### MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU TRAVAIL

ADMINISTRATION DES MINES

# ANNALES DES MINES

DE BELGIQUE

[622.05]

ANNÉE 1910

TOME XV. - 1" LIVRAISON



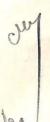


BRUXELLES

IMPRIMERIE L. NARCISSE

4, rue du Presbytère, 4

1910



# MÉMOIRES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE L

### STABILITÉ DES EXPLOSIFS

#### MÉTHODE DE RECHERCHES

au moyen du spectroscope, de très faibles traces de sels de mercure dans les explosifs à base d'éthers nitriques de la cellulose (nitrocelluloses)

ET

DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EMPLOYES

PAF

JEAN FLORIN.

attaché à la Société générale de Belgique à **Bruxelles** 

#### I. — Notes préliminaires.

L'étude de la stabilité des explosifs à base d'éthers nitriques de la cellulose présente une importance telle au point de vue de la sécurité, de l'emmagasinage et de l'emploi de ceux-ci, qu'il est nécessaire dans ces recherches, de s'entourer de toutes les précautions possibles.

Les éthers nitriques de la cellulose, dont le groupement atomique est fort complexe, ont toujours une tendance à se décomposer spontanément et particulièrement si la fabrication a laissé à désirer, quant aux manipulations, à la qualité et à la pureté des ingrédients ayant servi à leur préparation.

C'est généralement à la méthode d'Abel que les agents réceptionnaires, officiels ou autres, s'adressent pour la recherche de la sécurité et de la stabilité de ces explosifs, et entre autres et concuremment avec cette dernière, au procédé plus récent, basé sur l'étude de la perte de poids de l'échantillon d'explosif chauffé pendant quelques jours dans une étuve à une température constante.

En raison de la rapidité et de la simplicité de ses manipulations, la méthode d'Abel est très employée et notamment en Belgique, en Angleterre, en France et en Espagne.

Cette méthode basée sur la réduction de l'iodure de potassium en présence de l'amidon, sous l'action des vapeurs nitreuses provenant de l'explosif, consiste à noter le temps qui s'écoule depuis le début de l'observation jusqu'au moment de l'apparition des vapeurs nitreuses, indiquée par la coloration brunâtre que prend le papier amidonné vers l'endroit qui sépare la surface humide de la surface sêche du papier, et c'est ce temps qui sert de facteur pour déterminer le degré de sécurité que présente l'échantillon examiné.

Un gramme environ, de l'explosif à essayer, finement divisé, est placé au fond d'un tube à réactif chauffé au bain-marie à 65 degrés centigrades; à l'intérieur de ce tube, un petit morceau de papier imprégné d'iodure de potassium mélangé à de l'amidon est suspendu à un bouchon placé simplement sur le tube.

Pour rendre la réaction bien nette, la moitié seulement du papier ioduré a été plongé dans de la glycérine pure afin de conserver, malgré l'élévation de température produite par la chaleur du bain-marie, l'humidité nécessaire à la sensibilité de la réaction.

Un grand nombre de corps ont la propriété de modifier plus au moins les résultats des essais de sécurité et spécialement le chlorure mercurique (appelé improprement bichlorure de mercure) que l'on incorpore quelquefois à dessein à l'explosif sous prétexte d'empêcher la venue de moisissures.

Ce corps exerce, même à dose extrémement faible, une action toute spéciale sur les résultats des essais par la méthode d'Abel. En effet, le coefficient de stabilité trouvé est complètement déplacé et paraît donner à l'explosif essayé une sécurité qui est loin d'être atteinte.

L'union de l'iode avec l'amidon sous forme d'iodure d'amidon se trouve retardée parce que les vapeurs mercurielles se portent sur l'iodure de potassium et un certain temps s'écoule, après la formation des vapeurs nitreuses, sans que l'on voit apparaître la coloration brunâtre caractéristique.

La recherche du mercure, quand il se trouve en quantité très faible dans l'explosif, ne peut se faire par les procédés ordinaires de laboratoire et même la méthode par l'électrolyse indiquée par M. le Professeur Armand Gautier, suivie de l'examen du produit obtenu sous le microscope, laisse encore quelquefois une certaine incertitude, quand la quantité de mercure est minime.

Le spectroscope, dont l'extrême délicatesse d'examen a été une des causes même de son éloignement au début de ses applications, se prête d'une façon merveilleuse à ces recherches délicates, quand les observations sont bien conduites, et donne un spectre absolument caractéristique qui ne laisse plus aucun doute sur la présence éventuelle du mercure dans l'échantillon à examiner.

Les ouvrages traitant de spectroscopie sont généralement ou trop élémentaires, trop scientifiques ou théoriques et ces derniers embrassant un champ d'étude extrêmement vaste, décrivant de nombreux instruments, de nombreuses méthodes, sont en général peu aptes à donner d'une façon résumée et pratique un procédé pour les recherches qui nous occupent.

La méthode que nous décrivons, est avant tout pratique, bien détaillée et écrite spécialement pour les personnes qui

LA STABILITE DES EXPLOSIFS

5

ne possèdent pas d'une façon complète la technique de la

spectroscopie.

Ces recherches, quand l'instrument est bien réglé et que les dispositifs que nous préconisons sont en place, ne demandent que très peu de temps, sont d'une grande simplicité et peuvent être appliquées à l'étude d'une foule de corps; elles peuvent être utiles également en toxicologie et s'adressent surtout à la recherche de traces de corps.

