, 72.
- Détonation d'une vapeur (calorim.), II, 49.
- Détrempé (terrain), I, 118.
- Dextrines, II, 131.
- Dextrine fixe azote, I [340], 342, 345.
- Diapason électrique, I, 126.
- Diazobenzol (azotate), I, vii, ix; I, 3, 16, 113, 172, 173; II, 6, 34, [35], 38, 131, 145, 259, 337, 340, 341.
- Chaleur de form. depuis élém, I, 210, II, 37.
- Comb. totale, I, 211; II, 41, 260. — produits, II, 38. — équation, II, 40.
- Comparé à fulminate, II, 261.
- Décomposition : chaleur, volume gazeux, pression, II, 260.
- Densité, II, 37.
- Échauffement, II, 37.
- Propriétés, emploi, préparation, II, 35, 36.
- Sensibilité, II, 36.
- Stabilité, II, 35.
- Diazoïques (composés), I, 4, 172, 173; II, 34, 42, 131, 133, 256.
- Leur énergie, II, 35.
- Dilatation (coefficient), II, 136.
- Dilution (influence), I, 180.
- Degré où elle devient négligeable, I, 180.
- Diméthyle (*Voir* méthyle), I, 232. — Purification, I, 234. — Comb. calorim., I, 233, 235 à 238.
- Dipropargyle, I, 208, 190, 213, 238.
- Dislocation, I, 2, 7, 8, 11, 68, 89; II, 202, 315, 320, 325, 328, 331.
- Dispersion des fragments des projectiles creux, I, 7.
- Dispersion des matières explosives, I, 94.
- Dissociation, I, 14; [23], 42; II, 135, 150, 153, 157, 159, 161, 269 à 274, 319, 320, 329, 331, 339.
- Dissociation. — Son absence, II, 177.
- Dissociation d'azotate d'ammon., I, 20; II, 183.
- Dissociation de l'ac. azoteux, I, 262.
- Compensations dans ses effets, I, 27.
- Diminue toujours la pression dans un système gazeux, I, 24, 55, 95; II, 156, 157.
- Effet utile, II, 202.
- Dissociation (équilibre), I, 130.
- Dissociation individuelle des composés, I, 186.
- Influence, II, 202, 243, 269.
- Dissociation influe peu sur l'onde expl., I, 165.
- N'influe pas sur la chaleur totale, ni sur le travail maximum, I, 29.
- Maximum au début à volume constant, II, 303.
- Relation avec la densité de chargement, I, 60.
- Dissociation.—(Poudre), II, 296, 297, 301.
- Rôle pendant la détente, I, 28; II, 303.
- Dissolution (énergie de désagrégation par), I, 186.
- Dissolution d'un sel. — Variations de la chaleur mise en jeu, I, 184. Changement de signe.
- Sa différence avec la fusion, I, 184.
- Distance des explosions par influence, I, 117, 118.
- Peut en changer le caractère, I, 118, 119.
- Sous l'eau, I, 119.
- Diversité de combustion, II, 333.
- Diversité des conditions locales, I, 22.
- Division des explosifs, II, 142.
- Doré (appareil), I, 227.
- Dualines, II, 221.
- Durée de la combustion, II, 275.
- Durée du développement des pressions, I, 50.
- Durée des réactions, I, [68]; II, 140, 163, 178, 328, 331, 342.



- Dynamite proprement dite, I, vi, ix, xiii, 1, 17, 79, 91, 97, 109, 121, 124, 125, 126, 307; II, 131, 133, 138, 141, 142, 144, 167, 197, [202], 329, 332, 334, 342, 343, 344, 346, 350, 358.
- A 75 pour 100, propriétés, I, 79.
  - A 60, 50, 40 pour 100, I, 79.
  - Accidents, II, 211, 212, 214, 215.
  - Accumule les effets des coups de mines successifs dans une même chambre, I, 12.
  - Action de la chaleur, II, 214; de l'eau, II, 145, 215; du choc, II, 215.
  - Au camphre II, 131, 211.
  - Au charbon, II, 132.
  - Avec cendres de boghead, I, 118.
  - Caractère de ses effets, I, 11.
- Dynamite: casse la fonte et déchire le fer forgé, I, 8.
- Chaleur de décomp., II, 216.
- Dynamite comparée à poudre, II, 211.
- Dynamite comparée à poudre au chlorate, II, 320, 321, 325.
- - A coton-poudre, II, 236.
  - - A cellulose, II, 213.
  - Congélation, II, 144, 213, 214. — Dégel.
  - Conservation, II, 215.
  - Consommation, II, 212.
  - Déblayement des glaces, I, 9; II, 219, 220.
  - Densité, II, 213.
  - Détonat. localisée, II, 215.
- Dynamite. — Durée de combustion et pression maximum, I, 51.
- Effet dans les bancs de silex et brèches caillouteuses, I, 12.
  - Effets du choc, I, 88.
- Dynamite. — Emploi dans les terrains fissurés et aquifères, I, 11.
- En couche mince, I, 94.
  - Enflammée en grandes masses, I, 77.
  - Équivalent à deux parties et demie de poudre noire, I, 13.
  - Explosion sous l'eau, I, 119.
  - Gaz produits, 215.
- Dynamite; inflammation simple, II, 25.
- Influence de l'absorbant, 210.
  - Influence des enveloppes, II, 215.
  - Met les canons hors de service, I, 8.
  - Mise de feu, I, 9.
  - Modes de combustion, II, 333.
  - Multiplicité des modes de combustion, I, 88.
  - N'a pas besoin de bourrage, I, 11.
  - Origines, II, 213.
  - Permet les trous de mines dans des roches fendillées et suivant la direction de moindre résistance, I, 12.
  - Pétardement sous l'eau, I, 8.
  - Préparation, II, 213; propriétés.
- Dynamite. — Pressions par explosion, II, 200.
- Pression spécifique; formules, I, 62.
- Dynamite. — Provoque explosion des cartouches voisines, I, 117, 118, 120.
- Répandue à terre, I, 118.
  - Rompt les roches; effets divers, I, 8.
  - Ruptures de bois, I, 9.
  - Vitesse de décomp., II, 215.
  - Vol. gazeux. Théorique, II, 216.
- Dynamites, II, [207].
- A base active, I, 17.
  - A base combustible explosive, II, 209.
  - A base de celluloses azotiques, II, 221.
  - - Comparée à coton-poudre, II, 227.
  - A base inerte, active, simultanée, combustible simple; II, 208.
  - Caractères communs, II, 207.
  - Classification, II, 208.
- Dynamite à l'azotate d'ammoniaque, II, [220].
- Dynamite au charbon, II, 338.
- Dynamite gomme, I, 17, 91, 92, 97; II, 132, 209, 211, 212, [222], 338.
- - Action de l'eau, II, 222, 223. — Du choc. — Amorcez spéciales, II, 221, 223.
  - - Chaleur dégagée; pression, II, 224.
  - - Comparée à dynam. ordin., 225.
  - - Congélation, II, 223.
  - - Combustion, II, 223.
  - - Densité, II, 223.

- Détonation, II, 211, 212.
- Échauffement, II, 223.
- Force, II, 224.
- Mixtes, II, 208, 209.
- Noire, II, 208.

- Sensibilité, II, 211.
- Dynamite Paille, I, viii.
- Dynamite. — Siège de Paris, II, 217.
- Vitesse de combustion, II, 338, 340.
- Vitesse de détonation, I, 93.

## E

- Eau, I, 356; II, 129.
- Eau. — Act. sur dynamite, II, 215.
- Eau. — Action sur résines enflammées, II, 352.
- Et azote, I, 329.
- Ch. vap., I, 215.
- Ch. sp. vap., I, 216; II, 157; liquide sol., I, 218.
- Chaleur et température de formation, I, 43, 44, 190, 194.
- Eau (vapeur) et cyanure, II, 66.
- Eau. — Concourt à nitrificat., I, 310, 312, 313.
- Eau. — Choc nécessaire pour la décomposer, I, 87.
- Eau (vapeur) dissociée, I, 23.
- Eau et coton-poudre, II, 227, 237.
- Vapeur (rôle), II, 237.
- Eaux d'égout, I, 311, 312.
- Eau (explosions par influence sous F.), I, 119.
- Eau. Formation, I, 25, 316.
- Et fulminate, II, 257.
- Eau. Fusion, I, 214.
- Eau gazeuse, II, 330, 340.
- Influe sur inflammabilité, II, 162.
- Eau liquide (action massive), II, 145.
- Poids du litre, I, 38.
- Eau profonde (explosion sous une), I, 121; II, 202, 207.
- Eau saturée de sulfate, II, 288.
- Eau unie avec acides, bases, sels, carbures, etc., chaleur dégagée, I, 177.
- Eau oxygénée. — Chal. de form., I, 194.
- Eau (poudre), II, 287, 289, 291, 293.
- Ses réactions, II, 292, 293.
- Eau (vapeur d') condensée après l'onde explosive, I, 147, 148, 163.
- Eau versée sur rochers incandescents, II, 363.
- Eau. Volume moléculaire, I, 40.

- Eau oxygénée (dérivés explosifs), II, 131.
- Transformation spontanée, I, 130.
- Eau oxygénée. — Vibration, I, 130; II, 334.
- Ébranlement général, I, 68.
- Échauffement, II, 130, 147, 150, 151.
- Brusque, I, 95.
- Échauffement; détermine réactions exothermiques, I, 187.
- (Énergie empruntée à F.), I, 16.
- Échauffement initial, II, 352, 354.
- Échauffement insuffisant, I, 95.
- Progressif, I, 23, 70, 73.
- Échauffement (vitesse de F.), I, 20, 21, 22.
- Éclairage, II, 142.
- Éclairage nocturne, I, xiii.
- Éclairs, II, 388.
- Écrans de fer-blanc, I, 119.
- Écrasement d'amorces, I, 82.
- De cuivre, II, 141.
- Écrasement de plomb, II, 146.
- Écraseur de platine, I, 369.
- Écroulements des ponts, tunnels, etc., I, 3; II, 362.
- Écuries, I, 347.
- Effet maximum de la poudre, II, 268.
- Effets mécaniques, I, 1.
- Effets prévus à l'avance, II, 142.
- Effet utile, II, 330, 348.
- Effet utile maximum, I, 17.
- Efflorescences salines, I, 346; II, 353, 387.
- Effluve électrique, I, 354, [328]; II, 337.
- Fixe l'azote, I, 369.
- Appareils, I, 325, 327, 332, 333, 338, 339.
- Effort maximum, I, 28, 61; II, 331, 341.
- Égouts, II, 159.
- Elastiques (déplacements), I, 69.
- Électricité, II, 141.

- Électricité (actions diverses), I, 324.  
 — Action des deux, I, 336.  
 — Action à faible tension, I, x, 309, 336, 343; II, 337.  
 — Atmosphérique à faible tension, fixe azote, I, ix, 309, [341]; II, 337.  
 — Influence sur la végétation, I, 343.  
 Électricité (rôle dans les synthèses endothermiques), I, 294.  
 Électriques (propriétés du coton-poudre), II, 230.  
 Éléphants, II, 359.  
 Emmagasiner, I, 82, 83.  
 Emmagasiner d'oxygène, II, 166.  
 Empirisme, I, x; II, 327, 344, 345, 347.  
 Emploi (sécurité), I, 84; II, 141, 143, 338.  
 Emplombage, II, 142.  
 Encrassage, II, 141.  
 Endothermiques, I, x, 294; combinaisons, II, 333, 388.  
 Endothermiques (composés). — Caractère explosif: croît avec poids atomique, I, 390.  
 Endothermiques (détonation des combinaisons), I, 69, [106].  
 Endothermiques (gaz). — Onde explosive, I, 154.  
 Endothermique (réaction), I, 176; II, 47, 48.  
 Endothermique (réaction à volume constant), II, 302.  
 Endothermique (réaction exige énergies étrangères), I, 187.  
 Énergie auxiliaire, I, 314, 317.  
 Énergie des azotates, I, 240.  
 Énergie de fac. azotique mal utilisée dans les poudres ordinaires, I, 307.  
 Énergie différente de l'oxygène libre ou combiné, I, 178.  
 Énergies étrangères, II, 269; électricité, lumière, chaleur, actions chimiques simultanées, I, 186, 187.  
 Énergies étrangères pour formation des oxydes de l'azote, I, 280.  
 Énergie étrangère dans la nitrification, I, 319.  
 — Des matières explosives, I, 240; II, 347.  
 Énergie de la matière éthérée, I, 125.  
 Énergie des mélanges et combinaisons azotées, I, 280.  
 Énergie perdue dans combinaisons azotiques, II, 4, 15, 21.  
 — — Corrélatrice de leurs réactions, II, 15, 21.  
 Énergies perdues dans transformations successives, I, 185, 188.  
 Énergie potentielle d'une matière explosive, I, 9, [35], 171; II, 134, 137, 156, 328, 338, 341.  
 — — Indépendante de la dissociation, I, 29.  
 — — Son calcul, I, 171.  
 — — Portion changée en travail, I, 10.  
 — — Portion utilisée, I, 10.  
 Énergie (réserve d'), I, 3, 294; II, 35.  
 — Supérieure des éthers azotiques, I, 308.  
 Égrais, I, 309, 310, 322, 344.  
 Enregistreur Le Boulengé, I, 141, 143.  
 Enregistrement de l'étincelle, I, 148, 160, 161.  
 — Des vitesses variables, I, 161.  
 Entonnoirs creusés dans la terre, I, 8.  
 Entonnoirs successifs, I, 118.  
 Enveloppe donne une résultante commune aux mouvements des gaz, I, 94.  
 Enveloppes (influence des), I, 75, 97, 117, 121.  
 — — Cuivre: étain; papier; plume, II, 143, 156.  
 Enveloppes minces, I, 76, 81.  
 Enveloppes résistantes, II, 214, 215, 232, 257, 339.  
 Épaves sous-marines (démolition), I, 9.  
 Épreuves pratiques, II, 140, 141.  
 — De stabilité, II, 146.  
 Équation chimique — Transform. explosive, II, 134.  
 Équilibre chimique. — Résulte des composés dissociés, I, 187.  
 — Comporte énergies étrangères, I, 187.  
 Équilibres entre azote et oxygène, 260, 292, 299.  
 Équivalence calorifique des transformations, I, 174.  
 — (Principe), 176.  
 Équivalents (tableau), I, 30.  
 — Poids, I, 189.

