

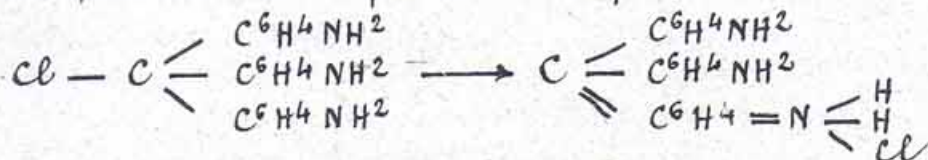




simple immersion, les fibres animales (soie, laine, etc).

On a admis d'abord que par action de HCl il se forme des chlorhydrates, par simple substitution de Cl à OH. Mais l'étude des réactions des corps obtenus a conduit à admettre qu'il y avait isomérisation et que le chlore va s'attacher à l'un des atomes d'azote qui fonctionne alors comme pentavalent.

Cette transposition correspond à la formule suivante :



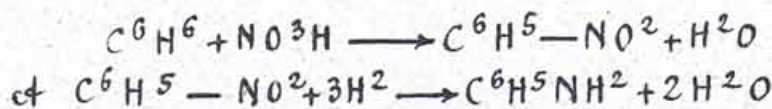
chlorure de pararosaniline  $\longrightarrow$  parafuchsine

Même réaction avec la rosaniline qui donne naissance à la fuchsine. La fuchsine du commerce est un mélange de fuchsine et de parafuchsine.

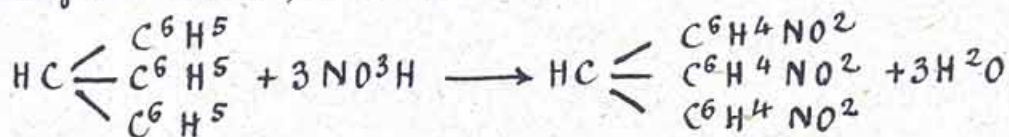
On voit que ces corps peuvent être considérés comme des dérivés

du triphénylméthane  $\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$ . Ils ont pu, en effet, être obtenus

synthétiquement suivant une série de réactions correspondant à celles qui conduisent du benzène au nitro benzène et à l'aniline, savoir :



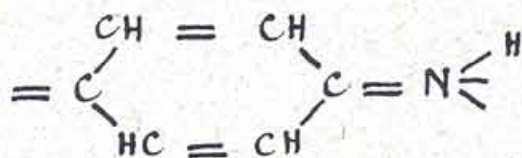
avec le triphénylméthane, on a de même :



La triamine ainsi obtenue, soumise à une action oxydante donne la pararosaniline.

Inversement, la pararosaniline, sous l'action des réducteurs, donne la triamine, incolore ainsi que ses sels, et qu'on appelle une leucobase. Cette réaction est générale.

On peut obtenir toute une série de colorants dérivés du triphénylméthane, en substituant aux atomes d'hydrogène des groupes aminés, des radicaux alcooliques ou aryliques. Le chromophore de cette série serait le groupe.



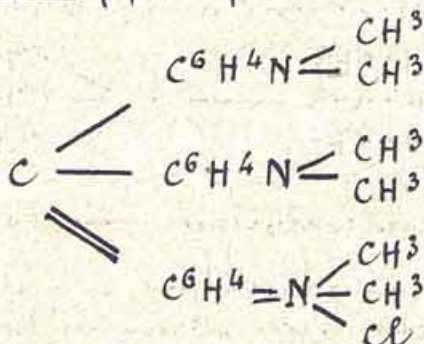


qu'on appelle groupe de la quinone-imide

Les auxochromes seraient les groupes  $\text{NH}^2$  attachés aux deux autres noyaux aromatiques.

Dans les colorants dérivés du triphénylméthane, on citera seulement.

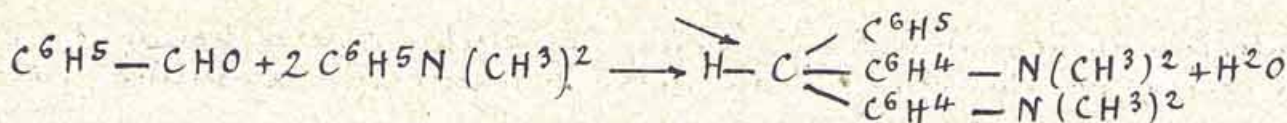
Le violet Hoffmann (parafuchsine hexaméthylée).



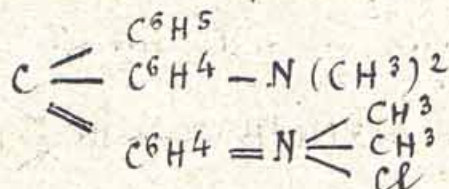
obtenu par Hoffmann, en 1863, en traitant la parafuchsine par l'iodure de méthyle.

Le vert malachite a été préparé en 1877, par Fischer, en chauffant l'aldéhyde benzoïque avec de la diméthylaniline.

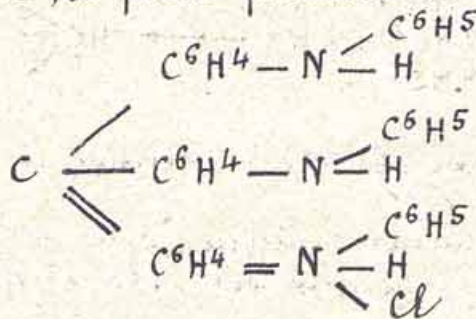
On obtient ainsi une lencobase.



que l'on oxyde ensuite par  $\text{PbO}_2$  et que l'on traite enfin par  $\text{HCl}$ , on obtient ainsi le vert malachite répondant à la formule:



Le bleu de Lyon, enfin obtenu par Girard, en 1861, en chauffant la fuchsine avec l'aniline, a pour formule.



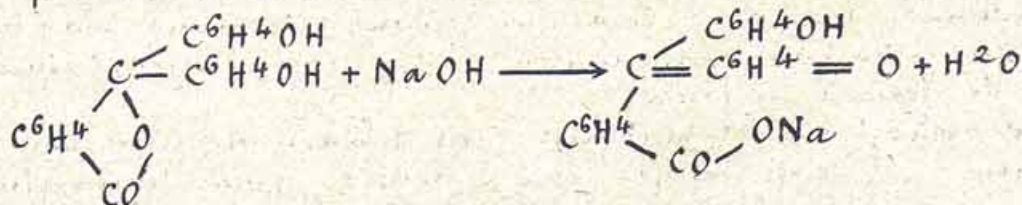
Phthaléines. - L'anhydride phtalique  $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$  obtenu

par simple chauffage à  $200^\circ$  de l'acide phtalique  $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$  est suscepti-

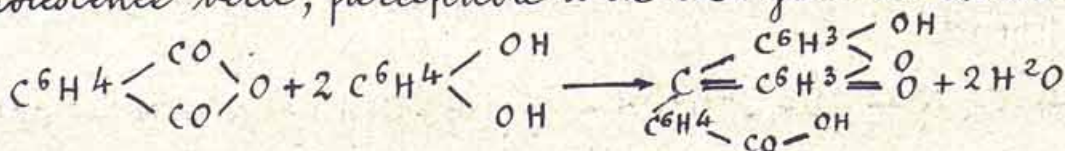
ble de réagir sur les phénols en présence des déshydratants ( $\text{SO}_4\text{H}^2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ). Il se sépare de l'eau et il se forme une phthaléine.



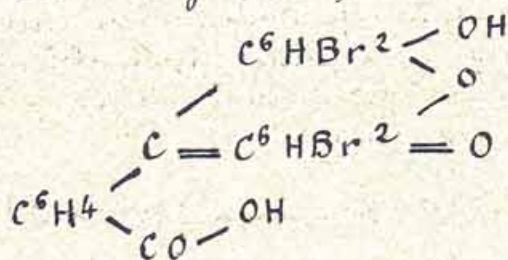
La phtaléine du phénol, ainsi obtenue, n'est pas une matière colorante bien qu'elle se colore fortement en liqueur alcaline. On admet aujourd'hui, que la phtaléine a une constitution différente en solution alcaline. En milieu alcalin, on aurait une forme quinonique, obtenue par isomérisation et seule colorée.



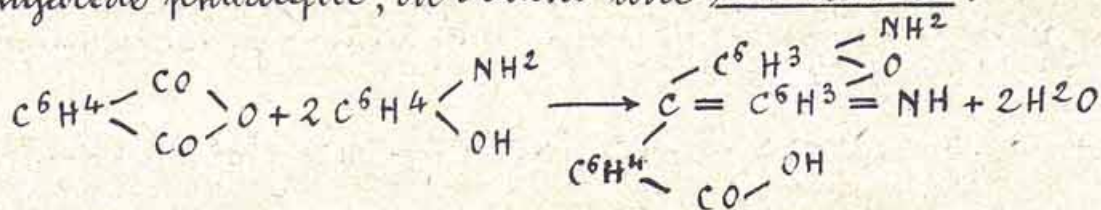
Si on fait agir sur l'anhydride phtalique un diphenol, la résorcine, par exemple, (métadiphenol), on obtient la fluorescéine, phtaléine de la résorcine, qui présente en solution alcaline une belle fluorescence verte, perceptible à de très grandes dilutions. (1)



Par action du brome, en liqueur acétique, on obtient la tétrabromofluorescéine, ou éosine, belle couleur rouge très employée (teinture de la soie, encre rouge, etc.).