#### II. - Description du spectroscope employé.

Il importe de choisir un instrument donnant une bonne dispersion; les spectroscopes à 6 prismes de flint et autres, les grands spectroscopes de Kirchoff-Bunsen, etc., coûtent généralement très cher.

Aussi employons-nous habituellement pour nos recherches, le spectroscope à vision droite de Hoffmann qui est d'un prix relativement peu élevé, qui donne une bonne séparation des raies (dispersion entre C et  $F=5^{\circ}$  30') et qui nous permet même de distinguer la fine ligne du nickel qui se trouve placée entre les deux raies principales du sodium. C'est donc un excellent instrument.

Ce spectroscope, comme la plus grande partie des autres, se compose de trois parties principales :

1º un corps central A (voir coupe schématique fig. 1);

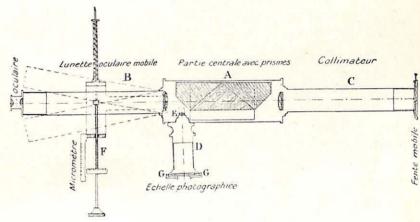
2º de chaque côté de cette partie centrale, deux lunettes B et C, placées dans le prolongement l'une de l'autre, ce qui distingue ce modèle des spectroscopes ordinaires;

3º plusieurs accessoires dont nous parlerons plus loin.

Le corps central A fait partie du pied de l'instrument et peut être incliné, élevé, abaissé ou tourné dans n'importe quelle direction et entraîne tous les autres organes accessoires dans les mêmes mouvements.

Cette partie contient trois prismes, dont un au centre en flint très lourd et deux autres accolés au premier, en crown. Puis, vient une lunette C avec lentille achromatique constituant le collimateur et supportant à l'extrémité, la fente mobile, qui peut s'ouvrir plus ou moins à l'aide d'une coulisse latérale, mue par une vis micrométrique; cette fente peut être enfoncée plus ou moins dans le tube du collimateur.

Devant, vers l'observateur, une lunette astronomique B mobile, pouvant se déplacer autour d'un axe fixé à la partie centrale A, mouvement d'une amplitude de



Longueur totale de l'instrument : 0m45.

Fig. 1. — Coupe schematique horizontale du spectroscope Hoffmann.

23 degrés environ et permettant d'examiner successivement toutes les parties du spectre (qui n'est pas entièrement visible dans le champ de la lunette immobile).

Cette lunette reçoit les différents oculaires que l'on peut enfoncer plus ou moins dans le tube, afin de régler la mise au point.

Ces oculaires sont de puissances différentes; on emploie les plus faibles, quand dans un champ relativement étendu on veut voir un certain nombre de raies à la fois, et on

LA STABILITÉ DES EXPLOSIFS

emploie les plus forts, pour voir dans un champ restreint, certaines raies sous un fort grossissement.

Certains oculaires sont munis, en outre, d'une réticule destinée à faire coïncider exactement à l'aide d'une vis micrométrique F, dont nous parlerons plus loin, l'axe de la lunette avec la raie que l'on veut mesurer.

Sur la partie latérale du corps central, en D, est branché un tube à l'extrémité duquel se trouve une petite échelle photographiée divisée en 200 parties, dont les traits et les chiffres se détachent en clair sur un fond noir.

Afin de pouvoir effectuer la mise au point de la petite échelle, celle-ci peut être enfoncée ou retirée dans le tube qui la soutient.

L'image de l'échelle, éclairée par une petite lampe, est recueillie par une lentille achromatique E qui l'envoie sur la partie en bec de flute du prisme où elle est réfléchie vers l'œil de l'observateur, dans le tube oculaire; et l'observateur paraît la voir dans le prolongement du tube oculaire en même temps que le spectre et immédiatement en dessous de celui-ci.

Sur le côté droit de la lunette du spectroscope en F, se trouve le micromètre divisé, constitué par une vis micrométrique très sensible avec tambour divisé qui se déplace devant un fil de crin; ce tambour divisé est muni d'un vernier qui permet de mesurer un déplacement de la lunette oculaire de 1/200° de millimètre et ce déplacement peut s'étendre au spectre entier.

#### Réglage de l'instrument.

Cette partie du mémoire est très importante parce que le réglage doit être fait avec soin, afin de retirer de l'instrument tout le service qu'il est capable de rendre.

On s'assure d'abord que toutes les pièces sont bien propres et particulièrement la surface des lentilles et des prismes ainsi que les bords de la fente :

#### REGLAGE DU COLLIMATEUR.

On dévisse celui-ci et on dirige la lentille achromatique vers le soleil, on enfonce plus ou moins le porte-fente dans le tube jusqu'au moment où l'image du soleil est bien au point sur les bords de la fente entr'ouverte.

De cette façon la mise au point de la fente est réglée sur l'infini.

On remet ensuite le collimateur en place.

#### REGLAGE DE L'OCULAIRE.

On place le spectroscope devant une source lumineuse quelconque, on ferme doucement la fente de manière à ne plus admettre la lumière qu'à travers une ouverture de 1/2 millimètre environ et on allonge ou on raccourcit la lunette oculaire jusqu'au moment où les raies et les bords longitudinaux du spectre sont bien nets.

Il faudra, en tout cas, modifier légèrement la mise au point, selon que l'on observera la partie du spectre située vers le rouge, qui a le minimum de réfrangibilité, et dont la mise au point diffèrera avec la partie du spectre située vers le violet, qui possède le maximum de réfrangibilité.