- Erreurs (limites), I, 380.  
 Essais *in vitro*, I, 343.  
 Essais variés de la pratique, I, 19.  
 Étables, I, 314, 317.  
 Étain. — Ch. fus., I, 214.  
 — Ch. spéc., I, 217. — Dans composés, I, 219.  
 — Dens. et v. moléc., I, 210.  
 — Équiv., I, 30.  
 Étain (oxydes), I, 198, 204, 217, 220; II, 7.  
 Étangs (pêche par dynamite), I, 119.  
 État initial et état final (principe), I, 174.  
 États initiaux différents, état final identique, I, 177.  
 États initiaux identiques, état final différent, I, 177.  
 États physiques (changement), I, 186.  
 État physique pareil des corps correspondants, I, 186.  
 État unique répondant au maximum de chaleur, I, 23.  
 État variable précédant détonation, I, 160, 161, 163, 167.  
 Éther, II, 167.  
 Éther ordinaire : chal. de form., I, 208.  
 — Combustion, 209.  
 — Ch. vap., I, 215.  
 Éther fixe azote, I, 335, 337.  
 Éther ordinaire mêlé d'air, I, 16; II, 160, 164.  
 — Temp. d'inflam., II, 165.  
 Éther (vapeur) et oxygène : chal., press., v. gazeux, II, 154.  
 Éthal, II, 217.  
 Éthers composés. — Chal. de form. et de combustion, I, 210, 211.  
 Éthers explosifs, II, 130, 131.  
 Éthers. — Vitesse de formation, I, 77.  
 Éthylamine. — Propriétés. — Analyse. ch. de combust., I, 377, 378.  
 — Ch. de format., I, 378.  
 — Dissol., I, 379.  
 — Format. des sels, I, 379.  
 Éthylène, I, 38, 232, 238, 379.  
 — Et biox. d'azote, I, 102, 226, 243, [245]; II, 103, 104, 154.  
 Éthylène, chal. de combustion, I, 209.  
 — Ch. sp., I, 216.  
 — Et hydrog., II, 158, 181.  
 — Et hydrogène. — Onde explosive, I, 155, 157, 158.  
 — Liquéfié et protox. d'azote, II, 168.  
 Éthylène et mélanges isomères. — Onde explosive, I, 157, 158.  
 Éthylène et oxygène. — Onde explosive, 153; I, 154.  
 — Et oxygène, I, 245; II, [360].  
 Éthylène et oxygène : chal., press., v. gazeux, II, 154.  
 — Et oxyg., pression réelle, II, 158.  
 Éthylène et acide sulfurique. — Vibration, I, 130.  
 — — Transformation spontanée, I, 130.  
 Éthylène (hydrure), I, 38. Voir méthyle et diméthyle.  
 Éthylsulfocarbonate de potasse, II, 315.  
 Étincelles électriques fortes ou faibles. — Influence sur l'établissement de l'onde expl., I, 162.  
 — — Appareils, I, 324, [326], 327.  
 — — Sur la limite de détonation et d'inflammabilité, I, 163, 164.  
 Étincelle électrique, réactions, I, 290, 291, 292, 299; II, 141, 149, 151, 162, 198, 269, 270, 271, 272, 332, 334.  
 Étoiles, II, 350.  
 Étuve vers 60°, II, 146.  
 Eudiométric, I, 295.  
 Évaporation de l'eau, n'oxyde pas l'azote, I, 322.  
 Évaporation lente, rapide, II, 144.  
 Excroissance (charnue), II, 354.  
 Exothermique (réaction), I, 176, 126.  
 Exothermique (réaction), accroît toujours la pression d'un système gazeux. I, 24.  
 Expansion des gaz avec poussières enflammées, II, 169, 170.  
 Expansive (force), II, 328, 355.  
 Explosifs (acides), II, 261.  
 Explosifs : classification, II, 129, 331, 338.  
 — Comparaison, II, 138, 139.  
 — Conservation, II, 144.  
 Explosifs (corps exempts d'oxygène). I, 3.  
 — Corps non azotés, I, 3.  
 — Corps non carbonés, I, 4.

- Explosifs (corps) résolubles en éléments, I, 56.  
 — Définition, II, [129], 338.  
 — Données théoriques, II, 134.  
 — Effets empiriques, II, 138.  
 — Emploi, II, 140.  
 — Épreuves, II, 146.  
 — Façon, II, 142.  
 — Fabrication, II, 143.  
 Explosif de guerre, II, 127.  
 Explosifs. Gaz: composés minéraux et organiques, I, 7; II, 150.  
 Explosifs. Liste générale, II, [130].  
 Explosifs (mélanges d'acide azotique), II, 192.  
 — Origine, II, 327.  
 Explosifs (systèmes), solides et liquides, régime de détonation, I, 167.  
 — Variété indéfinie, II, 133.  
 Explosive (force). I, vii; II, 328, 348, 360.  
 Explosives (matières, en général), I, 15.  
 — Leur étude empirique, I, 3.  
 — Leur étude théorique, I, 3.  
 — Ayant subi un commencement de décomposition, I, 81.  
 Explosive (matière). — Caractère changé par un corps inerte, I, 79.  
 — Par la masse, I, 81.  
 Explosives (matières), combustion incomplète. — Calcul de la chaleur dégagée par combustion totale, I, 178.  
 Explosives (matières). — Effets extrêmes, II, 351.  
 Explosives (matières). — Origine de la force, I, x.  
 Explosives (matières). — Théorie, I, v. II, 317, 347, 348.  
 Explosives (matières). — Transforma-  
 tion. — Calcul de la chaleur dégagée, I, 177.  
 Explosives (réactions cessant d'être), I, 79, 80.  
 Explosion, I, 1.  
 Explosion avec absorption de chaleur, I, 31.  
 Explosion accidentelle, II, 144.  
 — Effets chimiques multiples, I, 23.  
 Explosion (emploi), II, 358.  
 Explosion incertaine, I, 79.  
 Explosions de premier et de deuxième ordre, I, 89, 92.  
 — Produite par actions réciproques des corps mélangés, I, 15.  
 Explosion d'un solide, infinité de lois différentes, I, 91.  
 Explosions spontanées, I, 234; II, 8, 215, 231.  
 — Par transformation d'un principe unique, I, 15, 16.  
 Explosions (ses vrais caractères), II, 345.  
 Explosion par influence, I, 14, [117], 133.  
 — D'amorcees, I, 120.  
 Explosion par influence: change de caractère à distance, I, 118.  
 — Distance limitée, I, 121.  
 — Fonction de l'intensité de l'action mécanique, I, 124.  
 — Générale, I, 120.  
 — Propagées par mouvement ondulatoire complexe, I, 131.  
 — Sous l'eau, I, 119.  
 — Théorie, I, 121.  
 Esudation, II, 144, 145, 146, 300.  
 Extrémités des tubes. — Perturbation de l'onde, I, 134.

## F

- Fabrication, II, 143, 317, 326, 328.  
 Fabriques (accidents), II, 159.  
 Façon des explosifs, II, 142.  
 Faibles (acides et bases, sels des), leur caractéristique, I, 180.  
 Famine, I, xiii.  
 Farine, II, 109, 170.  
 Feldspath, 13.  
 Fer, I, 30; II, 137, 147, 346.  
 Fer, ch. sp., I, 217. — Ch. sp. dans composés, I, 219.  
 Fer et cyanogène, II, 67, 78.  
 — Cyanures doubles, I, 201.  
 — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 Fer (déchiré), I, 7, 8; II, 141, 147, 262.  
 — Explosion, 232.

- Masse de, II, 212.  
 -- Oxyde magnétique, I, 198.  
 -- Oxyde, ch. sp., I, 217.  
 -- Peroxyde, I, 198.  
 -- Et acides, I, 206.  
 Fer (protoxyde), I, 198.  
 -- Et acides, I, 206.  
 Fer rougi, II, 164.  
 -- Sulfure, I, 200, 206.  
 -- Sulfure, ch. sp., I, 217.  
 -- Sur fer, II, 198, 204, 214, 287.  
 Fer sur laitou, sur marbre, sur cuivre, II, 287.  
 -- Sur pierre, II, 214.  
 Fer transmet le choc mieux que terre, I, 121.  
 Ferment acétique, I, 313.  
 Ferments auxiliaires, I, 311.  
 Ferment butyrique, I, 311.  
 Ferment nitrique, I, [311].  
 --- Développement, I, 312.  
 --- Ensemencement, I, 312.  
 --- Vitalité, I, 312.  
 Fermentations, I, 116, 321.  
 Fermentation nitrifiante, I, 311.  
 Ferrieyanure, II, 46.  
 Ferrocyanures, II, 46, 132. — Chal. de format., I, 201. — Ch. spéc., I, 217.  
 Ferrocyanhydrique (acide), II, 66.  
 -- Acide fort, II, 79.  
 -- Et oxyde ferrique, II, 82.  
 -- Et potasse, II, 78, 79.  
 -- Formé depuis oxyde de fer, II, 82.  
 Ferrocyanure mêlé de chlorate, II, 321, 324.  
 Ferrocyanure de potassium, I, 3, 123; II, 78.  
 -- Dissolution, II, 78.  
 -- Formé par acide, II, 78.  
 -- Formé depuis cyanogène, II, 84.  
 -- Formé depuis éléments, II, 84.  
 -- Formé depuis potasse et oxyde de fer, II, 81.  
 -- Hydrate, II, 78.  
 Ferrugineux (composés), I, 310.  
 Fertilité du sol, I, 344, 350.  
 Feu grégeois, I, 349; II, 345, [352] et suiv.  
 -- Son secret, II, 357.  
 Feu grégeois. — Son usage continué, II, 362.
- Feu (agent direct d'attaque), II, 356, 363.  
 Feux d'artifices, II, 254, 319.  
 Feux de joie, II, 142.  
 -- Rouges, II, 316.  
 Feux verts, II, 316.  
 Feuilles des arbres, I, 345.  
 Fil rougi, I, 141.  
 Fioles calorimétriques, I, 223, 248, 249.  
 Fissurage des roches, I, 68.  
 Flamme dirigée en tous sens, II, 355.  
 Flamme éteinte en route, I, 145, 147.  
 -- Rétrograde, I, 147, 164.  
 Flèches, II, 344, 354, 356, 357, 362.  
 Flèches incendiaires, II, 360.  
 Fluidité, II, 144.  
 Fluor. Ch. spéc. dans ses composés, I, 219.  
 -- Equivalent, I, 30.  
 Fluorure de silicium, II, 213.  
 Fonte (Masses de). — Rupture, I, 7; II, 212.  
 Force d'un explosif, II, 136.  
 -- mesure, I, 17; II, 136, 138, 140.  
 Force d'une matière explosive : deux sens, pression ou travail, I, [7]. -- Données nécessaires pour la définir, I, [13].  
 Force expansive des gaz, I, 1.  
 Force explosive des corps nitrocarboné, II, 34.  
 Forces naturelles, II, 348.  
 Force personnelle, II, 362.  
 Force vive du choc (communication et changement en chaleur), I, 88, 89; II, 333, 335.  
 Force vive individuelle des molécules gazeuses comprise entre limites, I, 131.  
 Force vive des molécules gazeuses, I, 1; II, 328, 335.  
 Force vive retenue en totalité, I, 93.  
 Force vive de translation des molécules gazeuses à 0° et au moment de l'explosion, I, 135, 153, 165.  
 Force vive de translation des particules contiguës aux poudres brisantes, I, 10.  
 Forcite, I, 21.  
 Formamide, I, 385; II, 61, 62, 63.

- Forme des explosifs, II, 142.  
 Formène et bioxyde d'azote, I, 102, 104.  
 Formène. — Ch. de combust. et de form., I, 209, 226, 232, 238, II, 20, 32, 250, [340].  
 — Ch. sp., I, 216.  
 — Chloré et bioxyde d'azote, I, 102, 104.  
 Formène fixe azote, I, 335.  
 — Influence de traces, II, 171.  
 Formène mêlé d'air, I, 10.  
 — — et air, II, 158, 159, 160, 164.  
 — — Lim. d'inflam., II, 160.  
 — — T. d'inflam., II, 164.  
 Formène et oxygène, chal. press. v. gazeux, II, 154.  
 — — Press. réelle, II, 158.  
 Formène et oxygène. Onde explosive, I, 153, 154.  
 — — et mélanges isomères. Onde explosive, I, 157, 158.  
 — Oxygène et azote; proport. différentes; onde explosive, I, 159.  
 — Limite de détonation, I, 163.  
 — Poids du litre, I, 38.  
 — Poids moléculaire, I, 40.  
 Formène (Produit de la poudre), I, 289, 291, 292.  
 Formène, production à de hautes températures, I, 71.  
 — Vitesse de combustion, I, 86.  
 Formène tétranitré, chloronitré, nitré, II, 131.  
 Formiates. Chaleur de formation, I, 192, 203, 206.  
 Formiate d'ammoniaque, I, 193, 206, II, 61, 62, 63.  
 Formiate de potasse, II, 66.  
 Formique (acide), II, 48, 51.  
 Formique (acide). Chal. de form. et de comb., I, 210, 211, 212.  
 — Ch. fus., I, 214.  
 — Ch. vap., I, 215.  
 Formique (acide). Décomposition, I, 74.  
 Formique (Acide), oxydation, I, 246.  
 Formiques (Éthers), I, 238.  
 Forteresses, II, 349.  
 Foudre (voir orange), I, 328.  
 Fouille, I, 347, 349.  
 Fourneaux (Hauts-). — Masses de fonte, I, 7.  
 Fragmentation, II, 140, 142.  
 Fragmentation des projectiles creux, I, 10, 12.  
 Frottement des tubes, I, 49.  
 Friction, I, 70, 71, 72, 115, 126, II, 129, 130, 141, 147, 207, 317.  
 Fronde, II, 354, 356.  
 Frottement, II, 137.  
 Fulmicoton (voir coton-poudre).  
 Fulminantes (matières). Explosion, I, 120.  
 Fulminate d'argent, II, 131, 258.  
 Fulminate de mercure, I, vii, viii, 3, 10, 15, 16, 22, 23, 56, 60, 71, 88, 91, 97, 117, 124, 137, 149, 162, 172, 173; II, [12], 130, 131, 139, 141, 142, 143, 175, 204, 207, 226, 227, 237, [256], 331, 332, 334, 337, 338, [340], 341, 342.  
 — Action sur dynamite, I, 88, 89.  
 — Sur poudre-coton, I, 89.  
 — Analyse, II, 42.  
 Fulminate de mercure atténué par oxydation, II, 256.  
 — Capsules, I, 82.  
 — Ch. de combust. totale, I, 210; II, 43.  
 — Ch. de déc., II, 43. — De format., I, 210; 43.  
 — Chal. de form. et de combust., I, 210, 211.  
 — Comparé à diazobenzol, II, 261.  
 — Comparé à poudre et nitroglycérine, II, 258.  
 — Détonateur, I, 92, 94, 96, 97, 109, 115, 121, 123, 137, 145, 148.  
 — Durée de la décomposition, I, 77.  
 — Dissociation, I, 23.  
 — Échauffement, II, 257.  
 — Effort maximum, I, 62.  
 — Employé dans les armes, II, 257.  
 — Enflammé dans le vide, I, 85.  
 — Enveloppes, I, 97, 121.  
 — Et eau, II, 257.  
 — Fait détoner, comp. endothermiques, I, 109, 116; II, 149, 151.  
 — — Mélanges de gaz liquéfiés, II, 167.  
 — Influence sur l'onde expl., I, 161, 164.

Fulminate mêlé d'azotate, II, 258.  
 — Mêlé de chlorate, II, 44, 259.  
 — Et métaux humides, II, 257.  
 — Pression théorique et observée, I, 57, 58, 60.  
 — Poids minimum nécessaire, I, 124.  
 — Propriétés, densité, stabilité, II, 256.  
 — Pur ou mélangé de chlorate, I, 125.  
 — Sensibilité, I, 71; II, 257.  
 — Température de décomposition, I, 70.  
 — Température d'explosion, I, 57.  
 — Volume gazeux et pression, I, 57, 60, 62; II, 257, 258.

Fumée, II, 142, 254.  
 Fumerolles, II, 162.  
 Fumier, I, 349.  
 Fusain (charbon), II, 281.  
 Fusante (Matière), I, 80.  
 — Peut devenir détonante, I, 80, 81.  
 Fuse sur charbon (salpêtre), II, 354.  
 Fusée, II, 354, 355, 357, 358, 359.  
 Fusée. Action sur dynamite, I, 83.  
 Fusées brûlant plus lentement sur montagnas, I, 83.  
 Fusée percutante, I, 79.  
 Fusées (Projection des), I, 9.  
 Fusils, II, 232, 252, 346.  
 Fusil à vent, I, 2.

## G

Gagnepetit (métier de), I, 353.  
 Galeries de défense, II, 353.  
 Galerie de mine, I, 8, II, 144, 171.  
 Galvanoplastie, II, 76, 78.  
 Gaz acides, I, 230.  
 — Calcul du volume des gaz produits par une réaction définie, I, 37.  
 Gaz. — Changement de volume, II, 129.  
 Gaz comburants composés et combustibles; onde explosive, I, 155.  
 Gaz (deux, combustibles et oxygène), I, 155. — Onde explosive.  
 Gaz combustibles et air, pression, II, 171.  
 Gaz comprimés, I, 121; I, 2, 15, 31; II, 129. — Chaleur spécifique, I, 45.  
 — Loi de pression, I, 55.  
 — — Voir Comprimés.  
 Gaz composés formés sans condensation, I, 133.  
 Gaz défétères, II, 215, 232, 242.  
 Gaz d'éclairage. — Et air, I, 16, 86; II, 159, 160, 166.  
 Gaz explosifs définis, II, 149, 150, 149.  
 — Chal. de décomp., II, 149.  
 — Formés avec absorption de chal., II, 130.  
 Gaz inertes, II, 153, 159, 160.  
 Gaz liquéfiés, I, 15. — Mélanges explosifs, II, 149, 167.  
 Gaz (lois physiques), II, 345 (voir Mariotte).