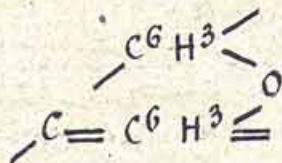


Si au lieu d'un diphenol on fait réagir un aminophénol sur l'anhydride phtalique, on obtient une rhodamine.



avec les diphenols ou les amino-phénols substitués, on obtient toute une série de phtaléines et de rhodamines qui forment de belles matières colorantes très employées.

Dans tous ces corps, on trouve le groupement.



(1) Cette propriété est utilisée pour étudier les infiltrations des eaux dans le sol.

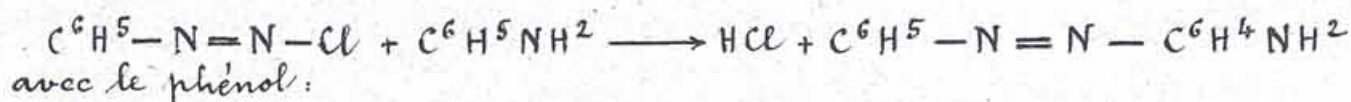


qui joue le rôle de chromophore. Les auxochromes sont les groupements OH ou NH<sup>2</sup>, ou OCH<sup>3</sup>, ou N(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, etc.

**Colorants azoïques.** - Ces corps extrêmement nombreux et répandus contiennent le groupement -N=N- chromophore soit une fois (monoazoïques) soit deux fois (diazazoïques) soit trois fois (triazazoïques) et même plus; les polyazoïques sont les plus employés, principalement sous forme de dérivés sulfonés.

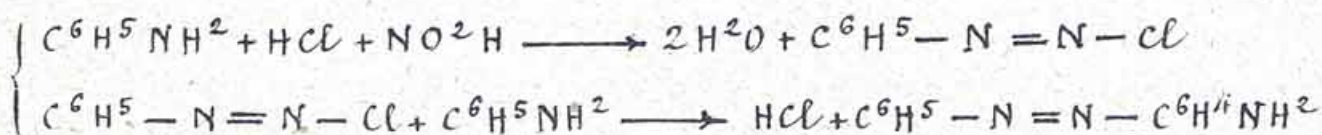
On les obtient en faisant agir un phénol ou une amine sur un diazoïque. Il se produit une soudure avec élimination d'acide; on dit qu'on a copulé le diazoïque avec l'amine ou le phénol.

Le chlorure de diazobenzène donne ainsi, par copulation avec l'aniline.

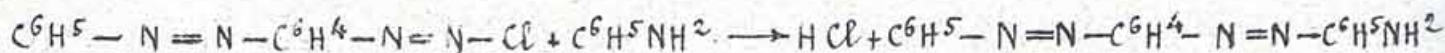
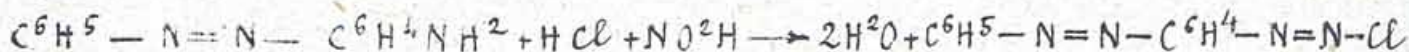


Pratiquement, on prépare les diazoïques et on les fait réagir sans les isoler préalablement.

Par exemple, du chlorhydrate d'aniline est mélangé avec de l'acide chlorhydrique et de l'azotite de sodium en maintenant la température à 0°; (diazotation). Dans le liquide ainsi obtenu, on ajoute l'amine ou le phénol (copulation); on sature enfin par un alcali. On a successivement les deux réactions.



Le corps ainsi obtenu, contenant encore le groupe NH<sup>2</sup> peut être diazoté à son tour, puis copulé avec une amine ou un phénol. On obtient ainsi un diazazoïque.



et en recommençant on obtient des triazoïques, des tétraazoïques, etc.. On peut aussi obtenir des diazoïques en diazotant les deux groupes NH<sup>2</sup> d'une diamine.

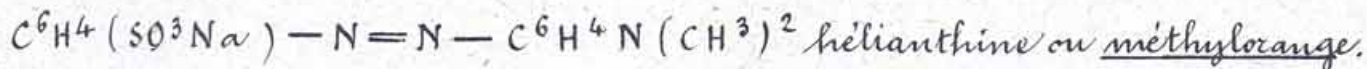
On en citera comme exemple:

L'hélianthine ou Orange Fouquier N° 3 dont on connaît l'emploi comme indicateur coloré en acidimétrie. C'est le sel de sodium de l'acide sulfonique formé par l'amido azoïque provenant de l'union du diazobenzène avec la diméthylaniline.



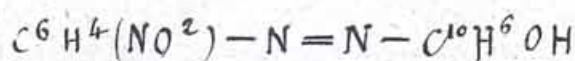
On diazote l'acide sulfanilique  $C^6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3^H \end{matrix}$

et on ajoute de la diméthylaniline  $C^6H_5N(CH^3)^2$ , on neutralise par la soude et on obtient :



Le rouge de paranitraniline, couleur employée pour la teinture de l'indigo, s'obtient en copulant le diazoïque de la paranitraniline avec le  $\beta$  naphthol.

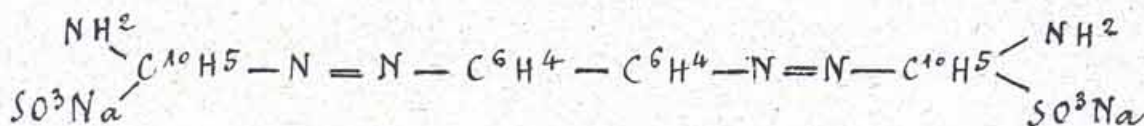
La paranitraniline  $C^6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  donne par diazotation  $C^6H_4(NO_2) - N=N - Cl$  et par copulation avec le  $\beta$  naphthol  $C^{10}H^7OH$ .



Cette couleur insoluble est formée directement sur l'étoffe qu'on trempe successivement dans le mélange de diazotation et dans une solution alcaline de  $\beta$  naphthol.

Comme exemple de diazoïque, on citera :

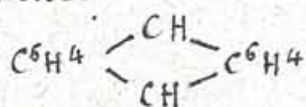
Le rouge Congo qui a la propriété importante de teindre directement le coton.



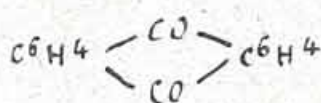
On obtient en diazotant la benzidine  $NH_2 - C^6H_4 - C^6H_4 - NH_2$  et copulant avec le dérivé sulfoné de la naphtylamine. Un grand nombre de couleurs ayant des propriétés analogues s'obtiennent en remplaçant les deux molécules de naphtylamine sulfonate par diverses molécules d'amines ou de phénols mono ou polyvalents.

En multipliant le nombre des noyaux et des chromophores, on approfondit la couleur. Les triazoïques comprennent beaucoup de bleus et de noirs.

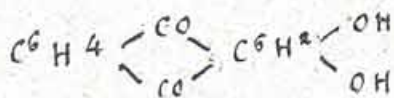
Alizarine. — La matière colorante de la garance contient surtout de l'alizarine qui a été identifiée en 1868 par Grébe et Liebermann comme étant une dioxyanthraquinone, et préparée synthétiquement depuis en partant de l'anthracène.



anthracène



anthraquinone

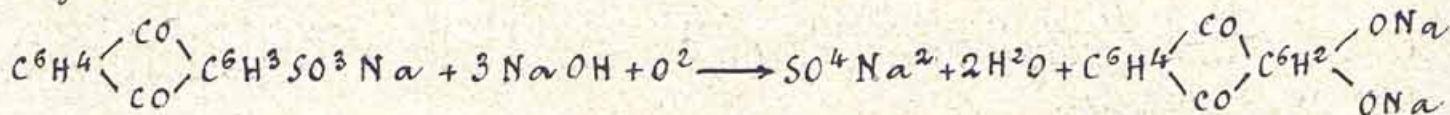


dioxyanthraquinone



Ce corps, très peu soluble dans l'eau se dissout facilement dans les alcalis et la solution teint les tissus mordancés en une nuance variable avec le mordant, mais toujours très solides. Avec oxyde d'aluminium rouge, avec oxyde de chrome, brun rouge, avec oxyde de fer, violet, très foncé.

Pratiquement on obtient l'alizarine en soumettant à la fusion alcaline l'antraquinone monosulfonique; il y a en même temps oxydation.