On voit souvent dans le spectre, perpendiculairement aux raies normales observées, qui sont verticales, le même nombre de raies avec les mêmes intervalles d'une partie du spectre, se projetant dans le sens horizontal; cela provient généralement de fines poussières qui s'attachent à la fente.

Il faut avoir soin de tenir celle-ci dans un très grand état de propreté.

#### RÉGLAGE DE L'ÉCHELLE.

On éclaire l'échelle sans toucher à l'oculaire ou à une autre partie de l'instrument; on allonge ou on raccourcit

LA STABILITÈ DES EXPLOSIFS

le tube qui porte l'échelle photographiée, jusqu'au moment où l'image du centre de l'échelle perçue par l'œil est bien nette.

#### REGLACE DU POINT DE REPERE.

Pour pouvoir mesurer les raies et les rapporter à l'échelle photographiée et pour la construction des graphiques de comparaison destinés à établir les longueurs d'onde des raies, il est nécessaire d'avoir un point de repère bien fixe.

Nous nous servons de la fine ligne du nickel qui se trouve placée entre les deux raies principales du sodium et voici comment l'on procède :

On se place dans l'obscurité et l'on a soin de mettre un disque de carton opaque de 30 centimètres de diamètre dont le centre est percé d'un trou pour livrer passage à la lunette; ce disque est attaché devant l'oculaire de manière à intercepter toutes lumières étrangères provenant soit de la petite lampe, soit du corps porté à l'incandescence devant la fente.

On fait apparaître les deux raies du sodium en chauffant à l'aide d'un bec de Bunsen un peu de chlorure de sodium dans une boucle de fil de platine placée à une petite distance de la fente du spectroscope.

Les deux raies du sodium se détachent d'une façon très brillante.

Sur les bords extérieurs du disque porte-échelle, dans lequel se trouve insérée l'échelle photographiée, se trouvent quatre vis de réglage (voir fig. 1, en G) et en se servant de ces vis, on déplace lentement l'échelle de sa position dans le tube, de gauche à droite ou vice-versa, jusqu'au moment où la division 50 (si l'échelle est divisée en 200 parties) se place exactement entre les deux raies du sodium; puis, on produit le spectre du nickel en se servant d'un sel de ce

métal; ensuite il est nécessaire de retoucher encore légèrement le règlage, pour obtenir une coïncidence parfaite entre la ligne du nickel (longueur d'onde 589,20) et le trait de la division.

Il est bon dans la suite de vérifier de temps en temps, si la position de la raie du nickel ne s'est pas déplacée dans le spectroscope par rapport au trait de la division que l'on aura adopté, et on se souviendra que les fluctuations un peu extrêmes de la température ambiante sont suffisantes pour modifier la dispersion et fausser les résultats cherchés.

# III. — Construction de la courbe de l'instrument. Echelle graphique.

L'emplacement des raies ou la dispersion du spectre diffère pour chaque spectroscope, et dépend en grande partie de la construction de l'instrument : indice de réfraction des prismes, azimut de la lunette par rapport aux prismes, etc.

Chaque instrument devra donc être étudié séparément et pour rendre ses résultats comparables devra être accompagné de sa courbe de réduction donnant son équation.

Cette courbe est dressée sur une feuille de papier millimétrique et permet de déterminer la longueur d'onde de raies connues que l'on désire identifier à l'aide des tables de Thalén (1).

Si certaines raies inconnues se présentaient et ne figuraient pas dans les tables, on serait en droit de conclure à un corps nouveau ou non encore étudié au spectroscope.

Nous ajouterons, et que l'on veuille bien se le rappeler, que la lumière, cette manifestation de l'énergie que nous

<sup>(1)</sup> Voir Annales de Chimie et de Physique. Mémoire de Robert Thalén, t. XVIII, 4e série. (Extrait des Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal, 3e série, t. VI.)

étudions ici, est produite par une série de vibrations extrêmement rapides de molécules en ignition qui se propagent dans le milieu ambiant sous forme d'ondes sphériques et que la distance entre deux ondes qui se suivent s'appelle longueur d'onde et s'indique en micromicron par la lettre  $\mu$ , qu'elle vaut 1 millionième de millimètre et que l'on représente la longueur d'onde par la lettre  $\lambda$ .

On repèrera avec le plus grand soin la position, sur l'échelle photographiée, des principales raies des corps donnant des lignes bien caractéristiques, telles que celles du Plomb, Potassium, Sodium, Lithium, Strontium, Cadmium, etc., dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 770 \mu, c'est-à-dire depuis le rouge extrême jusqu'à l'ultraviolet.

Prenant dans les tables de Thalén, la longueur d'onde de ces raies, on les reportera sur l'échelle graphique qui sera établie de la façon suivante :

On indiquera sur le papier millimétrique, en abscisse, les divisions de l'échelle photographiée (voir pl. 10), en prenant par exemple 1 millimètre par division et on repèrera en abscisse toutes les raies qui auront été observées.

Puis, on dressera en ordonnée les longueurs d'onde comprises entre 400 et 770  $\mu$ , chaque millimètre représentant un  $\mu$ .

On cherchera dans les tables de Thalén la longueur d'onde des principales raies des corps que l'on aura étudié et dont on aura noté les raies pendant l'examen au spectroscope, et à l'intersection des coordonnées on indiquera une série de points dont la réunion figurera la courbe de l'instrument comme le représente le graphique à la fin de cette note (planche n° 10).