Gaz des marais (voir Formène).  
 Gaz. — Modification électrique, I, 325, 326.  
 Gaz (molécules des); projetées avec une vitesse supérieure à celle du son, I, 10.  
 Gaz oléfiant (voir Éthylène).  
 Gaz parfaits agissant à volume constant, I, 175.  
 Gaz (partage de la force vive de molécules des), I, 85.  
 Gaz permanents, II, 134.  
 — Poids moléculaire, I, 37.  
 — Et poussières combustibles, II, [16].  
 Gaz résistant comme des corps solides, I, 76.  
 Gaz transformés rapidement, II, 129.  
 — Transmettant le choc, I, 120, 121.  
 Gaz (vitesse du dégagement), I, 68.  
 Gaz-volume, I, [37].  
 Gazeux (mélanges), I, 4. — Explosions qu'ils produisent, I, 16.  
 Gazeux (mélanges détonants), II, 130, 133, 140, [153], 378.  
 — — Tableau, II, 153; I, vii.  
 — — Nécessité d'enveloppes hermétiques, I, 2.  
 — — N'interviennent pas dans la pratique, I, 16.  
 — — Effort maximum, I, 62.  
 Gazeux (mélanges explosifs). — Vitesse de combustion, I, 83, 86, 93.  
 — Vitesse de détonation, I, 93.



Gélatine explosive, II, 209, 222.  
 Glaces, I, 9; II, 212, 219, 220.  
 Gluise (banes de), I, 8.  
 Globes de feu, II, 354, 356.  
 Glucose, I, 208, 209, 318; II, 9, 28.  
 Glucose et fulminate, I, 115.  
 Glycérine, II, 27. — Chal. de form., I, 208.  
 — Chal. de comb., I, 209.  
 — Chal. fus., I, 214. — Chal. sp., I, 218.  
 Glycol, I, 208, 209; II, 27.  
 Glycol diazotique, II, 27, 192, [196].  
 205.  
 Glycolique (éther), I, 209, 232, 238.  
 Glyoxyline, II, 206, 228.  
 Gomme explosive, I, 17; II, 222.  
 — Voir Dynamite-gomme.

Gomme-gutte, II, 322.  
 Graphite, I, 113.  
 Grenadine, I, 18.  
 Grisou. — Commission, II, 172.  
 — Lim. d'inflamm., II, 162.  
 — Pressions, I, 18, 1, 16, 86; II, 159, 161, 162, 170, 171.  
 — Temp. d'inflamm., II, 164.  
 Grisou. — Vitesses exceptionnelles, I, 164.  
 Guerre, I, viii; II, 344, 345, 349, 352 et suiv.  
 Guerre (matières explosives), I, 1, 3; II, 3, 42, etc.  
 Guerres du xv^e siècle, I, 345.  
 — De la Révolution, I, 353.  
 Guerriers couverts de fer, II, 353.

## II

Hauteurs restantes, I, 50.  
 Herbacés (Tissus), I, 345.  
 Homme (bras d'), force musculaire, II, 328, 344, 363.  
 Homme (système), I, 22, 73, [75]; II, 332.  
 — Ne perdant pas de chaleur, I, 77.  
 — Perdant de la chaleur, I, 80.  
 — Soumis à des conditions partout identiques, I, 73.  
 — Soumis à des conditions locales, I, 73, [83].  
 — Vitesse des réactions, I, 69, [73].  
 Homogénéité, II, 166, 210, 217, 268, 275.  
 Houille, II, 132.  
 Houille (exploitation), I, 12, 13.  
 — Explosions de poussières, II, 169, 171.  
 Humidité, II, 268, 168, 144, 147.  
 — de la poudre, II, 287.  
 Humidité dans nitrification, I, 312, 313.  
 Humiques (principes), I, 310, 323, 344, 345; II, 283.  
 Humus. Action oxydante, I, 311.  
 Hydratation des comp. organiques, dégage chaleur, I, 326.  
 Hydrates acides et alcalins, I, 179.  
 — Perte d'énergie, II, 71.  
 — Leur rôle, II, 71.  
 Hydrates de carbone, II, 338, 343.

Hydrates de carbone. — Chaleur de combustion, II, 284.  
 Hydrates de carbone fixent azote, I, 355, [359], 341.  
 Hydrates de carbone (dérivés azotiques), II, 131.  
 Hydrocarbonés (gaz et vapeurs), I, 1, 83; II, 131, 158, 338, 339, [340].  
 Hydrocarbonés. — Chal. de form., I, 206, 238.  
 — Travail des mélanges tonnants, II, 156.  
 Hydrocellulose azotique, II, 236.  
 Hydrogène, II, 130.  
 — Et azote, I, 314, [330].  
 Hydrogène et ac. azoteux, II, 15.  
 — Et biox. d'azote, I, 99, 100, 104; II, 154.  
 Hydrogène, ch. sp., I, 216. — Id. dans composés, I, 216.  
 Hydrogène. — Sa combustion oxyde azote, I, 322.  
 — Et chlore, I, 25, 190; II, 154.  
 Hydrogène du charbon, II, 289.  
 Hydrogène et cyanogène, II, 61.  
 — Équivalent, I, 30.  
 — Modification isométrique, I, 326.  
 — Naissant et azote, I, 323.  
 Hydrogène et oxygène, I, 2, 25, 83, 190, 194, 238; II, 336, 338, 339, [340], 341, 342.

- Et oxygène : chal., press., V. gazeux, II, 154. — Travail, II, 156.
- Limite de détonation, I, 163, 165.
- Limite de combustion, I, 164.
- Limite d'inflamm., II, 161. — Mélanges divers.
- Et oxyg., press. réelle, II, 157, 158.
- Hydrogène et oxygène. — Onde explosive, I, 149, 150, 153, 154.
- Période variable, I, 162, 163.
- Et oxygène, vitesse de combustion, I, 86.
- Hydrogène et oxygène. — Vitesses comparées de l'onde sonore et de l'onde explosive, I, 134.
- Et oxyg. avec azote, II, 158, 160; avec hydrog., 160; avec oxyg., 160.
- Oxygène et azote; prop. diverses. — Onde explosive, I, 139.
- Oxyg. et ox. de carbone, II, 158, 161.
- Poids du litre, I, 38.
- Et protox. d'azote, I, 302, 317; II, 154, 158.
- Et protox. d'azote, onde expl., I, 155.
- Temp. d'inflammation, II, 164.
- Vol. moléculaire, I, 40.
- Hydrogène (produit de la poudre), 289, 291, 292.
- Hydrogène sulfuré. — Voir Sulfhydrique (acide).
- Hydroxylamine. — Voir Oxyammoniaque.
- Hygrométriques (conditions), II, 144.
- Épreuves, II, 147.
- Hypoazoteux (acide), I, [280]. — Dissous, préparation, stabilité, 282.
- Action de l'air, I, 282.
- Action de l'iode, 282. — Du brome, I, 282, 284.
- Act. du permanganate, I, 283, 286.
- associé aux bases, I, 287.
- Chal. de format., I, [285], 288. — Note, 194.
- Changé en ac. azotique, I, 285. —
- En ac. azoteux, I, 286.
- Décomp. lente, I, 286.
- Faiblesse, I, 287.
- formé par oxydations, I, 301.
- Réactions, I, 286.
- Hypoazotide ou hypoazotique (acide), I, 21, 38, 199, 245, 247.
- Radical, I, 255.
- Hypoazotique (acide) produit par ac. azoteux, I, 295, 296.
- Act. de la chaleur, I, 298.
- Act. de l'étincelle électrique, I, 299.
- Action sur oxygène et sur azote, I, 29.
- Et ammoniacque, I, 105.
- Et bioxyde de baryum, I, 256, [259].
- Chal. de form., I, 190, 191, [256], 279.
- Chaleur spécifique, I, 261.
- Ch. vap., I, 215.
- Chlore et eau, I, 256, [258].
- Hypoazotique (acide) comburant, I, 204; II, 338, 339.
- Dangers d'emploi, II, 167.
- Et eau : l'action varie avec proportions relatives, I, 299, 300.
- Évaporation, II, 144.
- Hypoazotique (acide). — Formation, I, 328.
- Hypoazotique (acide) formé par ac. azotique, I, 301.
- Hypoazotique (acide. — Mélanges), II, 132, 139, 141.
- Gaz et eau, I, 299.
- Liquide et eau, I, 300.
- Mélanges explosifs, II, 167. — Tableau, 168.
- N'absorbe pas oxygène, I, 301.
- Et oxygène, I, 329.
- Oxydation, I, 264, 273.
- Et oxygène sec, I, 263.
- Oxygène et eau, I, 260.
- Production, I, 95, 96.
- Hypoazotique (gaz) produit par azotate d'ammon., II, 186; II, 261.
- Par bioxyde et chaleur, et étincelle, I, 291, 292.
- Produit par protoxyde d'azote et étincelle, I, 290.
- Représente oxygène liquide, II, 167.
- Son rôle dans les combustions par le bioxyde d'azote, I, 101, 105, 293.
- Stabilité, I, 298.
- Synthèse par éléments, I, 299.

- Température de formation, I, 99.
- Hypozotique acide (poudre), II, 270, 289.
- Hypozotites, I, 1x; I, 245, [280], 315, 317; II, 268. — Défaut de stabilité, I, 286.
- Formation, I, 281.
- Préparation, I, 282.
- Réactions, I, 285, 286.
- Argent, I, 280.
- Chal. de form., I, 281, 287.
- Analyse, I, 281.
- Changé en azotite, I, 286.
- Formule, I, 281.
- Décomp. par chaleur, I, 282.
- Préparation, 282.
- Stabilité, 281.
- Propriétés.
- De baryte, I, 282. — Sel acide, 282.
- Formation, I, 287.
- De potasse, I, 286, 287.
- Hypobromeux (acide) et sels, II, 116.
- Hypobromites, II, 116; I, 357.
- Comparés avec hypochlorites et hypoiodites, II, 117.
- Stabilité, II, 117, 122.
- Hypochloreux (acide), I, 38, 107, 190, 196, 265; II, 105, 150.
- Hypochloreux (acide). — Détonation : chal., temp., pression, II, 151.
- Hypochlorique (acide), II, 321.
- Hypochlorites, II, 104.
- Changés en chlorates, II, 113.
- Hypochlorite d'ammoniaque, I, 360.
- Hypoiodite, II, 117, 122.
- Hyposulfates. — Chal. de form., I, 194, 102.
- Ch. spéc., I, 218.
- Hyposulfites, I, 194, 202, 207; II, 274, 278, 343.
- Décomp. pyrogénès, II, 268, [278].
- Formés par oxydes métalliques, II, 278.
- De potasse dans l'explosion de la poudre, II, 278, 289, 292.
- Température de décomposition, I, 279.
- De soude: température de décomp., I, 218; II, 279.

## I-J-K

- Ignition, II, 147.
- Masse de corps en, II, 162.
- Ignition de nitroglycérine, I, 88.
- Illusions, II, 359.
- Inhibition, II, 237.
- Immersion, II, 147.
- Imprimerie, II, 349.
- Impulsive (force), II, 57.
- Incandescent (moufle, foyer), I, 82.
- Incandescents (rochers) et eau, II, 363.
- Incendiaires (matières), II, 344, 357.
- Projectiles, II, 352, 355, 358.
- Incendie, I, 120; II, 137, 227, 239.
- Incommodités, II, 143.
- Industrie, II, 344, 346, 347, 350, 362.
- Industrie (exigences), II, 209.
- Inerte (dynamite à base), II, 208.
- Inertes (gaz). — Diminuent la vitesse de combustion, I, 86.
- Inertes (gaz). — Influence sur l'onde explosive, I, 159.
- Font varier les effets, I, 91.
- Inerte (matière). — Peut empêcher les réactions de se propager, I, 79.
- Ralentit les réactions, I, 17, 78; II, 131, 207, 217, 332, 338, 342.
- Inertes (poussières), II, 171.
- Infinité de réactions diverses, I, 94.
- Inflammabilité (limite), I, 79; II, 161, 162, 163.
- (combust. incomplète), 2, 162.
- Gaz sulfurés, II, 163.
- Influencée par pression, II, 163; par temp. initial, II, 163.
- Variations et apparences, II, 162.
- Varie avec procédé, II, 162.
- Inflammables (matières). — Distinction avec les matières explosives, I, 16.
- Inflammation dans le vide par fer rouge, I, 84.
- Par lentille et chaleur solaire, I, 84.
- Par rayonnement, I, 85.
- Par fil platine rouge, I, 85.

- Inflammation directe, I, 72, 83; II, 227, 237.  
 -- De dynamite, II, 214.  
 Inflammation électrique, I, 138.  
 -- Gaz sulfurés, II, 165.  
 -- incertaine, I, 79.  
 Inflammation (initiale), II, 333.  
 Inflammation progressive, I, 70, 73.  
 Inflammations lentes, I, 95.  
 Inflammation locale, II, 198, 203.  
 -- Ne doit pas précéder l'action du fulminate, I, 94, 197.  
 Inflammation (propagation initiale), I, 160, 161.  
 -- Propagation, II, 163.  
 Inflammation propagée par poussières, II, 169, 170.  
 Inflammation (procédés), II, 162.  
 Inflammation simple, I, 120, II, 137.  
 Inflammation des solides et des liquides, I, 93.  
 Inflamm. spontanée de pulvérin, II, 287.  
 Inflammation. Température, II, [163].  
 -- Temps nécessaire, II, 164.  
 Inflammation (vitesse d'), I, 79.  
 Influence (explosions par), I, 82, [117], 133; II, 212, 214, 223, 231, 234.  
 Influence (explosions par). -- Aux distances limites, effets divers, I, 94.  
 -- Propagées par mouvement onduloire complexe, I, 131.  
 -- Sous l'eau, I, 119.  
 -- Théorie, I, 121.  
 Initiale (température des gaz) indépendante de la pression à volume constant, I, 85. -- Non sous pression constante.  
 Instantanées (préparations), II, 263.  
 Instantanée (réaction), I, 68.  
 Instruments calorimétriques, I, 172, [221].  
 Interrupteur pour enregistrer l'onde explosive, I, 139.  
 Interstices (influence des), I, 97; II, 140.  
 Iodates, I, 196, 202, 207.  
 Iodate de baryte, I, 191, 192, 202; II, 120.  
 Iodate de potasse, I, 191, 192, 202; II, 117 et suiv.  
 -- Changement en iodure, II, 121.  
 -- Comparaison avec iodate et bromate, II, 121.  
 -- Dissolution, II, 120.  
 -- Formation par acide, II, 118.  
 -- Formation par éléments, II, 120, 121.  
 -- Sel acide, II, 120, 121.  
 -- Stabilité, II, 121, 122.  
 Iode, I, 36, 38.  
 -- Ch. fus., I, 214. -- Ch. vap., I, 215.  
 -- Ch. sp., I, 217.  
 -- Ch. sp. dans composés, 219.  
 Iode et alcali, II, 117, 121.  
 Iode et cyanure, II, 65, 93, 94.  
 Iode et oxygène. -- Composés successifs, II, 106.  
 Iode (oxacides). -- Chal. de form., I, 196.  
 Iodés (gaz), I, 222, 228.  
 Iodhydrate d'ammoniaque, I, 193; II, 67.  
 Iodhydrique (acide), I, 197; II, 110.  
 Iodique (acide), II, 113, 114, [116].  
 -- Anhydre, II, 119.  
 -- Dissolution, II, 119.  
 -- Formation par éléments, II, 120.  
 -- Union aux bases, II, 120.  
 Iodure d'azote, I, 98, 114, 123, 174, 126; II, 130, 178.  
 Iodures, I, 206.  
 Iodures comparés aux cyanures, II, 75.  
 Iodure de mercure, II, 69.  
 Iodure de potassium, I, 199.  
 -- Absorbe oxygène, II, 121.  
 Iodure de potassium formé par iodate, II, 121.  
 Iodure de sodium, II, 110.  
 Isomères (mélanges gazeux). -- Onde explosive, I, 156 à 158. -- Les vitesses sont voisines.  
 -- Formène; méthyle; éthylène; cyanogène mêlé d'azote; oxyde de carbone mêlé d'hydrogène; hydrogène ou oxyde de carbone et protoxyde d'azote, I, 157, 158.  
 Isomères de même fonction, II, 16.  
 Isomérique (modification), I, 186.  
 -- Des éléments, I, 106; II, 269.  
 Ivoire, II, 239.  
 Jouets d'enfants, II, 317.  
 Kieselguhr, II, 213.