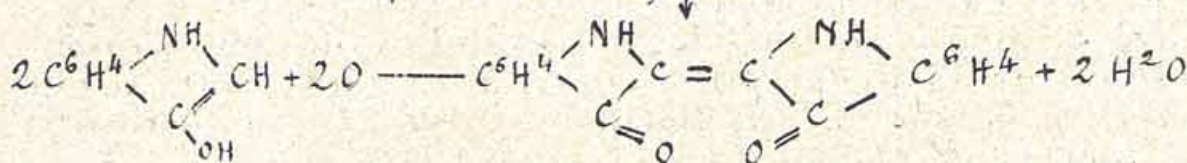
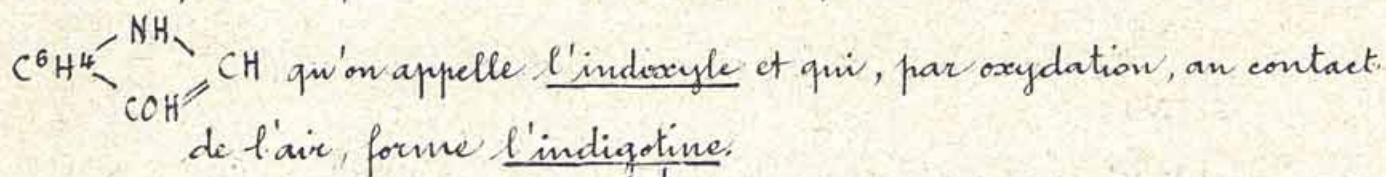
La sulfonation de l'antraquinone est obtenue facilement par action de l'acide sulfurique fumant à 160°.

La solution, neutralisée par la soude laisse déposer le monosulfate.

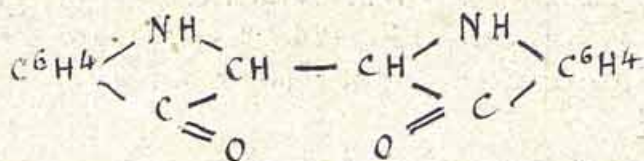
Indigo. - La matière colorante extraite de l'*Indigofera tinctoria* a été reproduite synthétiquement par diverses réactions. La méthode la plus intéressante actuellement consiste à traiter l'aniline par l'acide chloracétique. On obtient ainsi l'acide phénylamino-acétique.



Ce corps traité par la soude, à chaud, perd de l'eau et donne



L'indigotine, ou indigo bleu, insoluble dans l'eau, peut fixer de l'hydrogène sous l'influence des réducteurs et donne un lenco dérivé, l'indigo blanc.



qui est soluble dans les liqueurs alcalines. On prépare ainsi la cuve d'indigo, dans laquelle on fait tremper les tissus à teindre qu'on expose ensuite à l'air. Sous l'influence de l'oxygène, l'indigo blanc se transforme en indigo bleu et colore les tissus. Ce mode opératoire est commun à l'emploi de l'indigo naturel et de l'indigo artificiel.



Parfums synthétiques. - La fabrication des parfums constitue une branche importante de la chimie organique industrielle. Comme dans le cas des matières colorantes, on peut distinguer deux orientations distinctes, savoir:

- la préparation de produits artificiels odorants.
- la reproduction synthétique des parfums naturels.

On a déjà signalé divers produits chimiques utilisés en raison de leur odeur, notamment des éthers et spécialement ceux de la série aromatique soit qu'il s'agisse d'éthers formés par les acides aromatiques, acide benzoïque (benzoate d'éthyle ou essence de Niolet), acide cinnamique, etc.. soit qu'il s'agisse d'éthers formés par les alcools aromatiques, alcool benzylique, etc.. Ces alcools eux-mêmes sont souvent parfumés.

L'alcool phényl éthylique  $C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$  a une odeur de rose.

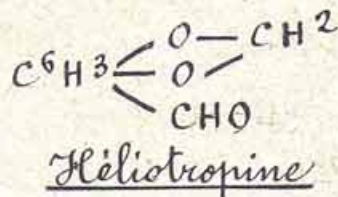
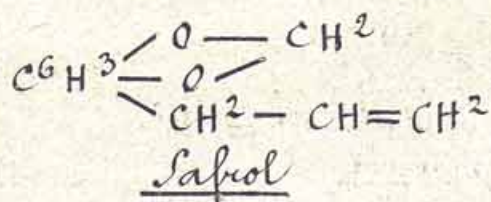
L'alcool phényl éthylique secondaire  $C^6H^5 - CHOH - CH^3$  a une odeur de jasmin.

L'alcool phényl allylique, ou styrone,  $C^6H^5 - CH = CH - CH^2OH$  a une odeur de jacinthe.

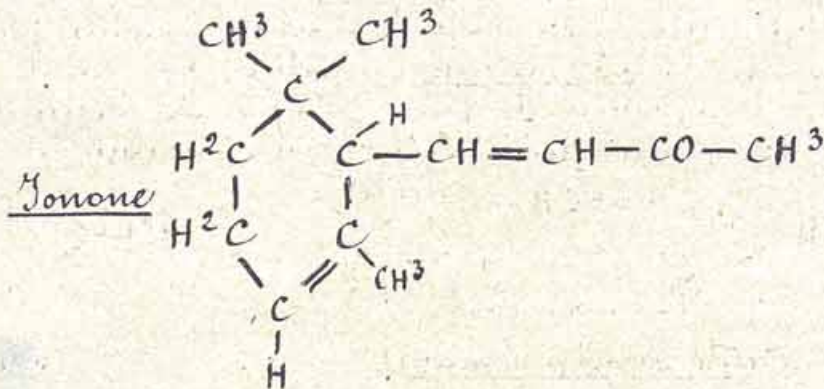
etc...

On trouve aussi des produits odorants correspondant à des fonctions très diverses, aldéhydes, cétones, phénols, etc.. On citera quelques exemples choisis parmi les plus importants.

Le Styracéol ou Héliotropine est un aldéhyde à noyau aromatique qui présente une odeur d'héliotrope. On le prépare en oxydant un produit qui se trouve en abondance dans les déchets de purification du camphre et qu'on appelle le safrol.

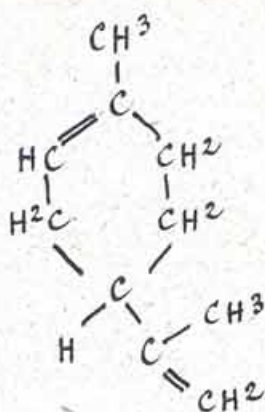
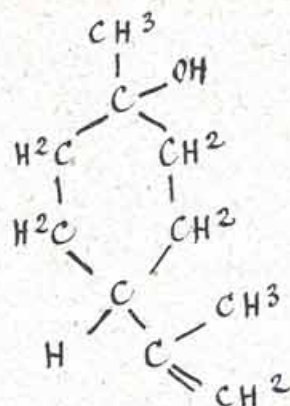


L'Ionone qui a une odeur de violette est une cétone cyclique diéthylénique.

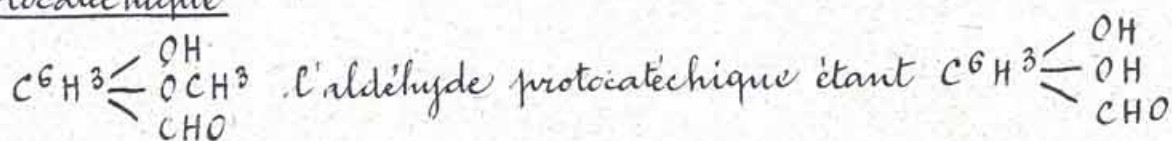


Le Terpinéol, à odeur de lilas est un phénol qu'on obtient par hydratation d'un carbone terpénique, le limonène,  $C^{10}H^{16}$  qui existe lui-même dans les essences de citron, d'orange, de bergamotte.



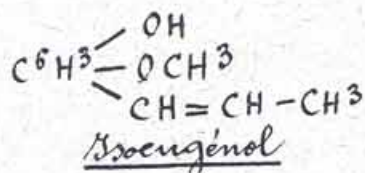
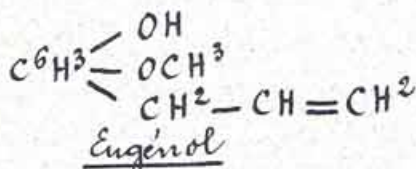
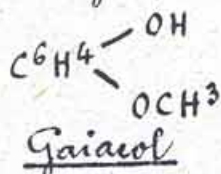
LimonèneTerpinéol

Parmi les produits naturels que l'on reproduit artificiellement, l'un des plus importants est la Vanilline qui est l'aldéhyde méthylprotocatéchique



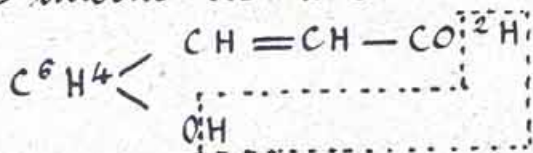
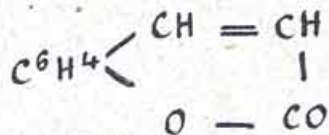
La vanilline qui existe en forte proportion dans la vanille est un corps très répandu dans la nature; elle paraît être un des produits de décomposition de la lignine, que l'on a déjà signalée comme se rapprochant des corps gaiacoliques.

On prépare le plus souvent la vanilline en partant de l'Engénol ou Allylgaïacol, ou mieux de l'isocéngénol qu'on peut retirer de l'essence de girofle.