En étudiant une raie, on pourra donc, à l'aide du dessin graphique déterminer son emplacement sur l'échelle et par conséquent l'identifier. Dans le cas où l'on voudrait étendre le présent travail à l'étude d'autres corps, on consultera le bel atlas de M. Lecoq de Boisbaudran qui donne le spectre et l'emplacement des raies d'un grand nombre de corps.

Pour repérer les raies avec la plus grande exactitude possible, voici la méthode que nous employons :

On règle d'abord la mise au point des fils de la réticule contenus dans l'oculaire.

Pour obtenir ce résultat, on enlève l'oculaire hors de la lunette, on le dirige vers la lumière et on allonge ou on raccourcit la distance entre la lentille grossissante (verre d'œil) qui est mobile, de manière à voir nettement les fils et sans s'occuper de la lentille du champ.

Ce résultat étant obtenu, et l'oculaire remis en place dans la lunette bien mise au point également, on fait coïncider à l'aide de la vis micrométrique, le fil vertical de la réticule avec la raie observée.

Puis, on supprime pendant un instant la formation du spectre et à ce moment seulement on éclaire l'échelle photographiée en se servant de la petite lampe et on prend note de la division de l'échelle qui coïncide avec le fil vertical de la réticule.

Quand la partie du spectre que l'on examine est très obscure et que la raie que l'on observe est peu visible, il est impossible d'apercevoir les fils de la réticule, puisque ceux-ci ne peuvent se voir que lorsqu'ils se détachent en foncé sur le fond plus clair du spectre.

Pour les rendre visibles, et afin d'amener le fil vertical à coincider avec la raie que l'on veut mesurer, voici l'artifice dont nous nous servons : un petit trou allongé, de manière à pouvoir laisser une petite ouverture malgré le glissement de l'oculaire dans la lunette pour la mise au point, est percé latéralement dans le tube de l'oculaire à l'endroit de la réticule (voir figure 2).

Un bâton de verre plein constitué à l'aide d'un agitateur de laboratoire, mais dont les deux bouts sont polis, est courbé de manière à rejoindre par une extrémité, le petit trou de la lunette oculaire, l'autre extrémité du bâton se plaçant devant la petite lampe servant à l'éclairage de l'échelle photographiée et très près de la flamme. Ce bâton de verre est maintenu en place par un support à pince.

La lumière de la lampe pénètre dans le bâton de verre

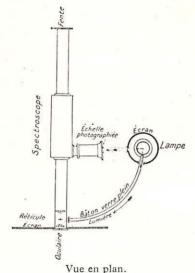


Fig. 2. — Éclairage simultané de l'échelle photographiée et de la réticule.

en suit la courbe et ne subit pas de dispersion dans l'air qui enveloppe le bàton; à l'extrémité placée en face du petit trou de l'oculaire elle continue en ligne droite.

Cette extrémité du bâton de verre est coiffée d'un petit capuchon contenant un disque en verre de couleur changeable: rouge orangé, jaune, vert, bleu ou violet, afin que la lumière frappant la réticule soit à peu près de la même couleur que la partie du spectre que l'on examine.

Il s'en suit que la réticule est vivement éclairée de la même manière que si la lampe se trouvait juste en face et contre le petit trou percé dans la lunette.

Cette disposition très simple évite l'emploi de miroir, prisme, etc.; on baisse la flamme plus ou moins fortement jusqu'au moment où les fils de la réticule sont faiblement éclairés, sans excès, d'une façon suffisante, et ne nuisent pas à la perception de la raie à mesurer, chose que l'on obtient par tâtonnement.

Pendant le repérage d'une raie, on doit avoir soin de couvrir à l'aide d'un écran opaque, l'échelle photographiée, afin que la lumière venant de cette échelle ne puisse gêner pendant les observations.

#### IV. - Source de chaleur employée.

Pour porter à l'incandescence le corps qui doit être examiné au spectroscope, nous nous servons d'étincelles électriques très petites, mais très chaudes dans lesquelles pénètre la solution du sel du métal que nous cherchons.

Il est nécessaire que ces étincelles soient bien nourries et bien régulières; voici comment nous procédons pour obtenir le maximum d'effet:

Les étincelles sont produites par une bobine de Ruhm-korff d'une longueur utile de 214 m/m sur 130 m/m de diamètre, pouvant donner, suivant l'intensité du courant inducteur, des étincelles de 80 à 100 millimètres de longueur; mais pour les observations qui nous occupent il est naturellement contre-indiqué de produire des étincelles longues; elles doivent avoir tout au plus 2 m/m de longueur.

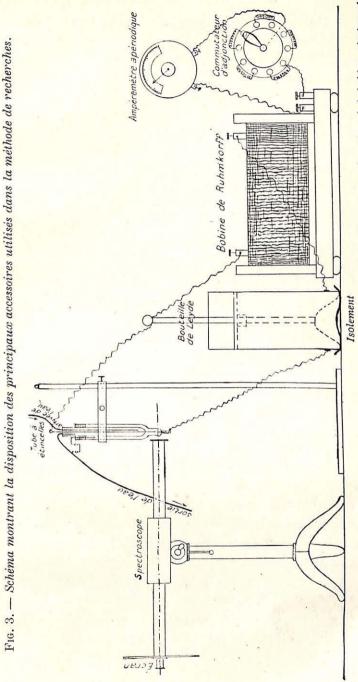
Elle est pourvue d'un commutateur inverseur permettant d'arrêter ou de changer le sens du courant inducteur sans toucher aux connexions et par conséquent permettant aussi d'intervertir à volonté les courants induits produits. Les courants induits de la bobine sont des courants alternatifs, changeant de pôle à chaque interruption du courant inducteur, mais une résistance suffisante introduite dans le circuit, les transforment en courants de même sens parce que les courants directs induits traversent plus facilement cette résistance que les courants inverses dont la force électromotrice est incapable de vaincre cette résistance.