## L

- Laboratoires (accidents), II, 159.  
 Laiton sur fer, sur laiton, II, 287.  
 Lance à feu, II, 354, 356.  
 Légumineuses fixent azote, I, 344.  
 Lentes (actions). — Chaleur dégagée, I, 179.  
 Lentes (poudres), II, 328. *Voir* Poudres.  
 Lest inutile, II, 156, 165, 318, 321, 325.  
 Leviers, II, 328, 344.  
 Ligneux nitrifié, II, 209, 228.  
 — dynamites, II, 222.  
 Limites de combustibilité, II, 179, 171.  
 Limite de décomposition, II, 269, 270, 272.  
 Limites de détonation, I, 163, 164, 165.  
 — Comparées à celles de combustion, I, 164.  
 Limite (état) d'une matière transformée à volume constant sans perte de chaleur, I, 28.  
 Limites (états) répondant à inflammation et détonation, I, 94.  
 Limites de réactions, I, 19, 299.  
 Limite de température dans système homogène ne perdant pas de chaleur, I, 77.  
 — — Perdant de la chaleur, I, 80, 81.  
 Liquéfaction préalable des gaz comprimés, II, 176.  
 Liquéfaction des produits gazeux, II, 137.  
 Liquéfaction (tension de), I, 64.  
 Liquéfiés (gaz), II, 339.  
 Liquides (Milieux. — Vitesse de réactions plus grande que dans les gaz), I, 78.  
 Liquides vaporisables, I, 15.  
 Lits de carrière. — Troublent peu les effets de la dynamite, I, 11.  
 — — Troublent ceux de la poudre noire, I, 12.  
 Lois des gaz. — Incertitudes à de hautes températures et pressions, I, 27, 41, 55.  
 — Formules nouvelles, I, 56.  
 Lois physiques. — Leurs limites, II, 350, 351.  
 Lois régulières des réactions chimiques, I, 23.  
 Loupes des fonderies, I, 7.  
 Lithofacteur, II, 316, 221.  
 Lumière, I, 341; II, 144, 198, 231.  
 Lumière et ac. azotiq. anhydre, I, 301.  
 — — Monohydraté, I, 301.  
 Lumière électrique, I, xm.  
 Lumière vive entrave nitrificat., I, 310, 312.  
 — Modérée lui est utile, I, 312.  
 Lycopode, II, 288.

## M

- Machines de guerre, II, 328, 344, 345, 349, 353, 354, 357, 360.  
 Machines mues par gaz combustibles, II, 166; par matières explosives, II, 166.  
 Maçonneries (démolition des), I, 8.  
 — Ébranlement, I, 68.  
 Magasins à farine, II, 169.  
 Magasins, II, 217.  
 Magasin d'oxygène, I, 15, 239; II, 345.  
 Magique (caractère), II, 352.  
 Magnésie: chal. de format., I, 198.  
 — Ch. sp., I, 217.  
 — Et acides, I, 206.  
 — Sels solides, I, 202, 203.  
 Magnésie (carbonate), II, 208, 213.  
 Magnésie (poussière), abaisse limite de combust., II, 171.  
 Magnésiens (sels), II, 357.  
 Magnésium, I, 30.  
 Magnésium, ch. sp. dans composés, I, 219.  
 Manganèse, I, 30.  
 — Équiv., I, 30.  
 Manganèse (oxydes), I, 198.  
 — Chal. de format.  
 — Et acides, I, 206.  
 Manganèse (oxyde) comburant, I, 204, 311.

- Manganèse (oxacides), II, 130.  
 Mangonneaux, II, 344, 360, 361.  
 Maniement, II, 141.  
 Mannite (chal. de format.), 208.  
 — Ch. de comb., I, 209; II, 25.  
 — Ch. sp., I, 218.  
 Manomètre métallique, I, 162; II, 157, 160.  
 Marbre sur fer, II, 287.  
 Margarique (acide), I, 210, 211, 212.  
 Marmites à feu, II, 352.  
 Marteau (coups de), I, 87, 88; II, 215.  
 — Durée des effets mécaniques, I, 90.  
 Marteaux-pilons, II, 317.  
 Masse du corps explosif (influence), I, 76; II, 198, 214.  
 — Change une matière fusante en détonante, I, 80, 81.  
 Masse enflammée au début, suffisante, I, 166.  
 Masse gazeuse ne se transporte pas dans l'onde explosive, I, 166.  
 Masse relative, influe sur la température, la pression, la vitesse, la nature des réactions, I, 80.  
 Masse sur laquelle se répartit le travail mécanique ou l'échauffement, I, 72.  
 Massues incendiaires, II, 356.  
 Matériaux (influence), II, 138, 139, 140.  
 Matière (états extrêmes), II, 350, 351.  
 Matière médicale, II, 354.  
 Matières divisées en petites quantités, I, 81.  
 Matières entassées à l'air libre, I, 81.  
 Matières premières du salpêtre, I, 351, 352.  
 Mélanges explosifs, II, 131, 132.  
 — Effets mécaniques, II, 163.  
 Voir Gazeux (mélanges).  
 — liquides, II, 132.  
 Mélanges pâteux, II, 132.  
 Mélange tonnant oxyhydrique, I, 74.  
 Voir Hydrogène et oxygène.  
 Mélange plus ou moins intime (poudre), II, 268.  
 — Variations qui en résultent (poudre), II, 268.  
 Mercure, II, 288.  
 Mercure, action propre, II, 273.  
 — Ch. fus., I, 214. — Ch. vap., 215. — Ch. sp., 217. — Ch. sp., dans composés, I, 219.  
 Mercure et cyanogène, II, 67, 69.  
 — Cyanure, I, 204, 206. Voir Cyanure.  
 — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 — Équivalent, I, 30.  
 — Fulminate, I, 15, 16 (Voir fulminate).  
 Mercure. — Intervient dans certaines combustions, I, 100.  
 Mercure (oxalate), I, 15.  
 — Oxycyanure, I, 16.  
 Mercure (oxydes), chal. de form., I, 198.  
 — Comburant, I, 204.  
 — Et acides, I, 206.  
 Mercure (oxyde), oxydant, II, 7, 8.  
 — Oxyde fulminant, II, 130.  
 — Poids du litre gazeux, I, 38.  
 — P. moléc., I, 40.  
 Mercure (sels), II, 131.  
 — Sulfure, I, 200, 206.  
 Mercure (vapeur), II, 129, 133, 330, 340.  
 Mercure (vapeur) par fulminate, II, 43.  
 Métall., eau et acide azotique, I, 307.  
 Métalliques (choix de pièces), II, 141.  
 Métalliques (pièces). — Déformation et rupture, I, 8.  
 Métalliques (oxydes), I, 178; II, 135, 8, 270, 338.  
 — Calcinés, II, 283.  
 Métalliques (oxydes fulminants), II, 338.  
 Métamorphose chimique de la poudre réduite à cinq réactions, II, 296.  
 Méta-sulfite, II, 276.  
 — de potasse, II, 276.  
 — Action de la chaleur, II, 277.  
 Métaux, II, 132.  
 Métaux (actions lentes), II, 146.  
 Métaux et ac. étendus, I, 302.  
 — Et acide azotique étendu, I, 307.  
 Métaux (combustibles), I, 3.  
 Métaux (déchirement des), I, 11.  
 Métaux : fer, cuivre des parois intervenant dans les combustions explosives, I, 34.  
 Métaux et hydrates alcalins, I, 323.  
 Métaux oxydables et fulminate humide, II, 257.  
 Méthodes (diversité), I, 264.

- Méthylazotique (éther), II, 27, 192 [194].  
 — Propriétés, chal. de décomp.; vol. gazeux; pression, 194, 195.  
 Méthyle, I, 38.  
 — Ch. de form., I, 190, 194, 208.  
 — Chal. de combustion, I, 209.  
 — Et hydrogène, onde expl., I, 155, 157, 158.  
 — Liquéfié et protox. d'azote, II, 168.  
 — Liquéfié et ac. hypoazot., II, 168.  
 Méthyle et oxygène. Chal. press. V. gazeux, II, 154, 158.  
 — Press. réelle, II, 158.  
 Méthyle et oxygène : Onde explosive, I, 153, 154.  
 Méthylique (alcool), I, 208, 209.  
 — ch. vap., I, 215.  
 Méthylique (éther) et bioxyde d'azote, I, 100, 104, 105.  
 Mica, II, 210.  
 Microbes, I, 311.  
 — N'apportent aucune énergie propre, I, 317.  
 Milieu (changement de), I, 112.  
 Militaires (emplois), II, 143.  
 Mines (guerre), I, viii; II, 211, 232, 328, 362, 351, 346.  
 Mines (industrie), I, 1, 3; II, 140, 211, 363.  
 Mines (rôle des poussières), II, 169, 170, 171.  
 Mines souterraines (destruction à distance), I, 9.
- Mines (trous de); écartement des puits, I, 7.  
 Miroirs paraboliques conjugués, I, 123, 125.  
 Mise de feu, I, 9, 70, 96; II, 129, 137, 141.  
 Mise en train, I, 70, 71.  
 Moisissures, I, 313, 340, 341; II, 145.  
 Moléculaire (poids) des gaz, I, 37.  
 Moléculaires (volumes), II, 136.  
 Moléculaires, poids, volume, vitesse de réactions. (Voir ces mots.)  
 Molécules gazeuses. — Choix incessants.  
 — Force vive individuelle comprise entre limites, I, 31.  
 — Température maximum, I, 131.  
 Montagnes, I, 329, 344; II, 197.  
 Montagnes (vitesse de combustion sur), I, 85.  
 Mousquets, II, 362.  
 Moutons, I, 114; II, 317.  
 Mortier, I, 314.  
 Mortier-éprouvette, II, 140.  
 Mouillage, II, 145.  
 Moulin à farine, II, 169.  
 Multiplicité des modes de combustion, I, 69, [88].  
 Multiplicité des modes de décomposition, I, 21, 22; II, 342.  
 Mycodermes, I, 311.  
 — Détruisent azotates, I, 313.  
 — Sels ammoniacaux, I, 313.

## N

- Naphtaline.  
 — Chal. de comb., I, 209.  
 — Ch. de form., I, 208.  
 — Ch. de fus., I, 214.  
 Naphtaline nitrée, I, 213; II, 17.  
 Naphte, II, 357 (voir Pétrole).  
 Natron, I, 346.  
 Navires, II, 353, 355, 388.  
 Navires (destruction de), I, 9.  
 Neige de Chine, II, 354.  
 Neutralité, II, 146, 231.  
 Nid de grains, II, 354.  
 Nitre (voir azotate de potasse).  
 Nitrés (corps), II, 8, [9].
- Binitrés, trinitrés, II, 17.  
 — Caractères, II, 9, 15.  
 — Chal. de format. Calcul, II, 17.  
 — Surpasse celle du générateur, II, 26.  
 — Chal. de combust. — Calculs, II, 17.  
 — Comparés aux éthers azotiques, II, 15.  
 — Formation assimilée à oxydation, II, 15.  
 Nitrés (composés), I, ix, xi; 16, 179, 178, 210, 211, 213; II, 131; 337, 338, 347.  
 Nitrés (dérivés) et acide azotique, II, 131.

- Et acide hypoazotique, II, 132.
- Nitréthanes (dérivés), II, 131.
- Nitreuse (vapeur), I, 243, 295, [296], 311, 327; II, 42, 198, 215.
- Nitreuse (vapeur): ne se produit pas dans décomp. explosive, II, 32; mais dans raté de détonation, II, 33.
- Nitrières artificielles, I, 348, 349, [350], 351.
- Nitrification naturelle, I, [309]; II, 337.
- Conditions chimiques et thermiques, I, 313.
- S'opère sur composés azotés., I, 313.
- Nitrifiées (Roches), I, 351, 352.
- Nitriles, II, 61, 62, 63.
- Nitrobenzine (voir benzine nitrée).
- Nitrocarbonés (composés), II, 3, (voir azotiques (dérivés)).
- Nitroglycérine, II, 329, 330, 331, 332, 333, 337, 339, [340], 341, 346, 347.
- Nitroglycérine, I, ix, x, xi, 83, 87, 89, 91, 92, 96, 97, 117, 118, 120, 124, 172, 252, 307, 308; II, 4, 5, 27, 130, 132, 138, 139, 141, 142, 145, 156, 167, 168, 192, [197], 204, 205, 206, 329, 330, 331, 332, 333, 337, 339, [340], 341, 346, 347.
- Accidents, II, 207, 211, 212.
- Act. de la chaleur, II, 198.
- Associée au coton-poudre, I, 228.
- Nitroglycérine. -- Brise les masses de fonte et déchire le fer forgé, I, 8; I, 15, 16, 17, 22.
- Brûlant lentement, I, 95, 96.
- Caractère changé par son mélange avec silice, I, 79 (voir dynamite).
- Causes de sa supériorité, I, 308.
- Chal. de format.: de décomp. II, 199.
- Chal. de formation, I, 33.
- Chal. de formation et de combust. I, 210, 211, 213.
- Ch. de format. depuis acide, II, 24.
- Depuis éléments, II, 24.
- Ch. de combust. total et de décomp., II, 25.
- Chaleur dégagée sous pression constante, I, 32. -- Sous volume constant, I, 33.
- Mesures directes, I, 33.
- Comparée à dynamite-gomme, II, 224.
- Comparée à éther méthylperchlorique, II, 263.
- Comparée à explosifs acides, II, 263.
- Comparée à fulminate, II, 288.
- Comparée à picrate, II, 251.
- Comparée à poudre-coton, I, 97.
- Comparée à poudre noire, II, 201, 202, 203.
- Composition, II, 197.
- Congélation, II, 144, 210, 211, 213.
- Cristallisation, 197.
- Densité, II, 198.
- Dispersion, I, 94.
- Diversité des effets suivant le procédé d'inflammation, I, 88, 196.
- Effets destructeurs, I, 77.
- Effets du choc, I, 90, 88.
- Nitroglycérine. Effet utile, II, 202.
- Enflammée dans le vide, I, 85.
- Excès diminue la puissance de dynamite, II, 210.
- Explosions spontanées, I, 81.
- Explosions subites, I, 74.
- Exsudation, II, 144, 146, 147.
- Format. calorim., II, [24].
- Inflam. 198.
- Inflammation simple, II, 25.
- Influence de la masse, 198.
- Mélanges divers, II, 217 (voir Dynamites.)
- Méthylée, II, 131.
- Ne provoque pas explosion du coton-poudre, I, 123.
- Press. permanente; théorique: observée, 200.
- Pression sous diverses densités de chargement, I, 60.
- Propriétés diverses, II, 203.
- Sensibilité, 198.
- Solubilité, 198.
- Surpasse les autres matières, II, 202.
- Temp. théorique, II, 200.
- Volatilité, II, 198, 366.
- Vol. des gaz, II, 199.
- Nitroliques (acides), II, 131.
- Nitromannite, II, 192, [204].