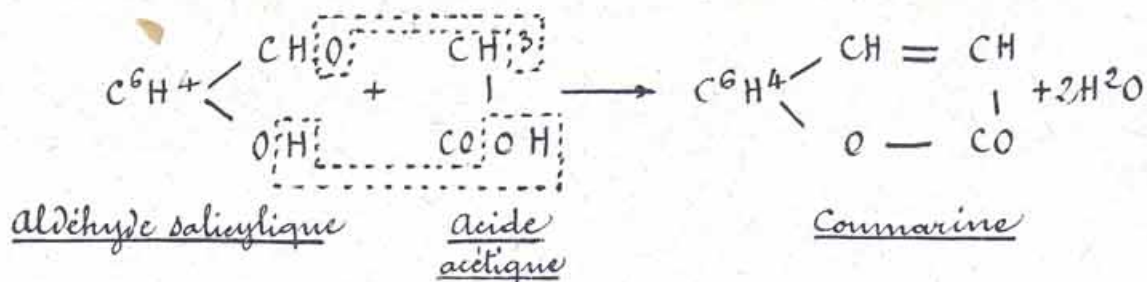
On le soumet à l'oxydation par l'acide chromique, qui détruit la chaîne carbonée; mais pour éviter que l'oxydation se porte sur la fonction phénol il faut la bloquer en substituant à l'hydrogène le groupe acétyle que l'on fait disparaître ensuite par saponification.

Citons encore la Coumarine, produit qui existe dans la fève de Tonka et qui a une odeur de foin coupé. La coumarine est un anhydride interne de l'acide ortho-oxy-cinnamique.

Acide oxycinnamiqueCoumarine

On la prépare en condensant l'aldéhyde salicylique avec l'acide acétique (en présence d'acétate de sodium).



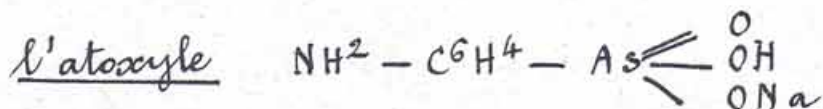
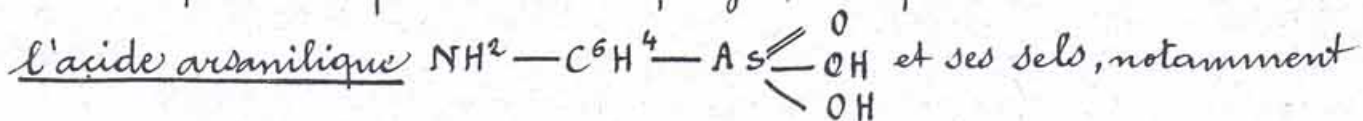


Médicaments chimiques. - On n'a reproduit synthétiquement, jusqu'ici, un petit nombre des produits organiques naturels qui sont employés en médecine et dont les plus importants sont des alcaloïdes; mais un nombre considérable de produits artificiels sont employés comme médicaments, et possèdent les propriétés les plus variées. Il suffira de citer, parmi les plus connus, des antipyrétiques, comme l'antipyrine, le pyramidon, etc.. des hypnotiques comme le sulfonal, le trional, le véronal, etc.. des anesthésiques, comme les succédanés de la cocaïne, l'émaine, la stovaine, etc.

Dans l'étude de ces produits, on a pu rattacher l'existence de certains groupes fonctionnels à des propriétés bien déterminées et arriver ainsi à des progrès importants. Ainsi la cocaïne présente d'une part des propriétés analgésiques et d'autre part des propriétés toxiques; sa formule contient entre autres groupements un noyau hétérocyclique auquel on a été conduit à rattacher la toxicité. En effet, la stovaine découverte par M<sup>r</sup> Fournéau et dont la formule présente de réelles analogies avec celle de la cocaïne, mais ne contient pas de noyau, a des propriétés anesthésiques très marquées et n'est pas toxique.

On citera aussi l'exemple très important des composés organo-métalloïdiques, à base d'arsenic notamment, dans lesquels on a trouvé une aide très efficace dans la lutte contre les maladies causées par les spirochètes et trypanosomes, malaria, syphilis, maladie du sommeil, etc.

Les premiers qui ont été employés, tels que:

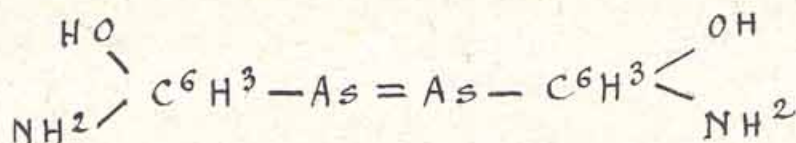


sont très actifs contre les microbes, mais sont également assez toxiques pour les animaux supérieurs auxquels on les injecte. On a découvert que cette dernière propriété était fortement atténuée pour les composés dans lesquels l'arsenic est trivalent au lieu d'être pentavalent. C'est ainsi qu'on est arrivé à des produits tels que le salvarsan, ou 606, qui dérive de



l'arséno-benzène  $C^6H^5 - As = As - C^6H^5$

par substitution d'un oxyhydrile OH et d'un amidogène  $NH^2$  dans chacun des noyaux aromatiques. C'est donc un diamino-dioxy-arséno-benzène.



## 30<sup>me</sup> Leçon

Explosifs. - On comprend sous la dénomination d'explosif, tout corps ou mélange de corps constituant un système chimique, maintenu normalement à la température ordinaire à l'état de repos chimique par des résistances passives, et susceptible de donner lieu à des réactions internes qui, lorsqu'elles ont été amorcées par une action calorifique ou mécanique locale, s'étendent à tout le système en se développant avec une grande vitesse, dégageant beaucoup de chaleur, et donnant lieu, soit par production de corps gazeux, soit par échauffement de gaz préexistants dans le mélange, à une brusque augmentation de volume.

Les explosifs sont donc des agents de transformation de l'énergie chimique directement en énergie mécanique qui peut être utilisée pour divers usages forts importants. Destruction d'obstacles, exploitation des mines et carrières, propulsion des projectiles, fonctionnement des moteurs à explosion.

D'après ce qui a été dit plus haut, la vitesse de réaction joue un rôle capital dans la définition des réactions explosives. Dans ces dernières, la vitesse de réaction non seulement augmente avec la température, comme c'est de règle générale, mais passe très brusquement à des valeurs considérables, à une certaine température qui est appelée point d'inflammation et dont la valeur dépend, dans une certaine mesure, des conditions de l'expérience.



Par exemple, pour un mélange d'hydrogène et d'oxygène ( $2H^2 + O^2$ ), la vitesse de réaction, est pratiquement nulle à la température ordinaire et augmente d'abord très lentement quand on chauffe le mélange; elle devient brusquement très grande et il y a explosion quand, on atteint une température qui a été évaluée à  $555^\circ$  par Mallard et Le Chatelier, à  $536^\circ$  par Dixon, à  $540^\circ$  par Falk.

Mais, en chauffant très lentement un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans un tube encombré de fragments de porcelaine, de façon à uniformiser constamment la température, M.M. Gautier et Hélier ont pu dépasser la température de  $800^\circ$  sans que l'explosion se produise; le point d'inflammation a donc été reporté au-delà de  $800^\circ$ . Ces conditions sont d'ailleurs tout à fait exceptionnelles, et l'on peut considérer qu'il existe, pour chaque mélange d'explosif, une température d'inflammation bien déterminée et qui correspond à l'amorçage effectif de la réaction dans toutes les conditions usuelles.

Constitution des explosifs. — Les explosifs peuvent être constitués soit: a/ par des mélanges de plusieurs corps, soit: b/ par des composés définis:

a/ Le type des mélanges est la poudre noire comprenant des corps combustibles, soufre et carbone, et un corps comburant, l'azotate de potassium. Les divers essais de substitution à l'azotate de potassium, d'autres azotates, (sodium, baryum, etc) ou de chlorate de potassium ne se sont pas développés.

Les mélanges gazeux explosifs (Hydrogène et oxygène, carbures et oxygène, hydrogène et chlore, etc) rentrent dans ce même cas, auquel il faut rattacher aussi les mélanges de charbon (ou de matières combustibles solides en général) avec l'oxygène liquide, qui ont l'avantage de pouvoir être préparés au moment de l'emploi, et qui disparaissent automatiquement s'ils ne sont pas utilisés.

b/ Certains composés définis peuvent fonctionner comme explosifs si leur décomposition correspond à la libération d'une quantité importante d'énergie qui accélère la réaction dès qu'elle est amorcée.

Cette décomposition correspond parfois simplement à la séparation des éléments dont on a pu provoquer la combinaison par une voie détournée. L'acétylène est un explosif. Si on fait passer une étincelle dans de l'acétylène comprimé à une pression supérieure à deux atmosphères, le gaz donne une violente explosion et se décompose en carbone et hydrogène. Le chlorure d'azote, l'iodure d'azote, se séparent aussi en leurs éléments sous l'influence de faibles actions mécaniques.

Mais le plus souvent, les corps explosifs contiendront des éléments combustibles (carbone et hydrogène) et de l'oxygène juxtaposés dans la molécule et l'explosion correspond à une véritable combustion interne.

Il faut alors distinguer les explosifs à combustion complète, dans lesquels la quantité d'oxygène est suffisante pour brûler



la totalité des éléments combustibles et les explosifs à combustion incomplète. (Cette distinction s'applique évidemment aussi aux mélanges).

