

- [7] J. A. SMYTHE, *J. chem. Soc.* **95**, 349 (1909).
[8] T. P. HILDITCH & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **99**, 145 (1911).
[9] H. J. PAGE & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **97**, 1112 (1910); A. C. SCHMALZ & A. BURGER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5455 (1954); H. GILMAN, R. K. INGHAM, J. F. CHAMPAIGNE, J. W. DIEHL & R. O. RANCK, *J. org. Chemistry* **19**, 560 (1954); O. HROMATKA, M. KNOLLMÜLLER & F. SAUTER, *Monatsh. Chem.* **93**, 723 (1962).
[10] H. J. SHINE & C. F. DAIS, *J. org. Chemistry* **30**, 2145 (1965); *frühere Literatur daselbst.*
[11] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
[12] E. MERCK A. G., «Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie», Darmstadt 1964, p. 22.

172. Sensibilité au choc des explosifs chimiques solides. A propos d'une note récente d'A. J. A. VAN DER WYK [1].

par M. Cruchaud

(2 III 66)

Comparant, du point de vue thermodynamique, les substances explosives solides à des échantillons de caoutchouc étirés jusqu'au seuil de rupture, A. J. A. VAN DER WYK [1] en conclut que les explosifs solides sont d'autant plus sensibles au choc que leur chaleur spécifique est plus faible. Les plus sensibles d'entre eux aux perturbations mécaniques, le triiodure d'azote et l'azoture de plomb, entre autres, seraient le siège de fluctuations de température pouvant conduire à des explosions spontanées.

Les quelques substances citées à l'appui de cette hypothèse sont placées dans l'ordre des chaleurs spécifiques décroissantes qui est aussi approximativement l'ordre d'une sensibilité croissante au choc mécanique, abstraction faite, cependant, des chlorate et perchlorate de potassium purs et du nitrobenzène qui ne peuvent être considérés comme des explosifs. Quant au trinitrate de cellulose, il est nettement plus sensible au choc que l'acide picrique.

L'énergie libre et l'énergie totale sont relativement élevées dans un caoutchouc fortement étiré. Elles le sont également dans les explosifs, si l'on considère leur décomposition explosive. Mais là s'arrête l'analogie.

Des fluctuations locales de la température, résultant de la chute brutale de la chaleur spécifique, sont rendues responsables de la rupture d'un échantillon de caoutchouc étiré à l'extrême. Si un explosif avait une chaleur spécifique si faible qu'il fût sujet à des fluctuations locales de la température, il serait dans un état d'instabilité intrinsèque, et l'explosion en serait spontanée ou déclenchée par la plus légère perturbation.

En réalité, les chaleurs spécifiques des explosifs solides même les plus sensibles au choc ne prennent jamais des valeurs anormalement petites; elles sont, comme celles d'un grand nombre d'autres substances solides, voisines de celles qui se déduisent de la règle de NEUMANN-KOPP; les chaleurs spécifiques du triiodure d'azote et de l'azoture de plomb sont inférieures à celle de l'acide picrique, avant tout en raison des poids atomiques élevés de l'iode et du plomb et non pas, comme dans un caoutchouc étiré, en relation avec une élévation du potentiel thermodynamique.

D'ailleurs, les fluctuations locales de la température ne seraient la cause d'explosions spontanées que si la température de déflagration était atteinte, soit environ 310°C dans l'azoture de plomb. Dans les cristaux de triiodure d'azote qui, d'après EGGERT [2], présentent à la température de l'air liquide la même sensibilité au choc qu'à la température ordinaire, les sauts spontanés de température se feraient de - 190°C à 50°C! Des fluctuations locales de température d'une telle amplitude sont invraisemblables et excluraient l'emploi de l'azoture de plomb dans les détonateurs, d'autant plus qu'il y subit une compression, donc une perturbation qui favoriserait son explosion.

Qu'en serait-il des explosifs les moins sensibles au choc et dans lesquels on ne pourrait envisager des fluctuations de température suffisantes pour déclencher une explosion spontanée? Faudrait-il admettre que lors d'un choc efficace, l'énergie libre de l'explosif croîtrait si rapidement que la chaleur spécifique décroissant brutalement donnerait lieu à des fluctuations de température assez grandes pour provoquer l'amorçage de l'explosion? On se rapprocherait alors quelque peu des vues de BERTHELOT [3], pour qui l'énergie cinétique du choc, se transformant en chaleur à l'impact, élève à la température de déflagration une mince couche d'explosif à la surface frappée.

Dans un explosif humecté d'eau, la diminution de la sensibilité au choc serait due, selon VAN DER WYK, à l'accroissement de la chaleur spécifique de la masse humide et, par suite, à la réduction des fluctuations de température. Mais, en présence d'eau, l'échauffement de l'explosif par l'énergie du choc ou du frottement est aussi plus malaisé.