Les courants produits aux réophores de l'induit de la bobine sont donc toujours de même sens, et nous verrons vers la fin du travail l'importance de ce fait.

L'interrupteur à marteau à contacts de platine du modèle courant, placé sur le socle de la bobine est suffisant pour produire les ouvertures et fermetures du courant primaire; il est inutile d'employer des interrupteurs plus perfectionnés et plus rapides, tels que ceux à mercure, rotatifs actionnés par un petit moteur séparé, ou électrolytique, bien qu'avec ces derniers on obtienne des étincelles bien nourries par suite de l'augmentation du nombre d'interruptions que l'on peut produire par seconde.

Indépendamment du condensateur ordinaire de la bobine nous avons soin de placer un second condensateur, constitué par une bouteille de Leyde dont chacune des armatures est réunie aux fils qui se rendent au tube à étincelles.

Il faut avoir soin d'isoler les différentes parties de l'installation traversées par les courants, carsinonl'on s'expose à recevoir des décharges par influence très désagréables au moment où l'on est en contact avec la lunette du spectroscope (Voir ensemble de l'installation fig. 3).



N. B. — Le commutateur et l'interrupteur à marteau de la bobine, ainsi que les accumulateurs et leurs connexions ne sont pas indiqués.

# V. — Production du courant servant à l'alimentation de la bobine Ruhmkorff.

L'installation ne nécessitant qu'un débit assez faible, on peut se servir de piles au bichromate ou piles Grenet, ou des batteries-treuil de cet élément; malheureusement ces piles se polarisent très rapidement, sont peu régulières et le débit ne dure jamais longtemps.

Il vaut mieux employer les accumulateurs, qui ont les avantages d'être portatifs et de donner un courant restant bien constant pendant tout le temps que l'on fait fonctionner la batterie, mais à condition de ne pas dépasser le régime normal de décharge.

Nous employons une batterie d'accumulateurs composée de 10 éléments de 2 volts et de 30 ampères chacun.

Les plaques de ces accumulateurs sont contenues dans des récipients en celluloïd, très bien fermés et facilement transportables.

On peut les expédier chargés à condition d'enlever l'eau acidulée et de la remplacer par de l'eau distillée; quitte à la réception, à les vider et à les remplir de nouveau de solution d'acide sulfurique.

Il faudra veiller à ce que l'électrolyte soit bien pur et qu'il ne contienne ni fer, ni chlore; sa densité doit être de 21 à 22 degrés Baumé quand l'accumulateur est chargé, et cette densité descend ensuite lentement à 18 degrés Baumé pendant la décharge au moment où le voltmètre indique 1,85 volt par élément.

Quand la force électromotrice tombe à 1,85 volt, il faut arrêter la décharge, car à partir de ce moment, le voltage diminue très rapidement et l'accumulateur peut être mis hors de service avant le temps normal, par suite du gondolement des plaques, de la production de sulfate de plomb, etc.

Cette tension devra être mesurée pendant le travail de l'accumulateur.

Un dispositif permettra de régler l'intensité du courant qui part de la batterie d'accumulateurs pour parcourir le fil inducteur de la bobine Ruhmkorff.

Un ampèremètre apériodique à amortisseur d'air indiquera à chaque instant cette intensité, car il est bon de ne pas dépasser un certain régime de courant qui pourrait échauffer la bobine et produire des étincelles éclatant, malgré l'isolement, entre les fils dans l'intérieur même de la bobine et endommager celle-ci.

#### VI. - Tubes à étincelles.

Pour produire les spectres des corps à rechercher, nous avons dit que nous nous servions des étincelles électriques; si nous faisions éclater ces étincelles à la surface du liquide placé dans un récipient quelconque, à l'air libre, les projections de la solution saliraient et corroderaient très rapidement la fente du spectroscope et il faudrait une quantité assez grande de la solution à examiner, puisqu'une certaine partie serait volatilisée et une autre rejetée dans tous les sens et par conséquent perdue.

Dans les obervations un peu longues, il serait nécessaire d'ajouter à chaque instant dans le récipient, un peu de solution pour ramener le liquide au niveau primitif; or, dans certaines recherches délicates, on ne dispose souvent que de très peu de substance; il est donc important de conserver le plus longtemps possible la quantité de solution que l'on possède.

Pour obvier aux inconvénients cités plus haut, on se sert de tubes fermés, généralement du modèle de Delachanal, dans lequel on place la solution à examiner, et c'est dans l'intérieur même de ces tubes que l'on fait éclater les étincelles.

Nous employons dans notre laboratoire, en remplacement de l'ancien modèle courant de Delachanal, deux tubes à étincelles, différents, que nous avons établi nous-même et qui nous donnent toute satisfaction.

Expliquons rapidement la différence qui existe entre l'ancien modèle et les nôtres.

de Delachanal.