Nitromannite, I, viii, ix, 16, 17, 77, 173;  
 II, 4, 5, 130, 132, 138, 139, 329, 337,  
 [340], 341.  
 — Caractère brisant, II, 206.  
 — Chal. de décomp. — Vol. des gaz.  
 — — Pressions permanentes, II, 205.  
 — — Théoriques réelles, II, 206.  
 — Chal. de form. et de combust. I,  
 210, 211, 213.  
 — Cl. format. depuis acide, II, 25.  
 — — Depuis élément, II, 25.  
 — Cl. de combust., II, 26 et de dé-  
 comp.  
 — Échauffement, 204.  
 Nitromannite, format. calorim., II, 25.

— Impuretés, II, 204.  
 — Propriétés, II, 204.  
 — Sensibilité, 204.  
 Nitrométhane, II, 131.  
 Nitrosulfurique (Acide), II, 13.  
 — Explication de ses effets, II, 18.  
 Nitrum, I, 346.  
 Nitrum flammans, II, 182.  
 Nœuds et ventres de vibration, I,  
 125.  
 Notes aiguës (influence), I, 124.  
 Note musicale spéciale, non prouvée, I,  
 124, 126.  
 Nutrition, A, 321.

## O

Obscurité, I, 311, 341.  
 Obstacles renversés, II, 232, 331.  
 Obus, II, 331, 351, 353, 362.  
 — à évent, II, 352.  
 Obus à fulminate, II, 257.  
 Obus arrêt brusque, I, 9.  
 — Chargés avec dynamites diverses,  
 I, 79; II, 219.  
 Obus incendiaires, II, 350.  
 — (projection), I, 88.  
 — Rupture, II, 171, 302.  
 Œuf qui se meut et brûle, II, 358.  
 Oléine, I, 210, 211.  
 Onde explosive. I, x, xn, 14, 84, 90,  
 93, 97, 109, [133]; II, 137, 157, 163,  
 208, 216, 218, 329, 333, 334, [335],  
 [340], 341.  
 — Ses caractères, I, 134.  
 — Comparée à la combustion ordinaire,  
 I, 165.  
 Onde explosive comparée à l'onde so-  
 nore, I, 134.  
 — Elle est unique, I, 134.  
 — Établissement, I, 160, 161.  
 — Explique explosions par influence, I,  
 120, 132, 131.  
 — Limites, I, 167, 164.  
 — Vitesse, I, 134. Sa mesure: appa-  
 reils, I, 137.  
 — Vitesse spécifique, I, [131].  
 Onde physique et onde chimique com-  
 parées.

Ondes sonores, II, 34.  
 Ondes successives, I, 121.  
 Origine des réactions, II, 331.  
 Or, ch. spéc., I, 217.  
 — Ch. sp. dans composés, I, 219, équiv.,  
 I, 30.  
 Or (oxyde fulminant), II, 130.  
 Orage, I, 310, 328.  
 Orientation des molécules gazeuses, I,  
 337.  
 Orifice d'une capacité; influence de sa  
 grandeur, I, 81.  
 Origine des réactions, I, 14, 69, [70].  
 Oscillation de compos. des produits  
 de la poudre, II, 293, 295.  
 Outils (Travail avec), II, 143, 239.  
 Oxacides du chlore: relations ther-  
 miques, II, 104, 105.  
 Oxalates, I, 320; II, 123; II, 337, 341.  
 Oxalates. Chaleur de formation, I, 291,  
 193, 203, 206.  
 — Form. par acide, II, 124.  
 — Form. par éléments, II, 124.  
 — Reproduct. du métal, II, 125.  
 Oxalates explosifs, I, 171, 173; II, 123.  
 Oxalate d'ammoniaque changé en amide,  
 I, 385.  
 Oxalate d'argent, I, 3, 15, 17, 71, 75,  
 172; II, 123, 124, 125, [265].  
 Oxalate de cuivre, II, 124, 125.  
 — De mercure, I, 15, 172; II, 123, 125,  
 [266].

- Oxalate de plomb, II, 124, 125.  
 Oxalate de zinc, II, 124, 125.  
 Oxalique (Acide). Chaleur de formation, I, 210, 211, 212; II, 123.  
 — Décomposition, II, 125.  
 — Instabilité, II, 125.  
 — Union aux bases, II, 124.  
 — Volatilité, II, 125.  
 Oxalique (Ether), I, 384.  
 Oxamide, I, 210, 211, 213, 384.  
 — Formation, I, 385.  
 Oxyammoniac, I, 171, 193.  
 — Act. des alcalis étendus sur sels et sur base, I, 372, 373.  
 — Action des alcalis concentrés, I, 365, 373.  
 — Act. de l'ammoniac, dissoute, gazeuse, I, 373.  
 — Action de l'hydrogène, I, 371; de l'oxygène, 372.  
 Oxyammoniac base faible, I, 373.  
 — Chaleur de formation, I, [366].  
 — Changée en protoxyde d'azote, I, 374, 375.  
 — Chlorhydrate. — Dissolution, I, 370.  
 — Ch. de format., I, 371.  
 — Constitution, I, 376.  
 Oxyammoniac. — Décomposition, I, 366.  
 — Décomp. spontanée, I, 374, 375.  
 — Divers modes de formation, I, 371.  
 — — Par oxydation de l'ammoniac, I, 371.  
 — — Par bioxyde d'azote, I, 371.  
 Oxyammoniac formée par oxydation, I, 301, 302.  
 — Sulfate. — Dissolution, I, 370. — Ch. de format., I, 371.  
 — Stabilité en présence des acides, I, 374.  
 — Union avec acides, I, 370.  
 Oxychlorure de carbone, I, 38, 190, 196.  
 Oxycyanure de mercure, I, 16; II, 73, 131.  
 — Est explosif, II, 73.  
 Oxydable (Composé explosif), II, 131, 338.  
 Oxydables (Corps), rôle dans nitrification, I, 311.  
 Oxydants (Corps), I, 3, 311; II, 135.  
 Oxydants (Corps explosifs), II, 132, 338.  
 Oxydants (Corps). — Dans réactions explosives, II, 6.  
 — — Leur poids s'ajoute, II, 7; compensations.  
 Oxydants : corps fournissant plus de chaleur qu'oxygène, II, 163.  
 — — Moins.  
 Oxydant et oxydable : corps explosifs par le mélange et non séparément, II, 132.  
 Oxydants. — Oxacides du chlore, II, 99.  
 Oxydation des composés azotés, I, 379.  
 Oxydation à basse température, II, 164.  
 — — S'active, II, 165.  
 Oxydation des armes, II, 172.  
 Oxydation par ac. — Oxydation : chaleur, produits divers, I, 301.  
 Oxydation des parois par l'air ou par les azotates, I, 35.  
 Oxydations exothermiques, I, 317.  
 — Facilitées par alcali, I, 315, 320.  
 — Lentes, I, 317.  
 Oxydations successives. — Chaleur, I, 264, 266, 279.  
 Oxyde de carbone. Voir Carbone.  
 Oxyde de fer déplace potasse dans cyanures, II, 82, 83.  
 Oxydes métalliques, II, 127.  
 — Voir Métalliques (oxydes), I, 3.  
 Oxydes métalliques et alcalis, II, 84.  
 Oxydes réductibles (dérivés hydrocarbonés), II, 131.  
 Oxygène, I, 15, 17.  
 — Absorption par terreau, I, 312.  
 — Et acétylène, I, 25. (Voir Acétylène).  
 Oxygène actuellement employé, II, 135.  
 — Et azote, I, 324, 326, 328, 329, 332.  
 — Ch. sp., I, 216; II, 150.  
 — Ch. sp. dans composés, I, 219.  
 Oxygène combiné, II, 318.  
 — — Dans chlorate et azotate, 319.  
 Oxygène du charbon, II, 280, 283.  
 — Comburant le plus avantageux, II, 156.  
 Oxygène disponible, I, 17.  
 Oxygène (libre) — Comburant, chaleur, I, 204.

- Complétant combustion, II, 133
- Effets dans les réactions explosives, I, 2.
- Équivalent, I, 30.
- Et cyanogène. I. 25. (*Voir* cyanogène.
- Et formène, éthylène, etc. (*Voir* ces mots).
- Oxygène et gaz combustibles, II, 149, 151, 150.
- Tableau, II, [154], [340].
- Pressions observées, II, 158.
- Oxygène et hydrogène, I, 25, 83. *Voir* hydrogène.
- Oxygène et hydrogène. -- Mélange stable à froid indéfiniment, I, 131.
- Oxygène, hydrogène et bioxyde d'azote. I, 99.
- Oxygène, hydrogène phosphoré et bioxyde d'azote, I, 100.
- Oxygène insuffisant ou mal réparti, I, 95; II, 238.
- Oxygène nécessaire au ferment nitrique, I, 312.
- Nécessaire à nitrification, I, 314.
- Oxygène (n'est pas nécessaire pour acidité), II, 80.
- N'empêche pas fixation d'azote. I, 336.
- Oxyde ammoniacque, I, 317.
- Et oxyde de carbone, I, 25, 190, 196. *Voir* oxyde de carbone.
- Poids du litre, I, 38.
- Poids moléc., I, 40.
- Oxygène (poudre), II, 290, 291, 292.
- Oxygène (poudre), répartition entre les produits, II, 294.
- Oxygène (proportions relatives), II, 199, 208.
- Régénéré d'ozone, II, 151.
- Oxygène. — Rôle dans la combustion, I, 239.
- Dans l'azotate de potasse, I, 239.
- Son rapport avec les éléments combustibles, trois cas fondamentaux, I, 17, 19; II, 339.
- Oxyhydrique (mélange). *Voir* hydrogène.
- Oxyperates, II, 131.
- Oxyptérique (acide), II, 131.
- Oxysulfure de carbone, I, 38; ch. de format., I, 190, 196; II, 270, 271.
- Ozone, II, 150, 149, 334, 338.
- Ozone (appareils), I, 325.
- Ozone et ac. azoteux, incompatibles, I, 307.
- Ch. de format., I, 190.
- Chal. de transf., II, 150. — Pression, 151.
- Décomp. explosive, II, 150.
- N'oxyde pas l'azote. I, 322.
- Formation, I, 329, 339, 343.
- Température développée, II, 150, 151.
- Transformation spontanée, I, 129.
- Ozone. — Vibration, I, 128.
- Ozone (végétaux émettant), I, 311.

## P

- Paille, II, 208; I, 345.
- Paléine, I, vii.
- Palissades (enfouissement et renversement), I, 9; II, 212.
- Panchastites, I, ix; II, 139, 157, 168.
- Papier, II, 151.
- Papier fixe azote, I, 335, 339, 342, 337.
- Papier (pâte), II, 209.
- Paquets d'amorces détonant par influence, I, 82, 120.
- Paraffine, I, 17; II; 141, 143, 227, 239.
- Pariétaire, I, 310.
- Parois d'une enceinte brisés, I, 1.
- Pellicule d'eau, II, 178.
- Pendule balistique, I, viii; II, 140.
- Perazotique (acide), I, 209, 329.
- Perchlorates, I, 172; II, 104, 111, 113, 131, 132.
- Changés en chlorures non explosifs, II, 113.
- Produits par chlorates, II, 113.
- Perchlorate d'ammoniacque, I, 16, [187], 193; II, 111, 342.
- Chal. de décomp.; pression, vol. gazeux, II, 186, 187.
- Décomp. explosive, II, 113, 114.
- Form. par éléments, II, [187], 342, 112.

- Perchlorate de baryte, II, 111, 113.  
 Perchlorate de potasse, II, 111, 179.  
 — Chaleur de form. par éléments, II, 113.  
 — Décomp. en chlorure, II, 113, 113.  
 — Dissolution, II, 111.  
 Perchlorate de potasse (poudre au), II, 321.  
 Perchlorate de soude, II, 111.  
 — Changé en chlorure, II, 113.  
 — Formation par éléments, II, 112.  
 Perchlorique (acide), I, 196; II, 105, [107].  
 — Cristallisé, II, 108.  
 — Décomp. par chaleur, II, 109.  
 — Décompositions diverses, II, 113.  
 — Décomp. multiples, II, 110; leur explication, II, 114.  
 — Décomp. spontanée, II, 108.  
 — Dissolution, II, 108. — Chaleur exceptionnelle.  
 — Étendu n'est réduit par aucun corps, II, 109.  
 — Préparation, II, 109.  
 Perchlorique (acide), formation par éléments, II, 112.  
 — Hydrates, II, 107, 114.  
 — Monohydraté, actions oxydantes, II, 110.  
 — Union aux bases, II, 111.  
 Perchloriques (éthers), I, 3, 15, 16; II, 263, 131, 338, 342.  
 — Méthylique, II, 364.  
 — — Mélé avec éthylique, II, 265.  
 — — Comparé à nitroglycérine, II, 265.  
 Permanganate de potasse. — Oxydant en général, I, 270; II, 131. — Oxyde azotites, I, 270.  
 — — Hypoazotites, I, 283.  
 Permanganique (acide), I, 198; II, 130.  
 Peroxyde d'azote. [ Voir Hypoazotique (acide) ].  
 Peroxyde de potassium, II, 268.  
 Peroxyde d'éthyle, II, 131.  
 — D'acétyle, II, 131.  
 Persulfurique (acide). — Chal. de form., I, 196.  
 Persulfurique (acide). — Vibration, I, 130; II, 334.  
 Pétard, II, 357, 388.  
 Pétardement des roches sous l'eau, I, 8.  
 Pétrinite, I, ix; II, 210.  
 Pétrole, II, 353.  
 Pétrole (essence), II, 132, 139, 141, 159.  
 — Et acide hypoazotique, II, 167.  
 — Explosions, I, 16; II, 169.  
 Phénol, I, 208, 209, 214, 215; II, 19.  
 Phénol trinitré. [ Voir Picrique (acide) ].  
 Phénols nitrés, I, 172.  
 Philosphie des matières explosives, II, 348.  
 Phosphates de soude. — Chaux, I, 191, 202.  
 Phosphore, I, 3, 30, 38; II, 322, 359.  
 Phosphore (act. oxydante), I, 311, 322.  
 Phosphore et bioxyde d'azote, I, 103, 104.  
 Phosphore amorphe, I, 82; II, 316.  
 Phosphore. — Chal. de combustion, I, 196.  
 — Ch. fus., I, 214.  
 — Ch. sp., I, 217. — Ch. sp. dans composés, I, 219.  
 — Poids moléculaire, I, 49.  
 Phosphoré (hydrogène), I, 38, 100, 104, 194.  
 Phosphorés (composés), II, 165.  
 Phosphorescente (lueur), II, 164.  
 Phosphorique (acide). — Ch. de form., I, 196.  
 Phosphures métalliques, II, 132, 322.  
 Photographie microscopique, I, xii.  
 Pierate d'ammoniaque, I, ix; II, 247.  
 — Et azotate de potasse, II, 254.  
 — Ch. de form. et de comb., I, 210, 211.  
 — Dans feux d'artifice, II, 254.  
 — Propriétés, II, [19], 253, 192, 193, 206, 210.  
 Pierate de potasse, I, x; 15, 17, 19, 171, 192, 206, 210; II, 247, 338, [349], 341, 342, 346, 347.  
 — Accidents, II, 249.  
 — Décomp. explosive, II, 20.  
 Pierate de potasse. — Chal. de format., I, 210; II, 19, [20].  
 — Chal. de comb., I, 211; II, 20.  
 — Comparé à nitroglycérine et à poudre-coton, II, 251.  
 — Charges de rupture, I, 96.  
 — Chloraté, II, 252.  
 — — Peu avantageux et dangereux, II, 253.