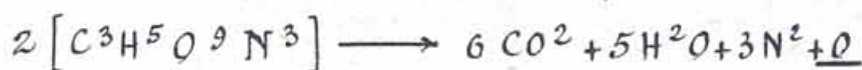
Il faut noter que l'azote (quelque fois remplacé par le chlore) est presque toujours présent dans les molécules explosives. En fait ce sont surtout des dérivés obtenus au moyen de l'acide azotique que l'on a à considérer, notamment les éthers nitriques et les dérivés nitrés.

Les éthers nitriques explosifs ont déjà été signalés. Ce sont la nitro-glycérine et les nitro-celluloses.

Les composés nitrés employés sont surtout ceux des carbures aromatiques, des phénols, des amines aromatiques.

Il faut citer aussi les composés diazoïques et le nitrate d'ammonium qui contient de l'hydrogène comme combustible.

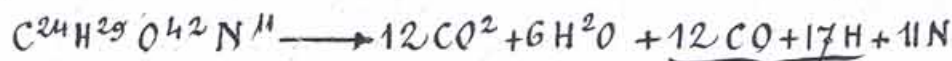
La nitro-glycérine est le type des explosifs à combustion complète. Son explosion peut être représentée par la formule.



On voit qu'après transformation complète du carbone en  $CO^2$  et de l'hydrogène en  $H^2O$ ; il reste encore un léger excès d'oxygène. L'azotate d'ammonium est aussi à combustion complète:



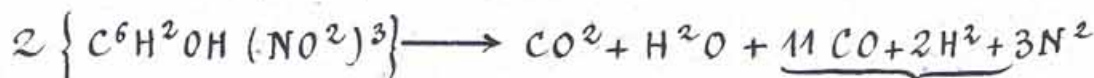
Les nitro celluloses par contre sont à combustion incomplète, même les plus chargées en  $NO^2$ . Pour la cellulose endécaurique:



on voit qu'il reste une proportion importante d'éléments combustibles.

Le même cas se produit pour la plupart des dérivés nitrés.

Pour l'acide picrique

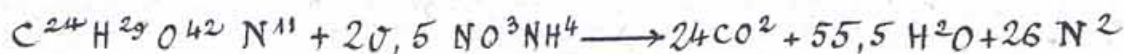


Enfin pour les composés diazoïques, tels que le nitrate de diazo-benzène.



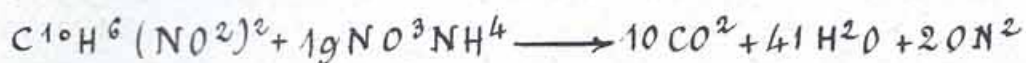
Les explosifs à combustion incomplète, quoique présentant malgré cela, des propriétés intéressantes, sont aussi employés en mélange avec des corps riches en oxygène (nitrates) ou des explosifs à excès d'oxygène.

Par exemple, on emploie des mélanges de nitro-cellulose et d'azotate d'ammonium.

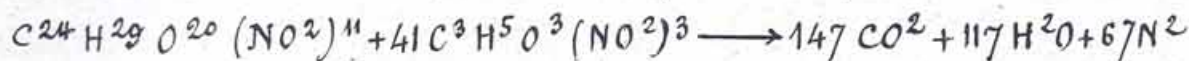




de dinitronaphtaline et d'azotate d'ammonium.



de nitro-cellulose et de nitroglycérine (dynamite gomme).

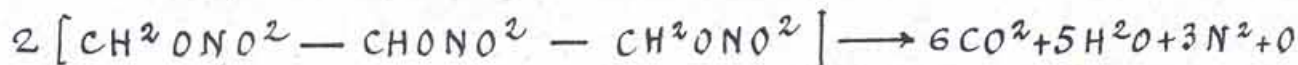


qui, ainsi que l'indiquent les équations ci-dessus, peuvent donner une combustion complète.

Etude expérimentale des explosifs. — La chaleur dégagée dans une réaction explosive présente naturellement une grande importance.

D'une manière générale, si on connaît l'équation chimique correspondant à une réaction explosive, on peut calculer la chaleur mise en jeu au moyen des données et des règles de la Thermo-chimie.

Par exemple, pour la nitroglycérine, on peut admettre l'équation de décomposition suivante:



Les chaleurs de formation sont d'après Berthelot:

pour 1 molécule de nitroglycérine	94.500 calories
— " — de $CO^2$	94.300 —
— " — de $H^2O$	69.000 —

La chaleur dégagée par l'explosion est donc

$$6 \times 94.300 + 5 \times 69.000 - 2 \times 94.500 = 721.800 \text{ cal.}$$

pour 2 molécules de nitroglycérine, pendant 454 gr. et, pour un kilogramme 1.590.000 calories.

L'expérience calorimétrique directe a donné à M. M. Sarau et Vieille 1.600.000 calories par kilogramme en produisant l'explosion dans une bombe placée dans un calorimètre. Cette technique, initialement établie en vue de l'étude des explosifs, a été généralisée, comme on sait, sous la forme connue de la bombe calorimétrique qui est maintenant l'appareil le plus couramment employé pour déterminer les chaleurs de formation, notamment celles des composés organiques.

L'explosion effectuée dans une bombe permet de déterminer en outre le volume des gaz produits qui sont recueillis et analysés après l'explosion. Enfin, on peut mesurer la pression produite par l'explosion au moyen de divers dispositifs manométriques.

Les durées d'explosion dans une bombe étant extrêmement courtes, on peut admettre que le phénomène est adiabatique.

Si  $p$  est la pression maximum développée par un poids  $\omega$



d'explosifs que nous supposons se réduire entièrement en gaz dans un volume  $v$ , et  $\theta$  la température atteinte au moment du maximum de pression,  $p$ ,  $v$  et  $\theta$  sont reliés par l'équation caractéristique du mélange gazeux. M. Sarrau a établi que pour les explosifs (température très élevée, pression très forte) on pouvait réduire cette équation à

$$p = \frac{R\theta}{v - \alpha}$$

$\alpha$  étant le covolume du mélange gazeux, augmenté s'il y a lieu, du volume du résidu solide et appelé le covolume de l'explosif.

On écrit d'ordinaire cette équation en mettant en évidence la densité de chargement  $\Delta = \frac{v_0}{v}$ , et en remplaçant  $R$  par sa valeur en fonction du volume  $v_0$  des gaz produits par un kilogr. de l'explosif, on a

$$p = \frac{v_0 v_0 \theta}{273} \times \frac{\Delta}{1 - \alpha \Delta}$$

On pose  $f = \frac{v_0 v_0 \theta}{273}$  donc  $p = f \frac{\Delta}{1 - \alpha \Delta}$

Le coefficient  $f$  est ce qu'on appelle la force de l'explosif.

« L'expérience montre que dans les limites étendues de condensation gazeuse, les produits de la décomposition ne présentent que des variations faibles et d'une nature telle que la température de l'explosion peut être considérée comme constante. Dans cette hypothèse,  $f$  est une constante et l'on vérifie en effet qu'il existe pour chaque explosif, un système de valeurs  $f$  et  $\alpha$ , telles que la formule, pour une variation étendue de  $\Delta$ , représente les pressions avec une exactitude suffisante dans la pratique. »

La force  $f$  et le covolume  $\alpha$  sont caractéristiques de l'explosif.

Quand on a déterminé  $f$  et  $\alpha$  par deux expériences, on peut calculer  $\theta$ .

Enfin, si  $Q$  représente la quantité de chaleur dégagée par l'explosion, l'explosif étant pris à la température  $\theta_0$  et les produits ramenés à cette température, le travail  $E = JQ$  correspondant représente le travail maximum que pourrait fournir l'explosif si les produits gazeux pouvaient se détendre indéfiniment sans perdre de force vive appréciable et sans qu'il y ait aucune perte de chaleur par les parois. Ce travail est ce qu'on appelle le potentiel de l'explosif.

Ainsi, des déterminations expérimentales faites dans la bombe et comportant la mesure de la pression maximum, de la quantité de chaleur dégagée et du volume des gaz produits, permettent de définir :

La force de l'explosif, son covolume, sa température

(1) Sarrau. - Théorie des explosifs. Mémoires des Poudres et Salpêtres. Année 1894. page 194.



d'explosion, son potentiel. (1)

Ces grandeurs varient notablement et d'une façon indépendante, d'un explosif à l'autre. M. Sarran donne entre autres, les chiffres suivants :

	$f$	$\alpha$	$\theta - 273$	$E$	$V_0$
Poudre noire . . . . .	3.100 Kgr	0.4	3.460°	272 tonnes mètres	279 litres
Coton poudre . . . . .	9.594	1.0	2.670	442	859
Azotate d'ammonium 4894	4894	0.9	1.051	163	976
Nitro-glycérine . . . . .	9220	0.7	3.145	680	713
Acide picrique . . . . .	9780	0.9	2.852	371	828

## Vitesse de propagation de l'explosion. — l'étude

du développement de la pression met en lumière une autre grandeur qui présente une très grande importance, c'est la vitesse avec laquelle la réaction amorcée en un point de l'explosif se propage dans toute la masse (2) on peut la déterminer directement en suivant la propagation de l'explosion d'un mélange gazeux ou d'un explosif enfermé dans un long tube ou un cordeau, et enflammé à une extrémité. On constate ainsi que la vitesse de propagation varie notablement d'un explosif à l'autre, et, pour un même explosif, avec la pression; mais un phénomène très important a été constaté dans ces études; il consiste en ceci que les explosions peuvent se propager suivant deux modes distincts, correspondant à des vitesses très différentes.

