

brication du *chromate de benzine diazotée*, consistant à mélanger 1 équivalent de chlorhydrate d'aniline avec 2 équivalents d'acide chlorhydrique, à traiter la liqueur à froid par 1 équivalent d'azotite de chaux en solution concentrée, et à précipiter le chromate par un mélange de 1 équivalent de chromate acide de potasse avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique.

CHAPITRE V.

FULMINATES.

§ I.

FULMINATE DE MERCURE.

Le *fulminate de mercure* ou *mercure fulminant* a été découvert par Howard en 1799; ses propriétés éminemment explosives ont tout d'abord empêché de le soumettre à des expériences suivies. La composition exacte des fulminates a été, pour la première fois, établie par les travaux célèbres de Liebig et de Gay-Lussac; Berzélius et Wöhler se sont également occupés du fulminate de mercure. Enfin, Kékulé a récemment fait connaître, avec une approximation suffisante, la constitution chimique des fulminates.

I. FABRICATION.

Les matières premières nécessaires pour la préparation du fulminate de mercure sont : le mercure, l'acide nitrique et l'alcool. Le degré de concentration de ces deux derniers liquides varie peu suivant les procédés.

Howard faisait réagir, sur 1 partie de mercure, 5 parties d'acide nitrique (densité 1,3) et 10 d'alcool (densité 0,83). Ces proportions sont aujourd'hui sensiblement modifiées.

a) Procédé de Chandelon.

D'après Chandelon, on verse 1 partie de mercure dans un grand vase, et on le dissout dans 10 parties d'acide nitrique (densité 1,4)

en chauffant doucement; puis on verse la liqueur, portée à la température de 55° environ, dans un ballon qui contient 8,3 parties d'alcool (densité 0,83): le volume du vase doit être au moins 6 fois égal à celui de la dissolution qu'il renferme. Au bout de 1/4 d'heure environ, la réaction commence et se manifeste par un faible dégagement de bulles gazeuses; bientôt la liqueur entre en ébullition, et le vase se remplit d'écumes, d'abord blanches, puis jaunes. Il se produit, en même temps, d'épaisses vapeurs blanchâtres qui contiennent de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote, de l'éther nitrique et de l'éther acétique avec du mercure; ces vapeurs étant facilement inflammables et attaquant les organes de la respiration, il est essentiel d'opérer loin de tout corps enflammé et sous une hotte donnant un fort tirage. Le fulminate de mercure se précipite à proportion en petites aiguilles d'une teinte légèrement grisâtre. La réaction terminée, on verse le contenu du vase sur un filtre double, et on lave le produit jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus trace d'acidité: ces eaux doivent être soigneusement balayées, parce qu'elles renferment des particules de fulminate qui peuvent, en séchant, donner lieu à des accidents. Les cristaux sont alors détachés du filtre avec précaution, étendus par petites portions sur une plaque de terre non émaillée ou sur une brique, et séchés à une température modérée, à l'abri des rayons du soleil, soit en plein air pendant l'été, soit avec de l'eau chauffée par la vapeur à 50°.

Le rendement moyen obtenu par ce procédé est de 125 de fulminate de mercure pour 100 de mercure employé; le rendement théorique est de 142 p. 100.

D'après des expériences anglaises, le procédé Chandelon donne, avec un rendement satisfaisant, des produits de bonne qualité. Si l'on modifiait les quantités de matières premières mises en présence, le fulminate formé pourrait diminuer dans de notables proportions: ainsi, un mélange de 1 partie de mercure pour 8 d'acide nitrique (densité 1,37) et 6,5 d'alcool (densité 0,896) ne donne plus de rendement appréciable. Il faut, en outre, régler la concentration de l'acide d'après le degré de l'alcool, de manière à avoir toujours la même quantité d'eau dans la liqueur.

b) Procédé de Liebig.

Ce procédé consiste à traiter à froid 3 parties de mercure par 36

d'acide nitrique (densité 1,34), dans un vase dont la capacité soit au moins égale à 18 fois le volume de la liqueur; on ajoute à la dissolution, qui contient de l'acide nitreux, 17 parties d'alcool (de 80 à 85 p. 100), et l'on agite. La réaction commence au bout de quelques minutes; il se sépare un liquide très-réfringent, que l'on mélange par l'agitation au reste de la masse. La liqueur noircit par suite de la séparation d'une certaine quantité de mercure libre, et alors commence une réaction tumultueuse, que l'on modère par l'addition de 17 autres parties d'alcool. Le mercure mis en liberté disparaît, et il se forme des cristaux de fulminate de mercure qui se déposent au fond du vase; il ne doit plus rester trace de mercure libre.