- Décomposition, II, 250; — Chaleur, gaz, pression, II, 251.
- Picrate de potasse.
- Durée de combustion, I, 51.
- Nitraté, II, [251].
- Pression maximum, I, 51.
- Propriétés: sensibilité, II, 249.
- Picrates, II, 6, 19, 131, 133, 142.
- Et azotate ou chlorate, II, 6, 131, 167.
- Comparés avec acide et oxyde, II, 8.
- Picrates et perchlorates, II, 111, 112.
- Pierique (acide), I, 156, 156, 172; II, [177]; II, 173, 174, 175, 337.
- Accidents, II, 248.
- Pierique (acide). — Châl. de form. et de comb., I, 210, 211, 213; II, [18].
- Combustion totale, II, 248.
- Décomposition: chaleur, gaz, pression, II, 248.
- Déplace acide azotique, II, 249.
- Et acide azotique, II, 132, 261, 262.
- Échauffement, II, 247.
- Pondée, II, 247.
- Propriétés, II, 247.
- Volatil, I, 366.
- Pièce d'eau deuplée par dynamite, I, 119.
- Pierres, II, 212, 141, 157.
- Pierres de taille brisées sans bourrage, I, 11.
- Fendues par la dynamite, I, 11.
- Pierre (sel de fleur de, etc.), II, 353.
- Pigeons, I, xm.
- Pile ouverte, I, 327.
- Piloti sous l'eau (déchirure et déblai), I, 9.
- Piques, II, 362.
- Piston mobile enregistreur des vitesses, I, 161; II, 161.
- Places (attaque), II, 344, 353, 354, 360.
- Planchettes de sapin interposées, I, 118, 119.
- Plantes à salpêtre, I, 310.
- Plaques courbées, I, xiii; II, 141.
- Plastiques (corps), II, 259.
- Platine, I, 30.
- Ch. spéc., I, 217, 219. — Fusion, I, 214. — Mousse, I, 301, 317.
- Platinés (appareils), I, 227.
- Platras, I, 347.
- Plomb (bloc. — Capacité creusée), II, 138.
- Plomb (bloc écrasé), II, 141.
- Plomb. — Ch. fus., I, 214. — Ch. sp., I, 217. — Ch. sp. dans comp., I, 119.
- Plomb et cyanogène, II, 67.
- Plomb sur bois, plomb sur plomb, II, 287.
- Équivalent, I, 30.
- Plomb (azotate), I, 191, 191, 207, 206.
- — Ch. de form., I, 192.
- — Ch. sp., I, 218.
- Plomb (azotate). — Comburant, I, 207.
- — Dens. et v. molec., 210.
- Carbonate, ch. sp., I, 218.
- Chromate, ch. sp., I, 218.
- Plomb (oxyde), I, 82; II, 172. — Châl. de form., I, 198.
- — Ch. sp., I, 217.
- — Comburant, I, 207.
- — Dens. et v. mol., 210.
- — Et acides, 206.
- Plomb (oxyde), oxydant, II, 7, 8.
- — Sels solides, I, 191, 192, 207.
- Peroxyde, I, 198.
- Sulfure, I, 200, 207.
- Plume d'oie. — Arrête effets du fulminate, I, 91, 121.
- Pluie, I, 328.
- Poids atomiques. — Tableau, I, 30.
- Poids des éléments demeure constant, I, 174.
- Poids du litre des gaz. — Formule générale, I, 38.
- — Tableau, I, 38.
- Poids moléculaire des gaz, I, 40.
- Poids (chute d'un). — Déterminant explosion, I, 89.
- Poreuses (substances) et nitrificat., I, 310, 313, 323.
- Poissons tués par dynamite, I, 119.
- Pois, II, 352, 357.
- Polymères, II, 60.
- Polymériques (charbons), II, 269, 283.
- Polysulfure, I, 27, 200; II, 273, 274, 275, 276, 291, 294.
- Chaleur de formation, II, 304.
- De potassium et oxydes, II, 278.
- Pompe à mercure, I, 219, 131.

Ponts, II, 212.  
 Ponts métalliques (rupture), I, 8.  
 Porcelaine, II, 205.  
 Portée des armes, II, 328.  
 Ports (travaux), II, 212, 363.  
 Potasse (azotate de). — Voir Azotate, etc.  
 Potasse (azotite). — Chal. de form., I, 256.  
 — Carbonate, ch. spéc., I, 218. — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 — Chromates, hyposulfate, hyposulfite, azotate. — Voir ces mots.  
 Potasse. — Chal. de format., I, 198, 203.  
 — Chlorate, I, 202. — Ch. de form. — (Voir Chlorate.)  
 — Comburant, I, 204.  
 Potasse déplacée par oxyde de mercure, II, 68.  
 — Et acides, I, 206.  
 Potasse libre (produit de poudre), II, 292.  
 — Perchlorate, I, 202. — Ch. de form.  
 — Sels solides, I, 191, 192, 202, 218, 220.  
 — Ch. spéc., I, 218.  
 — Sulfate, ch. sp., I, 218. — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 Potassium, I, 30.  
 Potassium. — Azote et carbone, II, 65.  
 — Ch. spéc. dans composés, I, 219.  
 Potassium. — Chlorure, I, 199, 206, 217, 220.  
 — Et corps halogènes comparés, II, 97.  
 — Et cyanogène, II, 65.  
 — Cyanure, I, 201, 206.  
 Potassium (poudre).  
 — Répartition dans les produits. II, 293.  
 — Sulfure, I, 200, 206, 217.  
 Poteaux télégraphiques (destructeur), I, 9.  
 Potentiel électrique (variations brusques), I, 324, 329.  
 — Alternatif, I, 324, 329, 337.  
 — Constant, I, 324, [337].  
 — Variable et de même sens, I, 329, 337.  
 Potentiel de la poudre et de la houille. I, 35.

II.

Potentielle. — (Voir Énergie.)  
 Pots à feu, II, 344, 354, 356.  
 Pots de fer, II, 360.  
 Poudre anglaise, II, 358.  
 Poudre au bois, II, 244.  
 Poudres à base de chlorates, I, 4, 15; II, 338, 343, 346.  
 — Sensibilité, I, 72, 73.  
 — Chaleur dégagée, I, 74.  
 — Non modifiées par le camphre, I, 92.  
 Poudres brisantes, I, 10; II, 319.  
 Poudres à base d'azotate, I, 4, II, 203, [267]; II, 338, 342, 343.  
 — A combustion totale, II, 343.  
 — A base d'azotates divers. — Leur comparaison, II, 343.  
 — Chal. de décomp., I, 307.  
 — Comparaison des produits caractéristiques, I, 66.  
 Poudre à base d'azotate de baryte, II, 316.  
 Poudres à base d'azotate de soude, II, 313.  
 — Leur avantage à poids égal, II, 314.  
 Poudre à base d'azotate de soude (lente). II, 215.  
 Poudre à canon, II, 357, 359 (voir poudre noire).  
 Poudres à combustion totale, I, 17; II, 283.  
 — Salpêtre et charbon, II, [283].  
 — Salpêtre et soufre, II, [284].  
 — Salpêtre, soufre et charbon, II, 285.  
 — Infériorité du volume des gaz, II, 258.  
 Poudre-coton. — (Voir Coton-poudre.)  
 Poudre de chasse, I, 15; II, 267, 285, [309], 358.  
 — Comparée à poudre de guerre. II, 310.  
 — Densité, II, 288.  
 — Dosage, II, 309.  
 — Propriétés, II, 310.  
 — Vitesse d'inflammation et de combust., II, 310.  
 Poudres fortes et lentes, I, 12, 75; II, 139, 210.  
 Poudres fortes et rapides, I, 11, 75, 76; II, 139.

28

- Poudre d'Hercule, II, 210.
- Géante, II, 210.
- Poudre de mine, I, 15, 8, 307, 308; II, 267, 285, [310]; II, 343, 346.
- Action du charbon sur l'acide carbonique, II, 300.
  - Chaleur dégagée, II, 312.
  - Décomposition, II, 311.
  - Dosage, II, 310.
  - Forte, II, 311.
  - Lente, II, 311.
- Poudre de mine (dynamite à base de), II, 209.
- Faibles avantages, II, 313.
  - Utilise mal l'énergie des composants, I, 307.
  - Volume des gaz et pression, II, 312.
- Poudre noire (ou de guerre, ou ordinaire, I, ix, x; I, 15, 17, 19, 22, 79, 83, 87, 95, II, 132, 136, 137, 139, 142, 144, 150, 172, 267, 285, [286], 319, 331, 332, 337, 339, [340], 341, 342, 345.
- Action de l'eau, II, 145.
  - Action sur nitroglycérine et dynamite, I, 88.
  - Action des métaux, II, 146.
  - Avantages dus à l'accroissement lent de sa pression, I, 13.
  - Chaleur calculée trop faible, II, 304.
    - Chaleur dégagée : volume des gaz, pression correspondante, II, 296 à 300.
  - Tableau, II, 301.
  - Chal. de combust., I, 240.
  - Chaleur de décomposition, I, 307.
  - Chaleur dégagée, II, 306.
  - Charges de rupture, I, 95.
  - Combustion incomplète, II, 288.
- Poudre noire, comparée à poudre à base de chlorates, II, 317, 319, 320, 325.
- Au chlorure d'azote, II, 177, 178.
  - Aux composés azotiques, II, 4.
- Comparée à dynamite, I, 13; II, 211.
  - Comparée à fulminate, II, 258.
  - Comparée à nitroglycérine, II, 201, 202, 203.
  - Comparée à poudre-coton, II, 216, 236.
  - Composés secondaires produits par l'explosion, I, 71.
  - Compos. moyenne des produits, II, 290.
  - Comprimée, II, 143.
  - Conditions d'inflammation, II, 287.
  - Densité, II, 288.
  - Données caractéristiques des réactions, II, 343.
  - Dosages, II, 286.
  - Durée de combustion, I, 51.
  - (dynamite à base de), II, 209.
  - Échauffement lent, II, 287.
  - Équations simultanées, II, 294.
  - État final, II, 291.
  - État final, analyses, II, 291.
  - État initial, II, 289, 290.
- Poudre noire. — Fuse dans le vide, I, 84.
- Poudre noire. — Impuissante contre les loupes et masses de fer, I, 7.
- Inconvénients dans les terrains fissurés, I, 12.
  - Influence de la détente, II, 289.
  - Influence de l'humidité, II, 287.
  - Influence de la pression, II, 289.
  - Machines mues par, II, 166.
  - Moyenne des analyses des produits, II, 293.
- Poudre noire (origine), II, 345, 352 et suiv.
- Oscillations des produits, II, 293.
- Poudre noire. — Pression maximum, I, 51.
- Pression observée, II, 309.
  - Pression spécifique; formules, I, 3.
  - Produit caractéristique, II, 308.
- Poudre noire ou de guerre : produits de combustion, II, 288, 289 à 294.
- Produits multiples, I, 240.
  - Propriétés générales, II, 286.
  - Rapport entre le travail total et le potentiel, I, 35.
  - maximum du travail observé dans la pratique, I, 36.
- Poudre de guerre : réaction en vase clos, dans un obus, dans une arme, II, 302.

- Réactions successives exothermiques, II, 302.
- Rendement mécanique, II, 330.
- Rôle historique, II, 348.
- Rupture des roches, I, 8.
- Poudre noire. — Température de l'explosion, I, 42.
- Température initiale de combustion, I, 79.
- Temp. d'inflammation, II, 287.
- Théorie comparée à observation, II, 303 et suiv.
- Théorie de la combustion, II, 294.
- Théorie physico-chimique, II, 345.
- Type de poudre forte et lente: action dans les mines, I, 12.
- Utilise mal énergie des composants, I, 307.
- Vitesse de combustion, I, 83, [84].
- Vitesse de combustion sous faibles pressions, I, 85.
- — Sous de hautes pressions, I, 86.
- Vitesse d'inflammation, I, [84].
- Volume des gaz, II, 307.
- Poudreries, II, 361.
- Poudreries. — Inflamm. du charbon, II, 165.
- Poudres picriques, II, 247, 249, 252, 253.
- Poudrières (explosions), I, 117, 120; II, 226.
- Poussières de l'air, I, 312.
- Poussières et gaz, II, 149, [169], 339.
- Charbonneuses, II, 169. — Leur danger, II, 171.
- — Dose d'oxygène nécessaire, II, 170.
- — Influence des vapeurs et gaz combustibles, II, 169.
- — Pourquoi système explosif, II, 169.
- — Propagation du feu, II, 169.
- Inertes, II, 171.
- Instabilité des systèmes, II, 170.
- Limites de combustion, II, 170.
- Répartition uniforme, II, 170.
- Système le plus combustible, II, 171.
- Prairies de hautes montagnes, I, 344.
- Pratique (essais variés), I, 19.
- Précautions préventives, I, 83.
- Précipités (changements d'état), I, 180.
- Presse hydraulique, II, 143, 226, 239.
- Pression, II, 328, 329, 330, 332, 333, 335.
- Pression au moment de l'explosion : réglée par la chaleur dégagée à a température de celle-ci, I, 35.
- Pressions avec protoxyde d'azote et bioxyde, II, 165.
- Pression à volume constant n'influe pas sur la température initiale d'une réaction à volume constant, I, 85.
- Pression brusque et lente, II, 140.
- Pression constante. — Chaleur dégagée et sa relation avec chaleur dégagée vol. constant, I, 185.
- Cas où une partie des produits sont liquides ou solides, I, 55.
- Proportionnelle à la densité de chargement, I, 59.
- Relation avec le produit caractéristique, I, 65.
- Pression des gaz, I, [46].
- — Absolue, I, 55.
- — Calculs théoriques, I, 53.
- — Comparaison avec l'expérience, I, 57, 59.
- — Mesure directe, I, 46.
- Pression des gaz comprimés, II, 297.
- Pression des gaz environnants. — Influence sur vitesse de combustion, I, 84.
- Pression des gaz. — Règle explosion par influence, I, 119.
- Pression des matières explosives, II, 351.
- Pression des poudres au chlorate, II, 324, 325.
- Pression des systèmes gazeux accroît vitesse de propagation des réactions, I, 78.
- — Son influence plus grande au début, I, 78.
- Pression des systèmes gazeux : est toujours diminuée par la dissociation, I, 24.
- Pression développée par une matière explosive, I, 7.
- — Dépend de la nature, du volume et de la température des gaz, I, 9.
- — Diminuée et ralentie, I, 85.
- Pression est toujours accrue dans les combinaisons directes des systèmes gazeux, formant des corps gazeux, I, 26.



- Pression et flamme propagées avec même vitesse, I, 166.
- Pression : influe sur chaleur de combinaison, I, 184.
- Pressions (faibles). — Influence sur combustion, I, 85.
- Pression. — Influe sur lim. d'inflamm. et propag., II, 163.
- Pression (influence de) sur réactions de la poudre, II, 289.
- Pressions initiales, II, 177, 202, 234.
- Pression initiale, n'influe pas sur vitesse de l'onde explosive, I, 135, [150].
- Pressions irrégulières, I, 52, 53.
- Pression (loi de sa variation), II, 177, 178.
- Pression maximum, I, 76, 93; II, 136.
- Relation avec le volume de la capacité, I, 76.
- Pression par détonation : acétylène et cyanogène, II, 152.
- Par mélanges gazeux tonnants : théorique, II, 155, — et par expériences, II, 157, [158].
- Écarts, II, 156.
- Au moment de l'onde, II, 157.
- Pressions réelles des mélanges tonnants comparées à pr. théoriques, II, 158, 166.
- Pression permanente, I, 64; II, 136.
- Courbes représentatives, II, 136.
- Réelle, II, 134, 136.
- Pressions (propagation des) enregistrée I, 149, 161.
- Pression. — Relation avec la chaleur dégagée au moment de la température maximum; et à la température ordinaire, I, 29.
- Courbe, I, 29.
- Pression spécifique, I, 61; II, 136, 331, [340], 341.
- Cas où une partie de la matière demeure solide ou liquide, I, 62.
- Pour les faibles densités de chargement, I, 64.
- Pressions subites, I, 120.
- Pression subite provoquant réaction, I, 70, 71.
- Pression théorique, II, 136; et expérimentale, II, 331, 339.
- Pressions transmises par l'eau; mesures, I, 119.
- — Décroissent avec la distance, I, 119.
- — Les mêmes en tous sens, I, 119, 121.
- Transmises d'un milieu à un autre, I, 121, 122.
- Pression variable précédant l'onde explos., I, 162.
- Prévision des phénomènes chimiques, I, 188.
- Primitifs (corps) et produits, II, 134, 135.
- Principe unique (explosion d'un), I, 15, 16.
- Prix de revient, II, 143, 210.
- Produits accessoires (poudre), II, 289, 292.
- Produits de l'explosion, I, [19].
- — Prévus à l'avance, I, 19.
- — Simples, I, 22.
- Produit caractéristique, I, 64; II, 137.
- — Calcul pour toute densité de chargement, I, 64.
- — Calcul en admettant des matières fixes, I, 65.
- — Dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques, etc., I, 66.
- — Proportionnel à la pression théorique, I, 65.
- Projectiles, II, 140, 328, 331, 348, 359.
- Projectiles creux, I, 7, 10; II, 232, 257, 321.
- Projectile non déplacé, II, 142.
- Projectiles (vitesse communiquée aux), I, 1, 68.
- Projection, II, 320, 325, 328, 345.
- Projection de fragments, I, 119.
- Projection des roches pour opérations militaires, I, 8.
- Propagation des chocs moléc., II, 208.
- Propagation des explosions d'amorces, I, 82.
- Propagation de l'explosion dans les gaz, I, 133, 152, 159.
- Propagation de l'explosion à distance, I, 117, 118.
- — Par divers milieux, I, 120.
- — Régée par pression des gaz et nature des supports, I, 119, 120.
- — Sous l'eau, I, 119.