Quand on enflamme certains explosifs, la décomposition se propage avec des vitesses qui varient comme on vient de l'indiquer, mais restent de l'ordre de quelques décimètres par seconde.

Dans d'autres cas, au contraire, et notamment quand on amorce l'explosion par un choc violent, celle-ci se propage avec une vitesse énorme, qui varie suivant les cas de 1.000 à 10.000 mètres par seconde, de sorte que l'explosif se trouve pratiquement décomposé dans son propre volume, assez rapidement pour que les gaz produits n'aient pu subir aucune détente, même si on opère à l'air libre. On dit généralement que dans le premier cas il y a déflagration et que dans le second cas il y a détonation ou propagation par onde explosive.

Certains explosifs se décomposent presque toujours par déflagration. Tel est le cas de la poudre noire. D'autres au contraire détonent sous

(1) Rappelons que c'est en mesurant la pression développée en vase clos par les mélanges gazeux explosifs que M.M. M. Lard et Le Chatelier ont pu déterminer les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées, base de tous les calculs relatifs à la combustion et au chauffage.

(2) On appelle quelquefois aussi cette vitesse de propagation la célérité (Yonquet. Mécanique de explosifs - page 109) pour bien la distinguer de la vitesse de réaction, qui correspond à un phénomène différent.



la moindre influence; c'est ce qui se présente pour l'iodure d'azote, ou le fulminate de mercure.

Enfin, dans des cas très nombreux, on peut suivant la façon dont on opère, obtenir avec le même explosif soit la déflagration, soit la détonation.

Une mèche de coton poudre par exemple, enflammée à une extrémité brûlera en quelques secondes à l'air libre et cinq à six fois plus rapidement en vase clos. Si on provoque l'explosion en produisant en un point un choc très violent de préférence avec une amorce d'un explosif très sensible, tel que le fulminate de mercure, la durée deviendra cent mille fois plus courte.

On conçoit l'importance que présentent ces résultats pour l'emploi des explosifs; pour obtenir des effets de destruction, on devra utiliser des explosifs brisants, et des moyens d'amorçage provoquant à coup sûr la formation de l'onde explosive; pour obtenir des effets de propulsion on devra rechercher des explosifs progressifs et opérer de façon à obtenir seulement la déflagration.

Il faut bien noter en effet que dans un explosif, la déflagration peut dans certaines conditions se transformer spontanément en détonation; si on allume, par exemple, un mélange d'oxygène et d'hydrogène enfermé dans un très long tube, la combustion se propage d'abord normalement à l'intérieur de ce tube, puis sous l'influence sans doute des variations de pression et d'agitation dues à la combustion, l'onde explosive s'amorce en un point, et le tube vole en éclats sur tout le reste de sa longueur.

La détonation est aussi grandement facilitée dans beaucoup de mélanges gazeux explosifs par une augmentation de pression. C'est ce qu'on observe en particulier dans les moteurs à essence, dans lesquels on ne peut augmenter au delà d'une certaine valeur la compression avant allumage dont on connaît les effets utiles au point de vue du rendement. (1)

Voici quelques chiffres donnés à titre d'exemple.

La vitesse de déflagration est de 20 mètres par seconde pour le mélange  $2H^2 + O^2$ .

Dans le mélange de méthane et d'air, (grisou) elle est de 0<sup>m</sup>60 par seconde pour le mélange à combustion complète; elle tombe à 0<sup>m</sup>30 pour le mélange à 10% de grisou.

La vitesse de l'onde explosive a été évaluée par M. M. Berthelot et Vieille, à 2810 mètres par seconde pour le mélange  $2H^2 + O^2$ , à 2287<sup>m</sup> par seconde pour le mélange de méthane et d'oxygène. Sur les explosifs

(1) On a pu éviter dans une certaine mesure cet inconvénient, et augmenter notablement la compression dans des moteurs en mélangeant à l'essence diverses substances que l'on a appelé des anti-détonants. Le plus actif est le plomb tétraéthyle,  $Pb(C^2H^5)^4$ , liquide volatil qui dans la proportion de  $\frac{1}{1000}$  permet d'augmenter la compression de 30 à 40 pour cent. Malheureusement les vapeurs de plomb tétraéthyle sont extrêmement toxiques, ce qui interdit absolument son emploi en pratique.

M. Dumanoid a montré qu'une disposition judicieuse de la surface du piston qui est en contact avec les gaz permettait d'obtenir les mêmes résultats qu'avec un antidétonant.



solides on observe des vitesses encore beaucoup plus grandes pour la vitesse de l'onde explosive.

Voici quelques chiffres obtenus par M. Dantriche.

Coton poudre granulé	4.470	mètres	par	seconde
Nitromannite	7000 à 7700	"	"	"
Acide picrique	6500 à 7000	"	"	"

Il est très important de noter que, dans beaucoup de cas, les énergies mises en jeu soit par la déflagration, soit par la détonation d'un même explosif, ne présentent pas de différences notables; parfois même l'équation de la réaction ne change pas. Il n'y a qu'une différence de vitesse, mais elle suffit à produire des effets considérables.

Principaux explosifs.. On est conduit par les considérations qui précèdent à classer les explosifs en plusieurs groupes.

a/ Ceux qui sont particulièrement aptes à détoner, ne seront manipulés qu'en très petites masses et réservés pour produire l'amorçage des détonations; tel est le cas du fulminate de mercure, employé surtout en France et de l'azotate de plomb, employé surtout en Allemagne, les explosifs trop sensibles étant éliminés, comme dangereux (chlorure d'azote, iodure d'azote).

b/ Les corps susceptibles de détoner avec une force considérable mais seulement sous l'influence d'un amorçage déterminé seront employés comme explosifs bridants; encore cherchera-t-on à leur donner une forme qui diminue le danger de la manipulation. C'est ainsi que la nitroglycérine, trop sensible à l'état liquide, devient très maniable quand elle est absorbée par une matière poreuse telle que la silice fossile ou Kieselguhr et prend alors la forme de dynamite (1)

L'acide picrique, à l'état fondu, ne détone que par un amorçage beaucoup plus énergique que lorsqu'il est à l'état pulvéulent. Aussi charge-t-on les obus explosifs à la mélinite fondue, et pour ne pas avoir à augmenter trop la masse de l'amorce au fulminate, intercale-t-on une gaine relai remplie de mélinite pulvéulente.

c/ Enfin les corps plus spécialement aptes à déflagrer seront surtout employés pour la propulsion dans les armes ou pour certains travaux de déblaiement dans lesquels on veut éviter une trop grande brisance (coups de mine). La poudre noire a été longtemps réservée à ces usages et pour ralentir sa combustion on lui donnait la forme de grains comprimés volumineux. Le coton poudre qui peut être amené à l'état colloïdal sous des formes et des volumes quelconques par dissolution partielle et évaporation du solvant, a permis, depuis les travaux de M. Vieille de régler bien plus exactement et dans des limites beaucoup plus étendues la durée de la combustion, et de la proportionner exactement dans chaque cas particulier, à l'effet cherché. C'est en effet l'étude

(1) La sensibilité et la vitesse de l'onde explosive ne sont nullement modifiées dans le même sens. Ainsi la vitesse de l'onde est de 1000 mètres par seconde pour la nitroglycérine liquide et de 4.500 à 5000 m pour les dynamites.

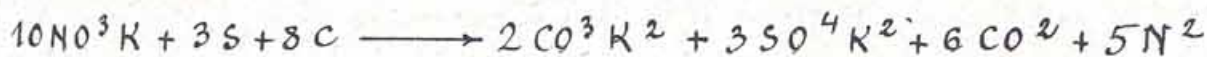


systématique de la durée de combustion des explosifs, effectuée dans la bombe munie du manomètre enregistreur, qui a conduit M. Vieille à la découverte mémorable des poudres sans fumée ou poudres colloïdales qui ont considérablement accru l'efficacité des armes à feu.

**Poudre noire.** - La poudre noire, mélange de charbon, de soufre et d'azotate de potassium, est encore employée en quantités importantes, à cause de son bas prix de revient, pour les mines, les armes de chasse et pour les artifices.

Les proportions de ces différents corps ont varié assez sensiblement et différent suivant les emplois. On cherche à obtenir une combustion complète; ce résultat est obtenu facilement pour le charbon, mais beaucoup plus difficilement pour le soufre. Il se forme principalement, en dehors de l'azote et de l'anhydride carbonique, du carbonate de potassium, du sulfate de potassium et aussi du sulfure de potassium.