Le rendement obtenu varie de 118 à 128 p. 100.

C'est par un procédé analogue que le fulminate de mercure est fabriqué en France. Chevalier a proposé une modification adoptée dans plusieurs établissements, et d'après laquelle les vapeurs sont conduites à travers une série d'allonges, où elles se condensent en partie, jusque dans une cheminée. Le mode d'opérer le plus généralement usité est le suivant: on traite 3 parties de mercure (0^r,300) par 30 parties d'acide nitrique à 40° B., et l'on verse la dissolution ainsi formée dans un ballon renfermant 19 parties d'alcool à 90 p. 100; vers la fin de l'opération, on fait deux corrections successives avec 2,38 et 1,58 parties d'alcool; puis le fulminate est lavé pendant plus de 24 heures et séché sur du papier buvard.

D'après des expériences récemment exécutées en France, l'addition d'alcool froid en quantité trop considérable vers la fin de l'opération paraît avoir pour résultat de donner naissance, par voie de réduction, à une poudre blanche très-légère, facile à séparer par une simple lévigation, qui semble être un sous-azotate de mercure non explosif et dont la présence ne peut que nuire à la qualité du produit final. C'est ainsi que la détonation du coton-poudre comprimé n'est pas toujours certaine avec des capsules contenant 1^r,2 à 1^r,4 de ce fulminate impur, tandis qu'on l'obtient sûrement avec des capsules renfermant 0^r,8 de fulminate pur en cristaux bien tassés.

Stahlschmidt affirme qu'on peut encore obtenir le fulminate de mercure en substituant l'esprit-de-bois (Lignon) à l'alcool: le même effet ne se produit pas lorsqu'on chauffe de l'alcool méthylique pur avec un mélange de nitrate de mercure et d'acide nitrique.

Le fulminate sec est enveloppé dans du papier par petites portions (8^r au plus), et emballé soit dans des caisses en bois, soit dans des boîtes en gutta-percha, soit dans de grands vases en verre fermés par des bouchons de liège. Il doit être, autant que possible, conservé sous l'eau.

II. PROPRIÉTÉS.

a) Propriétés physiques.

Les cristaux gris de fulminate, vus au microscope, ont l'aspect d'octaèdres, fréquemment réunis sous forme d'aiguilles. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, et il faut 130 parties d'eau bouillante pour en dissoudre 1 partie; la liqueur laisse alors déposer des cristaux jaunâtres d'apparence soyeuse. Ceux-ci ont une saveur douce et métallique. Ils sont très-vénéneux, comme tous les composés mercuriels.

b) Propriétés chimiques

Liebig et Gay-Lussac, dont les analyses ont établi la composition chimique du mercure fulminant, considéraient ce corps comme du fulminate de bioxyde de mercure et lui donnaient la formule $2\text{HgO} \cdot \text{C}^{\text{Az}}\text{O}^2$. Cette hypothèse a été depuis abandonnée. Berzélius regarde cette substance comme le sel d'un acide double contenant du mercure. Gerhardt a, le premier, émis l'avis que sa formule devait renfermer un groupe nitrique. Enfin Kékulé, s'appuyant sur les réactions que produit le fulminate de mercure en présence du chlore, du brome et de l'hydrogène sulfuré, a démontré que sa formule rationnelle doit s'écrire $\text{C}^2(\text{AzO}^{\text{Az}})(\text{C}^{\text{Az}}\text{Hg})^2$.

c) Propriétés mécaniques.

La propriété capitale du fulminate de mercure consiste dans la facilité extraordinaire avec laquelle il fait explosion. Un choc modéré, le frottement entre deux corps durs suffisent pour en provoquer la détonation avec production d'une flamme rougeâtre; l'explosion est d'ailleurs très-violente, par suite de la décomposition presque instantanée en azote, oxyde de carbone et vapeur de mercure (p. 500 et 502).