Propagation de la flamme et de la pression se fait avec même vitesse, I, 166.  
 Propagation d'inflammation, II, 143.  
 — Dans poussières combustibles, II, 169, 170.  
 Propagation des réactions, II, 328, 329.  
 Propagation des réactions arrêtée par un corps inerte, I, 79.  
 Propagation (vitesse de) des réactions, I, 69, [83]; II, 332.  
 Proportions multiples et quantités de chaleur, I, 200; II, 106.  
 Proportions relatives des corps; influent sur la vitesse des réactions, I, 78.  
 Proportions relatives de nitroglycérine, II, 209.  
 Propionique (acide), I, 212.

Propulsive (force), II, 345, 359.  
 Propylène, I, 208, 209, 232, 238.  
 Protohydruie d'azote, I, 375.  
 Puissance, II, 210.  
 Pulvérisin, II, 287.  
 Pulvérisation séparée, II, 318.  
 Prussiate jaune (*voir* Ferrocyanure).  
 Psychologiques (effets), II, 359.  
 Puissance des armes, II, 328.  
 Putréfaction, I, 313, 314, 321.  
 Pyronôme, I, ix.  
 Pyrites (bloes), II, 212.  
 Pyrotechniques (effets); ne seront pas traités, I, 9; II, 142, 316.  
 Pyroxyle (dynamite à base de), II, 209.  
 Pyroxylé (bois), II, 244.

Q

Quantité de chaleur dégagée par la décomposition; influe sur la sensibi-

lité, I, 73.  
 Quarzite, I, 13.

R

Radical composé, I, 241, 255, 280; II, 44, 47, 48, 60.  
 Raffinage, I, 347, 348.  
 Rails, I, 8, 141, 213.  
 Rail support de cartouches, I, 118, 121.  
 Randanite, I, 118.  
 Rapides (poudres), II, 328 (*voir* Poudres).  
 Ratés de détonation, II, 25, 33, 215, 240, 242.  
 Réactions chimiques, II, 328, 329.  
 — Simultanées, II, 329.  
 Réactions chimiques d'autant plus faciles qu'elles dégagent plus de chaleur, I, 320.  
 Réactions chimiques; déterminent la force explosive, I, 3, 9.  
 Réactions chimiques développant des gaz et de la chaleur, I, 2.  
 Réactions chimiques de la poudre, II, 275, 296.  
 Réaction chimique provocatrice, II, 141.  
 Réactions explosives, I, 2.

Réactions incomplètes, I, 9.  
 Réactions indirectes; chaleur dégagée, I, 178.  
 — Multiplicité, I, [88].  
 Réactions nécessaires, I, 188.  
 Réactions. — Origine, I, [79].  
 Réaction progressive, II, 142.  
 Réactions successives, II, 274, 302.  
 Réactions (théorèmes généraux), I, 176.  
 — Vitesse moléculaire, I, [73].  
 — Vitesse de propagation, I, [83].  
 Récipients, II, 322.  
 Récipients calorimétriques doublés de platine, I, 34.  
 Réciprocité d'action, I, 124.  
 Recul, II, 357.  
 Refroidissement: abaisse la pression, I, 76.  
 Refroidissement brusque; influence, I, 23, 71.  
 Refroidissement (influence sur l'onde explosive), I, 160, 166, 167.

- Refroidissement (vitesse), II, 52, 53, 54, 87, 275, 303.  
 Régénération incessante des composés azotés, I, 324.  
 Régimes de détonation et de combustion, I, 166, 167.  
 Règlement sur salpêtre, I, 346, 347, 348.  
 Remblai récent.—Déplacement plus efficace produit par la poudre noire, I, 13.  
 Rendement d'une matière explosive, I, 10.  
 Renversement des affinités, II, 87.  
 Répartition de l'énergie d'une matière explosive, I, 10.  
 Résines, I, 82; II, 309, 352.  
 Résineuses (matières). — Diminuent facultés explosives, I, 91.  
 Résistance de corps en transformation chimique, I, 126.  
 Résonance (direction de moindre). — Leur influence avec la dynamite; avec la poudre noire, I, 12.  
 Ressort des énergies chimiques, II, 344.  
 Résultante commune à des matières divisées en petites quantités, I, 81.  
 Robinet à vis, I, 228, 229.  
 Roche à feu, II, 353.  
 Roches aquifères, I, 8, 11.  
 Roches dures, II, 212.  
 Roches fissurées, I, 8, 11; II, 212.  
 Roches (propriétés diverses des), I, 8.  
 Roches (rupture), I, 8.  
 Roches tenaces, I, 13; II, 346.  
 Rouille, I, 323.  
 Routes, II, 363.  
 Ruptures, II, 140, 141.  
 — (Charge de), II, 140.  
 Rupture des masses de fonte ou de fer, I, 7.  
 — Des ponts métalliques, des rails, des canons, des roches, etc., I, 8.  
 Rupture des projectiles creux, I, 7; II, 328. *Voir* Projectiles creux.
- S
- Sable, II, 208, 210, 332.  
 Sable. — Action sur résines enflammées, II, 352.  
 Sal pêtre, I, 346.  
 Salpêtre brut et raffiné, I, 348.  
 — Dans le feu grégeois, II, 356.  
 Salpêtre (découverte), II, 353.  
 — De la betterave, I, 355.  
 — Fête du, I, 353.  
 Salpêtre (histoire), II, 337.  
 — Impuretés, II, 357, 358.  
 — Minerais, I, 354.  
 — Production, I, 348, 350, 352.  
 — Production en France, I, 348, 353, 354.  
 Salpêtre et terres en rapport, I, 350.  
 Salpêtre. — *Voir* azotate de potasse.  
 Salpêtrées (compositions), II, 355.  
 Salpêtriers, I, 346, 347, 353, 354.  
 — Leur nombre, I, 348.  
 — Leurs privilèges, I, 347, 353.  
 — Matières premières, I, 351.  
 Savants, I, *voir*; II, 346.  
 Saxifragine, II, 346.  
 Sang, I, 314.  
 Sciure de bois, II, 132, 208, 209, 215, 315, 322.  
 Secondaires (composés), I, 71.  
 Secousses, II, 146, 210.  
 Sel de Chiue, II, 354.  
 Sélénure d'azote, I, 389. — Chal. de détonation; de formation; de combustion, I, 389, 390.  
 Sels anhydres d'une même base : différence constante des chal. de formation, I, 306.  
 Sels (chaleur de formation). — Solides, I, 179.  
 Sels de deux acides et bases différentes : actions réciproques, I, 181.  
 Sels doubles, acides, basiques : chaleur de formation, I, 179.  
 Sels solubles des acides forts, I, 207.  
 — Des bases alcalines, I, 207.  
 Sensibilité croissante avec l'échauffement, I, 115.  
 Sensibilité des matières explosives, I, [71], 91; II, 141, 143, 227, 246, 253, 256, 317.  
 Signaux, II, 171.

- Poudre noire peu efficace, I, 13.
- Silex (bancs de). — Rompus par la dynamite, I, 12; II, 212.
- Silicium. — Ch. sp. dans composés, I, 219.
- Silicium. — Équivalent, I, 30.
- Silice, I, 17, 118.
- Chal. de format., I, 79, 196.
- Silice. — Ch. sp., I, 217. — Dens. et v. mol., I, 220.
- Mélange, II, 207, 208, 213, 217, 332.
- Naturelle et précip., 213.
- Ralentit la décomposition de la nitroglycérine, II, 131.
- Rôle, II, 216.
- Volume, II, 200.
- Siliceux (sable), II, 147.
- Simultanée (décomposition), II, 183.
- Fait varier chaleur et vol. de gaz, II, 187.
- Voir Décomposition et réactions.
- Simultanées (équations). — Poudre, II, 294.
- Simultanée (réaction). — Son travail détermine réaction exothermique, I, 187.
- Simultanées (transformations), I, 23.
- Six, as, as, II, 286.
- Sodium, I, 30.
- Ch. sp. dans composés, I, 219.
- Sodium. — Chlorure, I, 199, 206, 217, 220.
- Cyanure, I, 201, 206.
- Sulfure, I, 200, 206, 217.
- Sol arable, I, 311, 312.
- Sol résistant, I, 118, 120, 121, 1°.
- Solidarité des parties, I, 91, 92.
- Solides (systèmes de corps). — Chaleur de transformation à peu près indépendante de la température, I, 179.
- Son, II, 208.
- Souches enterrées (déchirure, arrachage), I, 9.
- Soude. — Chal. de format., I, 198, 203.
- Chlorate, I, 202.
- Et acides, I, 206.
- Perchlorate, I, 202.
- Phosphate, I, 202.
- Sels solides, I, 202, 191, 192.
- Soufflage des mines, I, 12.
- Soufre, I, 3, 15, 82; II, 132, 146, 162, 255, 321, 322, 352, 357, 360.
- Et acide carbonique à l'ébullition et au rouge, II, 271.
- Et acide sulfurique, II, 269.
- Soufre et bioxyde d'azote, I, 102, 104.
- froid; chauffé d'avance, I, 103, 104.
- Et carbonate de potasse, II, 274, 275.
- Chal. de combustion, I, 196.
- Ch. fus., I, 214.
- Ch. sp., 217. — Ch. sp. dans comp., I, 219.
- Ch. vap., I, 215.
- Chaleur de vaporisation et de transformation, I, 58.
- Changements d'états moléculaires, II, 269, 311.
- Et charbon, II, 269.
- Dens. et v. moléc., I, 220.
- (Dynamites à base de), II, 208, 209.
- Équivalent, I, 30.
- Soufre en excès favorise conservation de poudre, II, 286.
- Abaisse temp. initiale d'explos., II, 286.
- Soufre (état dans l'explosion), II, 173.
- Influence de ses transform., II, 175.
- Influe sur inflamm., II, 162, 165.
- mêlé d'azotate, II, 325.
- Soufre mêlé de chlorate, II, 321, 323, 324, 325.
- Soufre (oxacides). — Chal. de format., I, 194.
- Et oxygène, II, 269.
- Soufre (oxysels alcalins), II, 273.
- Soufre : oxysels inférieurs décomposés par explos. de la poudre, II, 289, 292.
- Poids du litre gazeux, I, 38.
- Poids moléc., I, 40.
- Soufre de poudre sublimé, II, 287.
- Soufre (poudre). — Changement d'état, II, 301.
- Soufre (poudre). — Répartition dans les produits, II, 294.
- Poussières et air, II, 170.
- pulvérisé. — Explosion, II, 169.
- Soufre (réactions), II, 268, [269].
- Soufre (élément, oxydes, sels), réactions, II, 343; I, ix.

- Et sulfate de potasse, II, 274, 275.  
 Soupape soulevée, II, 157.  
 Sources d'azote, I, 344.  
 Souterrains (travaux), II, 142.  
 Spontanée (formation) du nitre, I, 311.  
 Stabilité chimique de la matière en vibration sonore, I, x, [125]; II, 334.  
 Stabilité (épreuves de), II, 146, 338.  
 Stabilité individuelle des composés, I, 186.  
 Stabilité initiale, II, 129.  
 Stabilité des mélanges, II, 210.  
 Stabilité des ouvrages détruits, I, 68.  
 Stabilité relative des composés endothermiques, I, 107.  
 Stabilité d'un système en raison de sa perte d'énergie, I, 187.  
 Stéarique (acide), I, 210, 211.  
 Strontiane, chal. de form., I, 198, 203.  
 — Et acides, I, 206.  
 Strontium, ch. spéc. dans composés, I, 119.  
 — Chlorure. Densité et v. moléc., I, 220.  
 Structure de l'absorbant, II, 210, 216.  
 — Du coton poudre, II, 333.  
 Structure des matières (influence), I, 91, 124; II, 328, 333.  
 Substitution : chaleur dégagée, I, 178.  
 Substitution du sodium au potassium. effet thermique constant, II, 314.  
 Substitutions équivalentes, I, 18.  
 — — Ne changent ni la chaleur, ni le volume gazeux, mais le poids, I, 18.  
 Succinates, I, 191, 192, 193.  
 Sucres, I, 3; II, 131, 132, 217.  
 Sucre, ch. sp., I, 218. — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 Sucre mêlé de chlorate, II, 322, 323, 324.  
 Sulfates anhydres comparés aux azotates, I, 306.  
 Sulfates, chaleur de formation, I, 191, 192, 202, 206.  
 Sulfates, ch. sp., I, 218; densité et v. moléc., I, 220.  
 Sulfates ne se nitrifient pas, I, 314.  
 Sulfate d'ammoniaque, I, 193, 202, 206.  
 Sulfate de magnésie sec, II, 315.  
 Sulfate de potasse, I, 33, 63, 66, 87, 181, 191, 193, 202, 206, 352; II, 273, 275, 319, 329.  
 Sulfate de potasse et acide carbonique, II, 273.  
 — Et acide sulfureux, II, 273.  
 — Et charbon, II, 273.  
 — Et oxyde de carbone, II, 273.  
 — Et soufre, II, 273.  
 — Par carbonate, II, 274.  
 — Par hyposulfite, II, 279.  
 — Par sulfite, II, 275, 277.  
 Sulfate de potasse; pourquoi non employé comme comburant, I, 339.  
 — Produit principal de toutes les poudres, II, 285, 312.  
 Sulfate de potasse (produit de poudre), II, 289 à 294, 299 à 301, 304.  
 Sulfite de potasse, température de décomposition, II, 276.  
 Sulfate de soude, I, 184, 191, 192, 201, 206, 218, 220; II, 315, 353.  
 Sulfate de strontiane, I, 191, 192, 201, 206, 218, 220.  
 Sulfites (alcalins), action de l'acide carbonique, II, 274.  
 — — Décompositions pyrogénées, II, 268, [275].  
 — — Deux séries, II, 276.  
 Sulfites de potasse, I, 191, 202; II, 343.  
 Sulfhydrate d'ammoniaque, I, 193, 313; II, 67. (V. ammoniaque).  
 Sulfhydrique (acide), I, 38, 40, 190, 194, 216; II, 84, 142, 162, 345.  
 Sulfhydrique (acide, produit de poudre), II, 289, 291, 293, 313.  
 Sulfocyanates, I, 201.  
 Sulfocyanate de potassium (poudre), II, 289, 291, 292.  
 Sulfuration des armes, II, 142.  
 Sulfuration des parois des vases, I, 34.  
 Sulfure d'azote, I, vii, ix, 3, 15, 16, 19, 23, 56, 58, 60, 71, 114, 171, 173; II, 130, [173], 331, 337, 338, [340].  
 — Analogie avec bioxyde d'azote, I, 389.  
 Sulfure d'azote, analyse, I, 387.  
 — Chal. de combust., I, 389.  
 — Chaleur de décomp. — Vol. gazeux — Temp. théorique, II, 174.