Pour une poudre contenant 84% de salpêtre, 8% de S, M. Sarrau indique l'équation de combustion suivante



Mais on emploie généralement une dose notablement plus forte de soufre (jusqu'à 15 et même 20% dans certaines poudres de mine) et de charbon (15 à 18%) et il se forme du sulfure suivant une équation telle que



L'inflammabilité et la vitesse de combustion varient surtout avec la grosseur des grains qui forment le mélange et que l'on fait varier par des conditions de fabrication. On a aussi employé de très gros grains obtenus par agglomération sans parvenir à obtenir une combustion absolument régulière.

La fabrication consiste surtout à obtenir le broyage, le mélange et la formation des grains.

Le broyage et la trituration sont faits d'abord sur des mélanges binaires, salpêtre et charbon, salpêtre et soufre, beaucoup moins dangereux à manipuler, puis sur le mélange ternaire; on opère sur des matières humides avec des meules suspendues de façon à laisser toujours un intervalle entre elles et le plan de broyage.

On obtient ainsi une sorte de galette qui est concassée (avec des marteaux en cuivre) puis grénée à travers des tamis de dimensions déterminées.

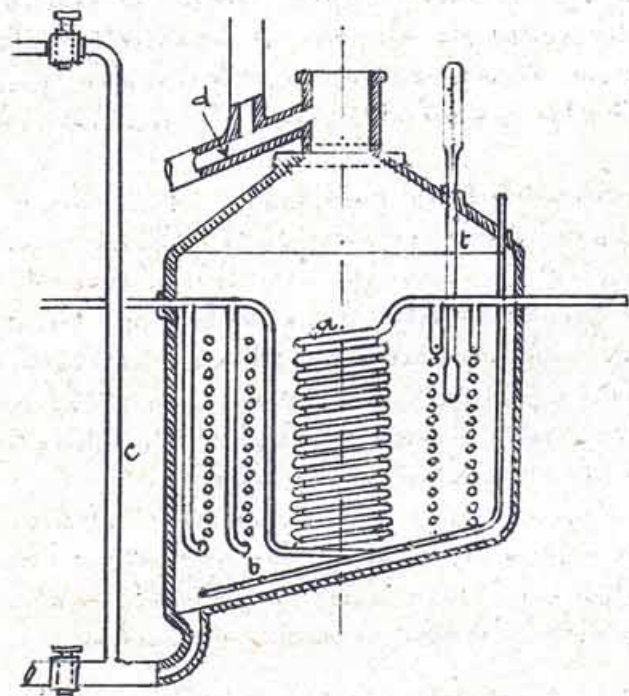
Les grains sont ensuite soumis à une rotation prolongée dans des tonnes en bois ce qui produit le lissage et le durcissement de la surface. Ils passent enfin au séchage.

**Nitroglycérine et dynamite.** - La glycérine, obtenue par saponification des corps gras, et purifiée par distillation est transformée en éther trinitrique par action de l'acide nitrique concentré



additionné d'acide sulfurique.

On verse lentement la glycérine dans l'acide en refroidissant de façon à maintenir la température aux environs de 10 à 15° et en agitant par un courant d'air. Quand on arrête l'agitation, la nitroglycérine se rassemble à la surface; on la fait écouler dans une cure pleine d'eau et on la lave soigneusement, en faisant intervenir à la fin un peu de carbonate de potassium, pour éliminer toute trace d'acide.



Fabrication de la nitroglycérine  
(appareil Nathan)

- a. Serpentin
- b. Agitateur à l'air comprimé
- c. Tuyauterie d'arrivée d'acide
- d. -de Dévacuation de la nitroglycérine
- t. Thermomètre

et diminue ainsi les chances d'inflammation du mélange d'air et de grisou par le tic.

Le coton poudre est aussi employé comme absorbant; il forme avec la nitro-glycérine liquide (8 à 10% de coton poudre, 90 à 92% de nitro-glycérine) une sorte de gelée, qu'on appelle la dynamite gomme, et qui constitue un explosif extrêmement puissant et facile à manier. Elle est cependant, comme la dynamite ordinaire, sensible à la gelée et peut, après un refroidissement trop accentué, laisser suinter de la nitro-glycérine liquide et devenir, par suite dangereuse.

Nitro-cellulose et coton-poudre.. La cellulose

La nitro-glycérine liquide doit être manipulée avec de grandes précautions. On ne l'utilise plus sous cet état et l'on la fait absorber par des matières solides poreuses, ce qui constitue les dynamites. Le meilleur absorbant est la silice fossile ou Kieselgühve, terre d'infusoires, extrêmement légère qui peut donner des dynamites à 75% de nitroglycérine. On emploie aussi de la cendre, de la brique pilée, etc.

A côté de ces absorbants inertes, on emploie aussi des absorbants actifs, c'est à dire des corps explosifs qui interviennent eux mêmes dans la détonation, mais font disparaître néanmoins la sensibilité au choc de la nitro-glycérine.

L'un de ces absorbants est le nitrate d'ammonium, qui est employé pour préparer les explosifs destinés aux mines grisoutenses, parce qu'il abaisse la température de l'explosion



employée pour la fabrication de ses éthers nitriques peut être de provenances diverses; pour les explosifs, on emploie principalement la fibre de coton qui est formée presque exclusivement de cellulose pure, lorsqu'elle a été débarrassée des matières étrangères par un traitement mécanique (battage, cardage, peignage,) et par un traitement chimique, lavage à la soude et à l'hypochlorite de sodium, pour produire le dégraissage, et rendre le coton hydrophile.

La nitration du coton est obtenue par trempage dans des mélanges sulfo-nitriques, dans des appareils de différents types (pots de trempage,essoreuses, appareils à déplacement) disposés de façon à permettre le contact plus ou moins prolongé, à une température déterminée puis l'élimination des acides, et le lavage du produit avec le moins de manutentions possibles.

La fibre de coton garde une constitution complexe qui fait que la nitration ne donne pas un composé chimiquement défini, mais bien un ensemble de parties nitrées plus ou moins profondément et pouvant retenir plus ou moins énergiquement, malgré les lavages, des traces d'acide qui sont une cause de destruction lente ultérieure. Pour cette raison, la fabrication du coton-poudre garde un caractère empirique, les conditions de nitration devant, dans chaque cas particulier être choisies pour obtenir le meilleur résultat possible.

Le résultat de la nitration est défini par la quantité d'azote que contient le coton-poudre, exprimée généralement en nombre de centimètres cubes de bioxyde d'azote dégagé par un gramme coton-poudre quand on le traite par l'acide sulfurique concentré, en présence de mercure.

La cellulose dodécanitrique  $C_{24}O_{20}H_{28}(NO^2)^{12}$  contenant 14% d'azote donnerait ainsi 225 cent. cubes de NO.

La cellulose décánitrique (12,75 % N) donnerait 203 cent. cubes, et la cellulose heptánitrique (10,58 % N) 162 cent. cubes.

Pour la fabrication des explosifs, on retient deux catégories de cotons-nitrés. La première, dite CP<sub>1</sub>, comprend des produits contenant plus de 12,6% d'azote insolubles dans le mélange de 2 p. d'éther et 1 p. d'alcool, (mais solubles dans l'éther acétique et l'acétone).

La deuxième catégorie, dite CP<sub>2</sub>, comprend des produits contenant de 11,9 à 12,6% d'azote, solubles dans le mélange d'éther et d'alcool. Cette différence de solubilité après nitration dans les conditions les plus usuelles, n'est naturellement pas très nettement tranchée.

Le coton-poudre, après des lavages minutieux, avec des solutions légèrement acides puis légèrement alcalines, est soumis à une agitation prolongée au sein de l'eau, au moyen de machines à pulper, de façon à le purifier aussi complètement que possible. Dans cette opération, il acquiert une stabilité que l'on vérifie en déterminant le temps pendant lequel on peut maintenir à 70° environ, avant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Au sortir de la nitration, et après lavage, cette apparition est presque instantanée; après pulpage prolongé, elle ne se manifeste qu'au bout d'une vingtaine de minutes. On peut admettre



alors qu'à froid, le coton-poudre se conservera très longtemps sans altération. On le maintient cependant à l'état humide (30 % d'eau) car à l'état sec il est dangereux à manipuler.

**Poudres B.** - Les poudres sans fumée établies par M. Vieille en 1885 sont formées par du coton-poudre amené par dissolution à l'état colloïdal permettant de lui donner une forme et des dimensions quelconques, grâce à quoi on peut régulariser complètement la combustion et en régler la vitesse, et obtenir par suite, dans les armes, un développement de la pression absolument progressif et de durée déterminée.

Elles sont formées par un mélange de  $CP_1$  et de  $CP_2$  dans des proportions qui varient avec la vivacité à obtenir. Le coton humide est d'abord imprégné d'alcool (pour éliminer l'eau en évitant le séchage) puis longuement malaxé dans un mélange d'alcool et d'éther (dit éther à 56° parce qu'il marque 56° à l'alcoomètre Baumé) le  $CP_2$  se dissout et forme une pâte avec le  $CP_1$  qui reste en suspension. Cette pâte est comprimée et transformée, par passage à travers une filière, en lanières ou en tubes d'épaisseur bien déterminée d'où l'on élimine graduellement le dissolvant par essorage, évaporation, diffusion dans l'eau et finalement séchage. Ces opérations sont conduites de façon à conserver aux fragments de poudre une forme et surtout une épaisseur bien régulière, car c'est de là que dépendent la vitesse et la régularité de la combustion, et à éviter tout commencement de décomposition de la nitro-cellulose.