Si l'on chauffe le fulminate de mercure, il détone à 187°; d'après

Leygue et Champion, la température d'explosion serait de 200°; d'après d'autres auteurs, elle s'abaisserait à 149°. Si on l'enflamme à l'air libre par le contact d'un corps en ignition, il détone avec un bruit modéré. L'étincelle d'induction produit également la détonation.

La facilité avec laquelle on peut provoquer la décomposition du fulminate varie avec les conditions de l'expérience: la matière sèche détone toujours par le choc de fer sur fer, moins facilement par le choc de marbre sur marbre, très-rarement par le choc de fer sur plomb, et jamais par le choc de bois sur bois. L'explosion se produit d'autant plus facilement que les cristaux sont plus gros et plus purs (p. 745). Elle peut être affaiblie ou même totalement supprimée par l'humectation de la matière: lorsque celle-ci contient de 5 à 30 p. 100 d'eau, les parties directement touchées détonent seules sous l'action d'un choc violent, sans que la décomposition se transmette aux parties voisines.

Dans le vide, le fulminate de mercure se comporte comme le coton-poudre (p. 645). Heeren a constaté qu'un fil rougi par le passage d'un courant électrique ne fait détoner que les particules directement adhérentes, sans production de lumière, tandis que les particules voisines non décomposées sont projetées. C'est d'après cette observation que Ph. Neumann recommande d'effectuer dans le vide l'opération dangereuse du grenage et du mélange du fulminate de mercure; mais il ne paraît pas qu'il ait réussi à construire un appareil satisfaisant à cette condition.

Roux et Sarrau ont montré (p. 495) que le fulminate de mercure n'est susceptible que de l'explosion de premier ordre ou détonation; la chaleur de combustion correspondante (p. 479) a été trouvée de 752^{cal}, et la force relative (p. 495) de 9,28.

III. USAGES.

La principale application du fulminate de mercure, qui a pour objet la fabrication des capsules, résulte de son extrême sensibilité au choc. Il eût été peu prudent de chercher à l'utiliser soit pour le tir dans les bouches à feu, soit pour les sautages de mines, à cause de son action excessivement brisante et du danger qu'aurait présenté le maniement de grandes quantités de cette matière; la décomposi-

tion en est si brusque que, si on la tire dans un canon, les parois sont brisées sans que le projectile ait subi aucun déplacement. Le fulminate ne peut être employé que dans les pistolets de chambre, en très-petites charges introduites dans la capsule en même temps que la balle.

Abel a comparé l'action brisante du fulminate avec la force de projection de la poudre ordinaire. Une bombe chargée de 6^{gr},5 de fulminate de mercure a été presque entièrement pulvérisée, tandis qu'une bombe semblable, chargée de 49^{gr},7 de poudre ordinaire, était rompue en plusieurs gros morceaux qui se trouvaient projetés au loin; dans le premier cas, les parcelles métalliques étaient restées dans les environs du centre de l'explosion, de sorte que la plus grande partie de la force avait été employée à détruire la cohésion de la masse de fer. — De son côté, Uchatius a soumis le fulminate aux mêmes épreuves que le coton-poudre (p. 650) et d'autres substances explosives: il a trouvé, par l'emploi de petites charges, des pressions intérieures extrêmement élevées.

Aussi le fulminate de mercure est-il exclusivement utilisé pour la préparation des amorces. On le mélange le plus souvent avec d'autres substances inflammables, telles que la poudre ordinaire, le salpêtre, le soufre, le chlorate de potasse, etc., destinées à ralentir la décomposition de la matière fulminante, à rendre son action plus progressive et à augmenter le volume des produits gazeux: on obtient ainsi un jet de flamme allongé, qui pénètre plus profondément dans les interstices de la charge et qui en produit plus sûrement et plus complètement l'inflammation. Il est d'ailleurs essentiel de mélanger intimement le fulminate avec la matière qu'on lui ajoute, ou tout au moins de mettre les deux substances directement en contact dans un espace clos, puisque du fulminate, placé sur de la poudre à l'air libre, détone en projetant celle-ci sans l'enflammer.

§ II.

FULMINE D'ARGENT ET OR FULMINANT.