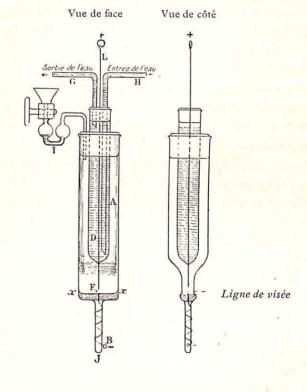
Le tube de Delachanal, en verre (voir fig. 4) est cylindrique, ouvert à un bout: il est constitué à sa partie inférieure qui est fermée, par un fil de platine mince soudé au verre, enroulé en boucle à l'extérieur du tube et aboutissant à l'intérieur de celui-ci dans un petit cylindre c soudé au tube a.

Un petit tube en verre, d, contenant un fil de platine sortant du tube à la partie inférieure et supérieure, glisse dans un bouchon percé, adapté au tube a; les deux bouts des fils de platine extérieurs sont reliés au courant électrique.

La petite quantité de solution que l'on verse au fond de l'appareil remonte par capillarité, le long de ce petit cylindre c, et selon la puissance des étincelles qui pulvérisent le liquide à l'endroit f, le niveau reste plus ou moins constant pendant un laps de temps assez court.

Malheureusement, les étincelles venant continuellement lêcher le bord supérieur du cylindre c, les raies des métaux contenus dans le verre : calcium, plomb, potassium, etc.. ne tardent pas à faire leur apparition dans le spectre, ce qui est un inconvénient sérieux.

Si l'on verse un peu plus de solution dans le tube de manière à noyer complètement le petit cylindre intérieur c. le ménisque du liquide (qui gêne également dans la disposition précédente) se formant un peu plus haut et tout autour du tube, cache complètement les étincelles, surtout si celles-ci sont courtes, cas le plus fréquent; il s'en suit que le spectre formé est vacillant et plus ou moins diffus par suite de la déviation des rayons lumineux avant traversé le



Vue en plan Fig. 5. - Nouveau tube à étincelles (premier modèle).

ménisque et par conséquent, certaines régions du spectre ne sont plus visibles.

Le premier des deux nouveaux modèles que nous présentons (figure 5) au lieu d'être cylindrique comme l'ancien tube Delachanal, présente vers le bas en section horizontale une forme presque rectangulaire, avec la surface tournée vers la fente du spectroscope parfaitement plan.

Par suite de cette forme, on atténue fortement le ménisque qui se place maintenant de préférence et très fortement aux deux côtés du tube (fig. 5, voir x) en dehors de la ligne de visée, et par suite des faces plans du verre, les rayons lumineux émanés du tube ne sont pas déviés en traversant le verre.

Cette disposition permet également d'approcher la fente du spectroscope très près des étincelles, ce qui est un très grand avantage pour l'observation des plages des spectres particulièrement sombres.

Nous avons ajouté à la partie inférieure du tube en J, une petite queue en verre soudée, autour de laquelle nous avons enroulé le fil de platine venant de l'intérieur du tube, afin de donner une certaine élasticité pendant les accrochages successifs à la source électrique; élasticité empêchant le fil de platine de se briser, comme cela arrive à chaque instant à l'œillet b du fil de platine soudé tout contre le verre dans le modèle Delachanal (figure 4). Nous avons supprimé complètement le petit cylindre de verre c qui, comme nous l'avons démontré, est plutôt nuisible, et cette suppression ne modifie en rien la régularité des étincelles.

A la partie supérieure de notre premier modèle (fig. 5) un second tube cylindrique D, fermé également à un bout est traversé par un fil de platine plus gros L, relié à la source électrique et soudé à la partie inférieure au tube D qu'il traverse.

Ge second tube glisse à frottement doux dans le tube A par l'intermédiaire d'un bouchon percé.

On enfonce plus ou moins le tube D dans le tube A soit à la main, soit au moyen d'une petite crémaillière reliée à une vis (non indiquée dans le croquis) et par ce fait on raccourcit ou on allonge la distance F où jaillissent les étincelles.

Nous y avons introduit également un petit appareil réfrigérant constitué par deux tubes G et H destinés à produire une circulation d'eau froide dans le tube D.

Les produits volatilisés par la chaleur des étincelles sont condensés le long du tube Det retombent au fond du tube A, le niveau de la solution reste donc constant et la durée des observations peut être très longue.

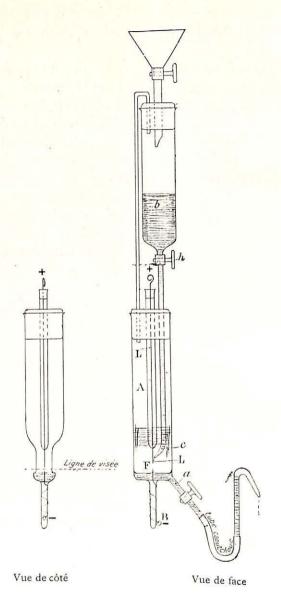
Par cet artifice, le tube A ne se recouvre pas à l'intérieur devant la ligne de visée de gouttelettes de liquide condensé venant gêner les observations, comme cela se produit presque toujours avec les anciens modèles.

A la partie supérieure en I, un tube en U, contenant un peu d'eau distillée est destiné à intercepter le passage de l'air ou des vapeurs et par la dénivellation du liquide indique à chaque instant l'état de la pression dans le tube A.

A remarquer que la forme de la partie supérieure du tube A, en section horizontale, est circulaire, afin de faciliter l'obturation du tube, qui se fait mal quand on emploie une autre forme.