On laisse une quantité de dissolvant très faible dans la poudre, faute de quoi celle-ci tend à s'altérer lentement, surtout si la température s'élève un peu. L'altération consiste en une décomposition de la nitro-cellulose avec production de vapeurs acides; ces vapeurs ont la propriété d'augmenter la vitesse de décomposition qui tend, par suite à s'accélérer.

Pour éviter cette détérioration, on a d'abord incorporé dans le dissolvant un peu d'alcool amylique qui s'évapore beaucoup plus lentement que l'alcool ordinaire. Actuellement, on y introduit un peu de diphénylamine qui reste mélangée à la poudre et constitue un stabilisant très puissant en fixant les vapeurs acides sous forme d'une combinaison stable à mesure qu'elles se produisent. Les poudres B sont d'ailleurs soumises à des épreuves de stabilité, qui consistent à déterminer le temps pendant lequel il faut les chauffer à une température de 110° pour obtenir le dégagement de vapeurs acides; on opère ainsi tant après la fabrication qu'à intervalles réguliers quand les poudres doivent être longtemps conservées.

**Cordites et Balistites.** - Les poudres B, les premières en date, sont toujours utilisées en France; dans d'autres pays, on a établi des succédanés dans lesquels on introduit généralement de la nitro-glycérine.

Dans les balistites, la nitro-glycérine sert de dissolvant ou plutôt



de gélant au coton-poudre; elle peut être incorporée sous l'eau, dans qu'il y ait lieu de sécher le coton et par conséquent dans des conditions peu dangereuses. La pâte ainsi obtenue est traitée comme on l'a indiqué pour les poudres B.

Dans les cordites on emploie à la fois de la nitro-glycérine et un autre dissolvant qui doit ensuite être évaporé (acétone ou éther acétique).

La présence d'un dissolvant non volatil, tel que la nitro-glycérine, diminue la tendance des poudres colloïdales à varier avec le temps; mais la température d'explosion est beaucoup plus élevée et il en résulte une détérioration rapide de l'intérieur des armes. On réagit contre cet inconvénient par des mélanges triples dans lesquels on introduit outre le coton-poudre et la nitro-glycérine, des explosifs nitrés à basse température d'explosion.

Acide picrique.— L'acide picrique, ou trinitro-phénol est très employé, en France, comme explosif sous le nom de mélinite.

L'acide picrique doit être complètement purifié des acides et sels minéraux et surtout de certains picrates métalliques (fer et plomb) qui détonent très facilement et ont causé de nombreux accidents. On peut parfois en reconnaître la présence directement parce qu'ils sont beaucoup plus colorés que l'acide picrique. L'acide picrique pur est au contraire peu dangereux à manier, il fond à  $122^{\circ}$  et peut être coulé dans les obus dont les parois doivent être protégées par une couche d'étain ou un vernis isolant pour empêcher le contact avec le fer, et la formation de picrate de fer. On peut ensuite percer suivant l'axe de la masse de mélinite une cavité cylindrique qui fait disparaître la retassure produite par le retrait de la matière solidifiée, et dans laquelle on place la gaine relai contenant la mélinite pulvérulente qui doit faciliter l'explosion.

Explosifs nitrés divers.— Comme succédanés de la mélinite, on emploie de nombreux dérivés nitrés, seuls ou en mélange. On en citera quelques uns:

La tolite ou trinitro-toluène qui a l'avantage de pouvoir se fabriquer par nitration directe du toluène; on opère généralement en préparant d'abord le mononitro, puis le dinitro, enfin le trinitro dans des bains séparés, de plus en plus concentrés, ce qui permet une utilisation méthodique des mélanges nitrants. Pour obtenir le trinitro, il faut ajouter de l'oléum à l'acide nitrique et élever la température jusque vers  $120^{\circ}$ .

Le trinitro-toluène fond à  $80^{\circ}$  et peut être coulé dans les obus; la formation de sels métalliques paraît moins redoutable qu'avec l'acide picrique.

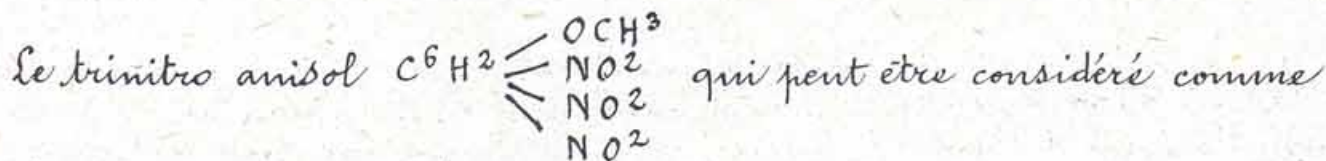
Le trinitroxylyène peut être préparé de la même façon ainsi que le trinitro et même le tétranitronaphtalène.

Citons encore:



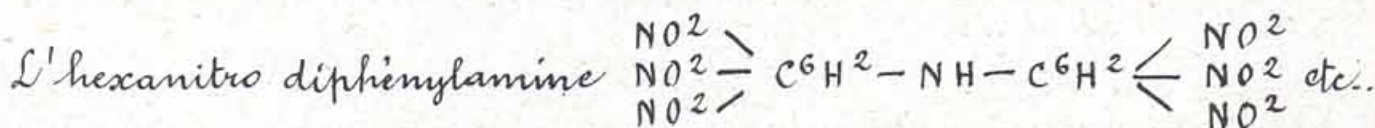


(le dérivé méta est le seul qui puisse être trinitré)



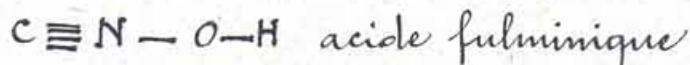
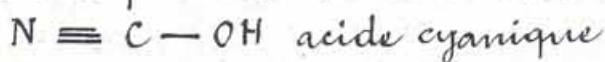
un éther méthylique de l'acide picrique.

Le tétryl ou tétra nitro méthylaniline



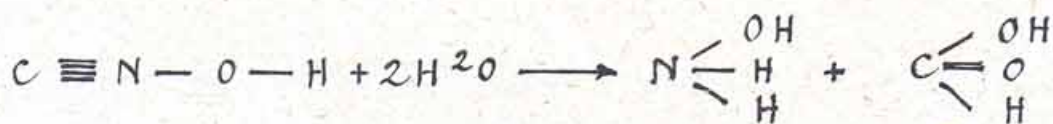
Fulminate de mercure. Le fulminate de mercure, qui a été obtenu par hasard, dès 1800, en faisant agir l'acide azotique sur l'alcool en présence de mercure est un sel de l'acide fulminique, isomère de l'acide cyanique.

On admet les formules de constitution suivantes :



L'azote trivalent dans l'acide cyanique et l'acide isocyanique, serait donc pentavalent dans l'acide fulminique.

On considère que la liaison directe de l'oxydyle de l'azote est indiquée par la réaction d'hydrolyse de l'acide fulminique qui forme de l'hydroxylamine.



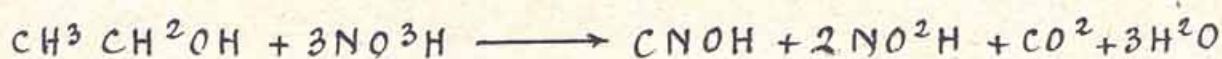
Cette réaction se produit sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Le fulminate de mercure, principal explosif d'amorçage, à cause de la facilité avec laquelle il détone sous le moindre choc quand il est sec, se prépare encore aujourd'hui par le procédé qui l'a fait découvrir. On dissout du mercure dans l'acide azotique, et on ajoute de l'alcool à cette solution acide ; le



fulminate de mercure se précipite sous forme d'une poudre blanche; le rendement paraît augmenter beaucoup par l'addition d'une petite quantité de sel de cuivre dans le liquide. Il se dégage de l'anhydride carbonique, des vapeurs nitreuses et, à certains moments des vapeurs blanches inflammables.

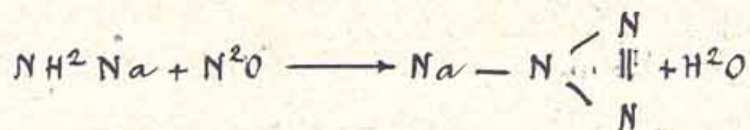
La réaction, probablement très complexe a été parfois résumée dans l'équation



Le fulminate de mercure est séché par l'intermédiaire de l'alcool très concentré et en élevant peu la température. Les manipulations doivent se faire sur des quantités très réduites.

Azoture de plomb. Le fulminate de mercure est parfois remplacé, comme explosif d'amorçage, par l'azoture ou plutôt l'azothhydrate de plomb.

L'amidure de sodium  $\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{Na} \\ \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$  qui se prépare facilement par action du gaz ammoniac sur le sodium réagit sur l'oxyde d'azote pour donner de l'azothhydrate de sodium.



Les azothhydrates métalliques, qui sont tous des explosifs très sensibles, se préparent par double décomposition