Au fulminate de mercure se rattachent le *fulminate d'argent* et l'*or fulminant*, soit par leur composition chimique, soit en raison de leur

extraordinaire sensibilité. Ces substances n'ayant d'ailleurs qu'une importance pratique secondaire, il nous suffira de donner une description succincte de leur fabrication, de leurs propriétés et de leurs usages.

I. FABRICATION.

Le fulminate d'argent est généralement connu sous le nom d'*argent fulminant de Brugnatelli* ou de *Howard*.

Pour le préparer, on ajoute, d'après Gay-Lussac et Liebig, une dissolution de 1 partie d'argent dans 20 d'acide nitrique (densité 1,36 à 1,38) à 27 parties d'alcool (de 85 à 90 p. 100); on fait chauffer jusqu'à l'ébullition, on verse de nouveau 27 parties d'alcool et on laisse refroidir. On peut encore obtenir le fulminate d'argent, soit en introduisant dans une dissolution alcoolique de nitrate d'argent de l'acide nitreux préparé en faisant réagir de l'acide nitrique sur la poudre d'amidon, soit en faisant bouillir du fulminate de mercure avec de l'eau, une lame d'argent et une lame de platine. Les cristaux qui se séparent sont portés sur un filtre et lavés jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de réaction acide. Le filtre encore mouillé est déchiré en bandes et placé sur du papier à filtre dans un endroit tiède, pour être séché. — Le fulminate sec est conservé par petites portions dans des boîtes en carton. La sensibilité de ce produit, supérieure à celle du fulminate de mercure, commande les précautions les plus minutieuses, surtout pour les opérations du filtrage et du séchage. On se sert, pour l'agitation, de baguettes en bois, au lieu de baguettes de verre; la matière sèche est reprise au moyen de feuilles de carton, et, si l'on doit la pulvériser, il faut le faire avec les doigts ou avec des bouchons de liège dans des mortiers de porcelaine, en opérant toujours sur de petites quantités.

Il existe un autre composé connu sous le nom d'*argent fulminant de Berthollet*, qu'on prépare en faisant digérer pendant 24^h de l'oxyde d'argent fraîchement précipité avec un excès d'une dissolution concentrée d'ammoniaque. La poudre noire qui se produit est séchée avec précaution sur du papier gris.

La préparation de l'or fulminant est analogue à celle du fulminate d'argent.

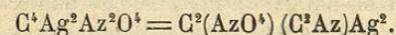
II. PROPRIÉTÉS.

Le fulminate d'argent, très-vénéneux, se présente sous forme d'aiguilles blanches, opaques, d'apparence soyeuse, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante (36 parties d'eau pour 1 de fulminate). Le simple choc de deux corps durs suffit pour le faire détoner, même sous l'eau. Il est moins sensible que l'aniline fulminante (p. 741) à une élévation de température, et ne fait guère explosion que vers 430°; le contact d'un corps en ignition provoque une détonation violente et perçante; le chlore, l'acide sulfurique concentré produisent le même résultat. Dans le vide, les effets sont considérablement amoindris : d'après Heeren, on observe une simple combustion sans production de lumière.

L'argent fulminant de Berthollet détone sous la moindre pression.

L'or fulminant se distingue également par son instabilité et par la violence de sa détonation.

On n'a pu faire jusqu'à présent que des hypothèses sur la constitution chimique de ces deux derniers corps. Quant au fulminate d'argent, sa formule, analogue à celle du fulminate de mercure (p. 746), peut s'écrire :



III. USAGES.

La sensibilité du fulminate d'argent au frottement en a empêché l'application à la fabrication des amorces de percussion : il n'est utilisé que pour la confection de joujoux. Les *bonbons fulminants*, par exemple, contiennent une petite quantité de fulminate d'argent collée sur une bande de parchemin à laquelle est fixée une autre bande à surface rugueuse, dont le frottement doit déterminer l'explosion. Les *pois fulminants* renferment des perles artificielles, entourées de fulminate collé sur du papier gris. Le fulminate d'argent est encore employé pour la confection des *cornets à amorce*.

L'or fulminant ne paraît pas avoir reçu d'application.

Quant à l'argent fulminant de Berthollet, il est d'une sensibilité telle qu'il ne peut servir à aucun usage.

TROISIÈME PARTIE

LA PYROTECHNIE