Ce premier modèle sert spécialement quand on ne dispose que de très peu de liquide à examiner,

Notre second modèle demande un volume de liquide plus considérable; il se distingue du premier par un ajutage adapté à la partie inférieure en a (figure 6) permettant un écoulement et un renouvellement continuel du liquide qui mouille les électrodes intérieurs du tube à étincelles; à cet effet à la partie supérieure de cet appareil un petit réservoir b se terminant par un tube capillaire (c) fait arriver le liquide goutte à goutte sur le fil de platine supérieur L; de là, la solution se rend dans le récipient inférieur



Fic. 6. — Nouveau tube à étincelles (deuxième modèle).

et le siphon mobile (f) soutenu par un petit support (non indiqué dans le croquis, mais que l'on voit sur la photographie placée à la fin de cette note) permet de règler exactement la hauteur du liquide dans le tube A de manière à ce que le ménisque puisse être descendu entièrement en dehors de la ligne de visée et cette hauteur réglée à volonté.

Le débit des gouttes, qui doit être très lent, est réglé à l'aide d'un robinet (h). Quand tout le liquide est écoulé, il est facultatif de le replacer dans le récipient supérieur pour recommencer les observations.

Au moment où chaque goutte se fait jour à l'extrémité capillaire et mouille le fil de platine, les raies des substances contenues dans le spectre de la solution apparaissent plus vivement et diminuent ensuite d'intensité; on a ainsi un moyen excellent de distinguer les raies à rechercher des raies parasites, qui conservent à peu près la même intensité pendant toute la durée des observations.

Le tube amenant le liquide du dehors étant plus froid sert ici de réfrigérant. Les autres détails de l'appareil sont les mêmes que ceux du premier modèle.

Il faut veiller à ce que la distance F entre les deux fils de platine (fig. 5 et 6), à l'endroit où éclatent les étincelles, ne soit pas trop grande, car dans ce cas, les étincelles au lieu de se rendre vers l'électrode inférieure jaillissent horizontalement de l'électrode supérieure vers la paroi du tube qui étant humide à l'intérieur est bonne conductrice de l'électricité.

En règle générale, il faut éviter les étincelles trop longues qui favorisent la production des raies de l'air qui se forment dans ce cas d'une façon très intense.

Le courant induit doit arriver par le fil de platine supérieur L qui sera par conséquent le pôle positif du tube à étincelles; le pôle négatif sera relié au fil B (fig. 5 et 6).

LA STABILITÉ DES EXPLOSIFS

Cette précaution est nécessaire afin d'empêcher que le fil supérieur ne s'échauffe trop fortement dans le premier modèle et il est utile aussi de prendre un fil plus gros pour l'électrode positive. Si l'on ne prend pas garde à cette remarque, le tube de verre qui est soudé au fil de platine ne tarde pas à se fêler; de plus les observations de certaines raies seraient presque impossibles.

Il faut que le maximum de chaleur se produise vers le fil négatif qui est continuellement en contact avec la solution et c'est à cet endroit que les particules doivent être continuellement portées à l'incandescence au milieu des étincelles.

Comme on ne reconnaît pas toujours de prime abord, le signe des pôles des réophores de l'induit de la bobine, qui diffère selon le sens du courant inducteur, réunis aux bornes de la bobine et la position du commutateur inverseur, un moyen très simple de rechercher, les pôles pour les personnes qui ne disposent pas d'un galvanomètre ou d'un chercheur de pôles est celui-ci : on réunit les deux pòles de l'induit aux réophores d'un petit tube de Geissler ordinaire on fait passer le courant électrique; le côté où se trouve la boule la plus obscure est le pôle positif; on en prend note et on place ensuite les connexions sans hésitations.

### VII. — Méthodes pour obtenir la solution à employer dans le tube à étincelles.

#### PREMIÈRE MÉTHODE

L'explosif sera divisé le plus finement possible et mis à digérer pendant 24 heures avec de l'éther sulfurique dans un appareil extracteur fermé; le sel de mercure étant très soluble dans l'éther s'y dissout.

On ajoutera ensuite un peu de chloroforme et on séparera le filtrat dans un appareil filtreur fermé.

Après distillation de l'éther et du chloroforme, le dépôt sera repris par une petite quantité d'acide azotique, que l'on étendra ensuite avec de l'eau distillée.

S'il y a du mercure, ce sera dans cette solution qu'il se trouvera.

#### DEUXIÈME MÉTHODE.

L'explosif, que l'on divisera par petites quantités à la fois, sera mélangé avec de la soude caustique en excès.

On chauffera avec précaution le tout, dans un petit appareil distillatoire et les produits de la distillation seront recueillis dans un récipient contenant très peu d'acide azotique dilué.

L'acide azotique de concentration moyenne dissout à froid le mercure et c'est cette solution étendue d'eau distillée qui sera placée dans le tube à étincelles.

Dans ces conditions et en observant méticuleusement la description détaillée de la méthode, la moindre trace de mercure sera décelée au spectroscope par la présence des raies caractéristiques de ce métal.

On repérera les raies qui se présenteront dans le spectroscope, on les identifiera au moyen de l'échelle donnant les longueurs d'onde et on comparera ces longueurs avec celles du mercure indiquées dans les planches 7 et 8.