Il y a lieu également de rappeler les travaux dirigés par BOWDEN [4], qui ont mis en relief l'influence de la présence de cavités remplies de gaz, ou de poussières de substances inertes à point de fusion élevé, sur la sensibilité des explosifs au choc et au frottement. Le gaz échauffé par la compression adiabatique lors du choc, les grains de poussières échauffés par le choc et le frottement, deviennent des foyers d'amorçage, sensibilisant parfois fortement les explosifs, sans en modifier pour autant les chaleurs spécifiques.

BOWDEN & YOFFE [5] ont d'ailleurs montré, pour quelques explosifs très sensibles au choc, qu'il y a une relation entre la sensibilité au choc, exprimée par l'énergie du choc provoquant dans 50% des cas l'explosion de pastilles de même épaisseur, et la quantité de chaleur nécessaire à élever ces pastilles de la température ordinaire à leur température de déflagration. A l'échelle des sensibilités au choc croissantes correspond l'échelle des «contenus de chaleur» décroissants. La correspondance avec les chaleurs spécifiques est moins bonne; ainsi, la sensibilité au choc du guanyl-1-nitrosoaminoguanyl-4-tétrazène, ou «tétrazène», ($c_p = 0,37$ cal) est voisine de celle de l'azoture d'argent ($c_p = 0,12$ cal).

L'hypothèse de VAN DER WYK, faisant intervenir des fluctuations locales de la température, permettrait de prévoir l'explosion spontanée de substances à énergies libre et totale élevées et à chaleur spécifique extrêmement petite, mais elle ne peut s'appliquer aux explosifs solides connus, même les plus sensibles au choc, tels que par exemple le triiodure d'azote et l'azoture de plomb, dont les chaleurs spécifiques ont des valeurs normales.

RÉSUMÉ

La sensibilité au choc d'un explosif chimique solide n'est pas, comme l'a pensé A. J. A. VAN DER WYK, déterminée par sa chaleur spécifique.

M. CRUCHAUD

3600 Thoun, Marienstrasse 11

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. J. A. VAN DER WYK, *Helv.* **49**, 73 (1966).
 [2] J. EGGERT, *Z. Elektrochem.* **27**, 547 (1921).
 [3] M. BERTHELOT, « Sur la force des matières explosives », Gauthiers-Villars, Paris 1883, t. I, p. 70.
 [4] F. P. BOWDEN & A. D. YOFFE, « Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids », Cambridge University Press 1952.
 [5] F. P. BOWDEN & A. D. YOFFE, « Fast Reactions in Solids », Butterworths Publications Ltd., London 1958, p. 69.

173. Sensibilité au choc des explosifs chimiques solides.

Réponses¹⁾ aux remarques de M. CRUCHAUD

par A. J. A. van der Wyk

(3 V 66)

Dans les propos que M. CRUCHAUD [1] a publiés, on relève plusieurs erreurs et interprétations erronées, dont la rectification paraît nécessaire.

Dans des objets dont la chaleur spécifique est très faible, les fluctuations *locales* de la température sont *inévitables* statistiquement: le conditionnel employé par CRUCHAUD n'est pas de mise.

D'après le même, le chlorate et le perchlorate de potassium « purs » ne seraient pas des explosifs; le qualificatif « pur » ne se trouve pas dans mon texte. D'ailleurs, mes expériences personnelles, datant de plus de 50 ans, ainsi que des nouvelles publiées de temps en temps dans la presse, contredisent l'opinion de CRUCHAUD. L'un des buts de ma note était précisément d'attirer l'attention sur ces préjugés dangereux: avant la catastrophe d'Oppau, en 1925, on jugeait également que le nitrate d'ammonium « n'était pas un explosif ».

Le nitrobenzène est un liquide et expressément mentionné comme tel dans le texte: il n'est mentionné qu'accessoirement (voir le titre de ma communication). Par ailleurs, cette substance est certainement à considérer comme un explosif: l'idée contraire ne viendrait pas à l'esprit de quelqu'un qui, pendant un cours de physique expérimentale, a assisté à l'explosion d'une cellule de KERR, ou a pu en constater les résultats.

Il est impossible d'analyser en détail les confusions entre *l'origine* de la faiblesse de la chaleur spécifique des substances citées et leur sensibilité aux chocs; relevons simplement que l'expérience de EGGERT (1921!) citée par CRUCHAUD n'infirme en rien la thèse présentée: la chaleur spécifique de toutes les substances diminue rapidement à très basse température (théorème de NERNST et loi en T^{-3} de DEBYE!) de sorte que les fluctuations statistiques de la température locale ne diminuent pas nécessairement

¹⁾ Avec la publication de cette note, la rédaction déclare close, dans ce périodique, la discussion sur ce sujet.