- Chal. de détonation et de form., I, 194, 388.
- Comparé au fulminate, II, 175.
- Décomposition, I, 387.
- Pression permanente, II, 174. — Théorique et réelle, II, 175.
- Température d'explosion, I, 58.
- Sulfure de carbone, I, 139, 132, 38; II, 141, 149, 159, 269, 270, 322.
- et biox. d'azote, I, 104, 243.
- Sulfure de carbone, ch. de format, I, 196; ch. de combust., I, 238.
- Sulfure de carbone, ch. vap., I, 215.
- Mêlé avec ac. hypoazotiq., II, 167, 168.
- Sulfure de carbone (obus), II, 359.
- Et protox. d'azote, II, 168.
- Sulfure de carbone et sulfate de potasse, II, 274.
- Temp. d'inflamm., II, 165.
- Sulfures doubles, II, 268.
- Sulfure de fer, II, 290, 291, 298, 305.
- Sulfures métalliques, I, 3, 200, 206; II, 132, 268, 322.
- Sulfure de potassium, I, 63; II, 268, 273, 274, 275, 279, 329.
- Sulfures de potassium : chal. de form., I, 200, 206; ch. sp., I, 217.
- Sulfure de potassium, (produit de poudre), II, 289 à 294, 296, 300, 304, 311, — Vaporis., II, 297.
- Sulfure de sodium, I, 200, 206, 217.
- Sulfurés (composés), I, 310.
- Sulfurés (gaz), combustion, I, 231, 232.
- Hydrogène. V. Sulhydrique (acide).
- Sulfureux (acide), II, 269, 319, 322, 323.
- Et carbonate, II, 274.
- Et carbone, II, 270.
- Et acide carbonique, II, 271.
- Sulfureux (acide). Chal. de form., I, 190, 196; ch. vap., I, 215; ch. sp., I, 216.
- Sulfureux (acide), influe sur inflamm., II, 162.
- N'apparait pas dans explosion de poudre, II, 284, 289.
- Et oxyde de carbone, II, 272.
- Plus stable que gaz carbonique, II, 272.
- Sulfureux (acide), poids du litre, I, 38.
- Produit par sulfate, II, 274, 276, 277.
- Et sulfate de potasse, II, 273.
- Sulfurique (acide anhydre), I, 190, 196; II, 269.
- Sulfurique (acide), ch. fusion, I, 191, 196, 214.
- Ch. spéc., I, 218.
- Ch. vap. anhydre et hydrate, I, 215.
- Réaction, II, 321.
- Supports, règlent explosions par influence, I, 119, 120.
- Vibration, I, 125, 126.
- Suspension en l'air des cartouches, I, 118.
- Sursaturées (dissolutions gazeuses), I, 130.
- Synthèse (acide hypoazotique), I, 257, 261, 262.
- Synthèses électriques des composés azotés, I, 326, 328, 337.
- Systèmes gazeux retenant toute sa chaleur, I, 136, 159, 165.
- en ayant perdu une partie, I, 137.

## T

- Tabac, I, 310.
- Tan, II, 322.
- Tartrates, chaleur de formation, I, 192, 206.
- Tarage des crusher, I, 49.
- (force de), I, 50.
- Tartriques (acides), I, 31, 210, 211.
- Température accélère réactions exothermiques, I, 188.
- Tempér. de combustion, II, 161.
- De combustion à volume constant, I, 43.
- Température des combustions par bioxyde d'azote, I, 103, 104.
- Température, croît par la réaction même, I, 77.
- Température de décomposition, I, 20, 21.
- Température de l'explosion, I, [42]. — Calcul, I, 53, 152; II, 133, 138.

- Abaisée par la dissociation, I, 43, 44.  
 — Par le changement d'état, I, 43.  
 — Indépendante de la capacité, I, 42.  
 Température initiale et chaleurs de décomposition, I, 376.  
 Température initiale des réactions, I, 70; II, 137.  
 — Influence sur la sensibilité, I, 72.  
 — Influence sur la limite d'inflamm., II, 163.  
 — Sa nécessité, I, 70.  
 Températures inégales d'une décomposition, I, 70.  
 Température d'inflammation, II, 134, 163, 165.  
 Température d'inflammation, poudre, II, 287.  
 Température (influence sur la pression des gaz comprimés), I, 27.  
 Température limite d'un système homogène, I, 77.  
 Température — limites pour l'onde expl., I, 165.  
 Température de nitrification, I, 312.  
 — de 100^e arrêtée nitrification, I, 312.  
 — Observées, II, 308.  
 Température réelle, moindre que calculée, I, 27.  
 Température théorique (poudre), II, 296 à 300.  
 Température (variations), II, 144, 110.  
 Temps (mesure du), I, 144, 148.  
 Temps (V. Durée).  
 Temps nécessaire pour inflamm., II, 164.  
 Temps nécessaire pour les réactions, I, 74.  
 Tension chimique, I, 72.  
 Térébenthine (essence), I, 318; II, 288.  
 Térébenthine (essence de), chal. de comb., I, 209. — Chal. de form., I, 208.  
 — Ch. vap., I, 215.  
 — Fixe azote, I, 335.  
 Terre (ouvrages en), I, 8.  
 Terreaux séchés ne se nitrifient plus, I, 312.  
 Terres noires, I, 350.  
 Terreux, II, 355, 358, 359.  
 Théorie, II, 327, 336, 345, 346, 348; I, xi.  
 Thermochimie, I, x; II, 327, 328, 336, 347, 337.  
 Thermochimie. — Sa nécessité, I, 171.  
 — Ses principes, I, 172, [174].  
 Thermoneutralité salin., II, 72.  
 Toluène nitré, I, 213; II, 17, 132, 139.  
 Tonnant (mélange); sa force vive; sa pression, I, 2.  
 Tonneaux, II, 356.  
 Tonnerre artificiel, II, 358.  
 Torches, II, 352.  
 Torpilles, I, ix; II, 212, 231, 232, 237, 247, 317, 321, 334.  
 Torpilles (destruction à distance des), I, 9, 119.  
 Tourbillons gazeux; effets mécaniques, I, 52.  
 Tours roulantes, II, 353, 358.  
 Traînées de poussière, II, 253.  
 Traits, II, 344, 356.  
 — A feu, II, 353, 356.  
 Transformations alternatives de la force vive du choc, en chaleur, en action chimique, I, 90.  
 Transformation de la chaleur en travail, I, 23.  
 Transformation chimique à volume constant sans perte de chaleur, I, 28.  
 — Explosive, II, 135.  
 Transformation de la force vive en chaleur, I, 70, 73, 79, 97, 98, 120.  
 Transformation rapide, II, 129.  
 — Subite, II, 129.  
 Transformations (série de). — Chaleur dégagée, I, 177.  
 Transformations successives accompagnées par dégagement de chaleur, I, 189.  
 Transmissions des chocs par divers milieux, I, 120.  
 — D'un milieu à un autre, I, 121.  
 Transmission instantanée du feu, I, viii.  
 Transports, I, 82; I, ix; II, 141, 146, 147; 210, 211, 212, 261, 263;  
 Travail préliminaire des réactions, I, 70, 99, 107, 187; II, 332.  
 Travail auxiliaire, détermine réactions exothermiques, I, 187.

- Travail chimique de l'électricité, de la lumière, de la chaleur, I, 177.
- Travail initial, II, 135, 137.
- Travail maximum d'une matière explosive, I, 9; II, 137, 139, 156, 347.
- Fraction utilisée, I, 10.
- Travail maximum produit par ^{1^{re}} de poudre, I, 36.
- Travail maximum (principe du), I, 175, 185.
- Travail minimum, II, 163.
- Travail total, II, 137.
- Par détente des gaz, II, 137.
- Travail total avec biox. d'azote et protox., II, 165.
- Travaux chimiques et physiques, I, 175.
- Travaux mécaniques, II, 328, 329.
- Travaux moléculaires (principe des), I, 174, 175.
- Travaux accomplis par les explosifs; leur rôle thermodynamique, I, 9, 34.
- Mesure de la somme de ces travaux au moyen du calorimètre, I, 34.
- Travaux balistiques, I, 34.
- Travaux dans le cas d'une détente indéfinie, I, 35.
- Travaux perdus, I, 10.
- Trépidations, II, 147.
- Triméthylamine, I, 193, 238.
- Triméthylamine. — Analyse, propriétés.
- Carbonate, I, 382, 383.
- Ch. de combust., I, 379, 380.
- Ch. de format., I, 380.
- Dissol., I, 380; dilution, I, 381; hydrates, I, 381.
- Déplacement par potasse, I, 382; par ammoniaque, I, 382.
- Formation des sels, I, 381; chlorhydrate, I, 381, 383; acétate, sulfate, I, 386.
- Tripoli, II, 208.
- Trou de mine, II, 202, 203, 142. *Voir* Mines.
- Directions perpendiculaires à la surface libre suivant la direction de moindre résistance; dans les roches fendillées, I, 12.
- Inconvénient de la poudre noire, I, 12.
- Nécessité de boucher les fissures, I, 13.
- Profondeur moindre avec la dynamite, I, 11, 12.
- Trous inclinés à 45°, I, 12.
- Tubes, II, 354, 355, 357.
- Tubes détonants, I, VIII.
- Tubes d'étain, de plomb, II, 232.
- De fer forgé, I, 118.
- Tube éprouvette à effluves, I, 331, 333.
- Tubes fermés, ouverts à un bout, aux deux bouts. — Propagation de l'onde explosive, I, 132.
- Tubes métalliques, II, 361.
- Tubes pour expériences sur l'onde explosive, I, 138.
- Diamètre. — N'influe sur l'onde que si le tube est capillaire, I, 133.
- Diamètres inégaux, I, 147.
- Fermeture différente, I, 148, 166.
- Longueur, I, 149.
- (Matière des). — Influence, I, 33, 145.
- Plomb, caoutchouc, verre, I, 146.
- Rectiligne, I, 145; en alignements parallèles, I, 145.
- Vertical et horizontal, I, 145.
- Tubes de plomb (cartouches aux deux bouts), I, 118.
- Tube de verre en vibration, I, 126, 128.
- Tufs calcaires, I, 13.
- Tumultueuse (réaction), I, 81.
- Tunnels, I, 8; II, 212, 363.
- Tuyaux de fonte de grand diamètre, I, 145.
- Type moléculaire (conservation), I, 376.

## U

- Ulcères indolents, II, 354.
- Uniforme. — Propagation de l'onde explosive, I, 134, 149.
- Uniforme (répartition), II, 237, 239.
- Unisson (vibration à l'), I, 123, 126.
- Urée, I, 387; II, 22.
- Usines, accidents, II, 165.
- Usure mécanique, II, 142.



## V

- Valérique (acide), I, 219.  
 Vapeurs, acides, II, 176.  
 Vapeurs. — Combustion calorimétrique, I, 232.  
 Vapeur d'eau. — Correction dans ch. de comb., I, 234, 237.  
 Vapeurs (explosives), II, 169.  
 Vapeurs nuisibles, II, 174.  
 Vapeur produite par un liquide surchauffé, I, 2.  
 Vaporisation (chaleur), II, 135.  
 Vaporisation des composés salins, II, 297.  
 Vaporisation totale des produits de la poudre, I, 63.  
 Variation de la chaleur de combinaison, I, 183.  
 Variation des produits, II, 275.  
 Vases (attaque), II, 268.  
 — Attaque des parois, II, 290, 305.  
 Vase fermé (décomposition en), I, 75.  
 — Peu résistant, I, 81.  
 Vase solide, I, 81.  
 Végétation, I, 322, 342, 343.  
 Vénéneux, II, 198.  
 Vérifications des combustions calorim., I, 231.  
 Vibrations. — 100 par seconde, I, 126, 127.  
 — 7200 par seconde, I, 126, 128.  
 — De gaz et de liquides à transformation exothermique, I, 127 et suiv.  
 Vibration sonore. — Influence sur stabilité chimique, I, [125].  
 Vibrations sonores et éthérées. — Action chimique différente, I, 131.  
 Vibrations synchrones, I, [123]; II, 334.  
 Vide (combustion de la poudre dans le), I, 87; II, 333.  
 — Du coton-poudre, de la nitroglycérine, du fulminate, I, 85.  
 Vigne (culture), II, 212.  
 Vinaigre, II, 363.  
 Vitesse accrue par l'accumulation de la matière, I, 81.  
 — De combustion, I, 83, [84].  
 — De combustion progressive, I, 93.  
 — De combustion et d'inflammation diminuées, I, 79.  
 — Communiquée aux projectiles, I, 86.  
 — Croît avec la température, I, 77.  
 Vitesse de décomposit., II, 134, 137, 163.  
 Vitesse du dégagement des gaz, I, 68.  
 — — Dépend des proportions relatives des corps, I, 78.  
 — Diminuée par les corps inertes, I, 78.  
 Vitesse élémentaire des réactions et onde explosive, I, 160, 168.  
 Vitesse de l'explosion, son rôle, I, 10, 13.  
 — D'inflammation, I, [84].  
 Vitesses inégales de décomposition, I, 79.  
 Vitesse initiale du projectile, II, 142.  
 Vitesses intermédiaires entre détonation et combustion, I, 167.  
 Vitesse maximum, I, 93.  
 — Moléculaire ou élémentaire des réactions, I, 14, 69, [73], 332.  
 Vitesse moléculaire croissante de transformation, I, 78.  
 — — Avec la température, I, 78.  
 — — Avec la condensation de la matière, I, 78.  
 — — Avec la pression dans les systèmes gazeux, I, 78.  
 — De propagation de la détonation, I, 93.  
 Vitesse de l'onde explosive et composition chimique, I, 155, 159.  
 — De propagation des réactions, I, 14, 69, [83].  
 — De réaction déterminée par un premier choc, I, 90.  
 Vitesse de translation des molécules gazeuses, I, 136, 152, 159.  
 Vitesse de translation de molécules doit être moindre que vitesse élémentaire de la réaction pour l'onde expl., I, 166.  
 Vernissage, II, 143.  
 Volatiles (matières), pressions, II, 171.  
 Volcans, II, 350.  
 Voltaïque (courant), I, 324.  
 Volume constant. — Chaleur indépendante de la pression, I, 184.

- Volume gazeux, I, viii, x, 14; II, 134, 137, 328, 330, 340.  
 — Des corps gazeux, II, 135.  
 — Maximum, II, 341.  
 Volume de la matière comparé à celui des gaz produits, II, 140.  
 Volume moléculaire des gaz, I, 40, 46.  
 — Occupé par l'équivalent d'un gaz, I, 40.  
 — Par l'unité de poids d'un gaz, I, 41.  
 — Pour l'unité de poids, I, 41.  
 Volume des produits de la combustion et propagation de l'onde expl., I, 165.  
 Volumes (rapports de) entre oxygène et gaz combustibles. — Onde explosive, I, 154.  
 — Relation avec chaleur dégagée à pression constante, I, 185.  
 — Réduit, I, 54.  
 — Réduit pour une somme de composés, I, 54.  
 Volume total des gaz, déduit de la formule d'une réaction, I, 39, 41.  
 Volumétre, II, 288.

## X-Z

- Xanthate, II, 315.  
 Xanthine (poudre), II, 315.  
 Xyloïdine. *Voir* Amidon azotique.  
 Zinc, I, 3.  
 — Acétate, II, 278.  
 — Ch. sp., I, 217. — Ch. dans composés, I, 219.  
 Zinc et cyanogène, II, 67.  
 — Dens. et v. moléc., I, 220.  
 — Équivalent, I, 30.  
 Zinc. — Oxyde, II, 278.  
 — Chal. de form., I, 198. — Ch. sp., 217.  
 — Et acides, I, 206.  
 — Sels solides, I, 191, 192, 202.  
 — Sulfure, I, 200, 206.  
 — *Voir* sulfates, carbonates, oxalates, etc.

FIN.