On comprendra qu'en raison des autres corps qui se trouvent dans la solution à essayer, un certain nombre de raies et de bandes étrangères et spécialement celles de la source calorifique dans l'eau distillée, se montrent également dans le spectre du mercure, comme on le voit dans le spectre dessiné par nous (planche 7, 1er spectre); mais en identifiant les raies principales du mercure il est inutile de s'y arrêter.

On pourra ainsi avec une précision et une certitude très grande déceler des traces extrêmement faibles de mercure,

ou d'une manière générale, de tout autre métal dont on voudrait constater éventuellement la présence en se servant des tables respectives donnant les longueurs d'onde de ces métaux.

Nous donnons en annexe en noir et en couleurs, comme nous venons de le dire, le spectre du mercure que nous avons relevé nous-même, avec les raies étrangères, telles qu'elles se présentent dans le spectroscope pendant l'observation et qui pourra servir de point de comparaison, ainsi qu'une photographie montrant l'ensemble des dispositifs adoptés.

Nous ajoutons également un spectre en noir (pl. 9) et un tableau extrait du mémoire de R. Thalén (1) indiquant la longueur d'onde de toutes les raies brillantes du mercure exprimée en dix-millionièmes de millimètre.

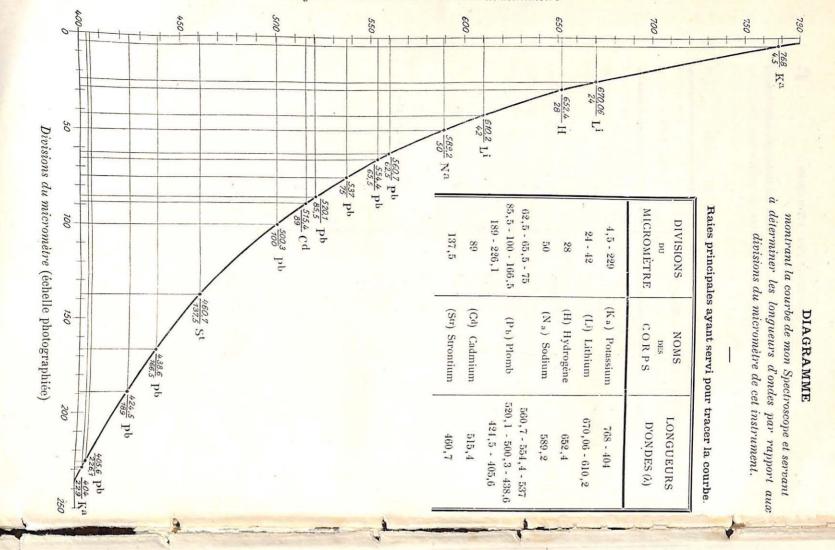
Longueurs d'onde des raies brillantes du mercure exprimées en dix-millionièmes de millimètre (Extrait des Tables de Thalén, p. 236).

Intensité de 1 à 5, 1 étant la plus intense.

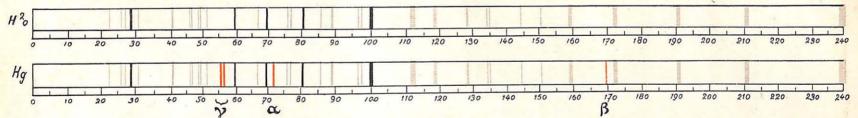
Longueurs d'Onde $\lambda$			Intensité
Orangé .	. {	6151,0 5888,0 5871,0	1 2 4
Jaune .		5799,5 5768,0 5678,0 5595,0 5460,5 5426,0 5364,5	1 1 2 3 1 (large) 2 4 (Nébuleuses).
Vert	. {	5278,5 5217,0 5206,0 5131,0 4958,0	5 5 4 4 4 (Nébuleuses) 3
Bleu		4916,0	4
Indigo .	•	4358,0	1 (large)
Violet .	. }	4078,5 4047,0 3982,0	3 3 4

<sup>(1)</sup> Loco citato.

#### Longueurs d'ondes en millionièmes de millimètre



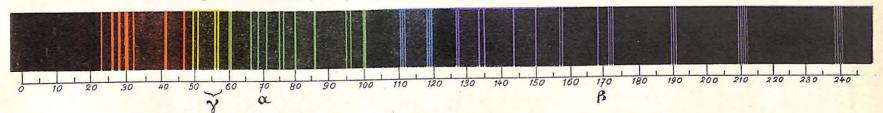
Pl. 7. — Spectres observés par nous.



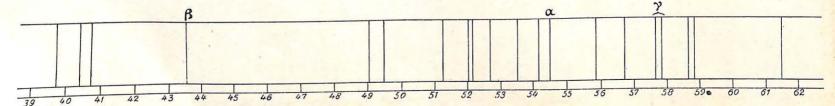
Le premier spectre des étincelles électriques montre les principales raies obtenues avec l'eau distillée. Le second montre l'apparition des raies α, β, γ, dues à la moindre trace de sel de mercure. (Ces raies sont indiquées en rouge).

N. B. — Les raies et les bandes se détachent en clair sur le fond plus sombre du spectre. Elles sont représentées par des traits ou des ombrés plus ou moins foncés, c'est-à-dire que les traits les plus noirs correspondent ici aux raies les plus lumineuses.

Pl. 8. — Spectre du mercure (traces) tel qu'on le voit dans le spectroscope, en suivant la méthode indiquée.



PL. 9. — Spectre du mercure dessine d'après les longueurs d'onde. Extrait du Mémoire de Robert Thalen. — Nota: le rouge est à droite.





Vue d'ensemble de l'instalation.