

TOXIQUES DE GUERRE

CHIMIE — PHYSIOLOGIE
PATHOLOGIE — THÉRAPEUTIQUE

Leçons faites aux Comités divisionnaires antigaz

PAR MM.

NOLF

MÉDECIN PRINCIPAL
DE L'ARMÉE BELGE

ERCULISSE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
DE L'ARMÉE BELGE



J.-L. VAN MELLE

GAND-BRUXELLES

BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1919

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TOXIQUES DE GUERRE

TOXIQUES DE GUERRE

CHIMIE — PHYSIOLOGIE
PATHOLOGIE — THÉRAPEUTIQUE

Leçons faites aux Comités divisionnaires antigaz

PAR MM.

NOLF

MÉDECIN PRINCIPAL
DE L'ARMÉE BELGE

ERCULISSE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
DE L'ARMÉE BELGE



J.-L. VAN MELLE

GAND-BRUXELLES

BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1919

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE I

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

par le pharmacien de 1^{re} classe Paul ERCLISSE
chef du Laboratoire de chimie de l'armée en campagne

PREMIÈRE PARTIE

RAPPEL DES NOTIONS DE PHYSICO-CHIMIE

	Pages
I. — L'état gazeux	3
1. Courbe de tension de vapeur saturée.	4
2. Application aux gaz de combat	7
3. Détermination de la chaleur latente de vaporisation	9
4. Densité de vapeur.	12
5. Point d'ébullition	12
6. Règle de Trouton	13
II. — Les colloïdes gazeux	13

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES TOXIQUES EMPLOYÉS

A. — TOXIQUES DE LA CHIMIE MINÉRALE.	15
I. — Halogènes	15
Chlore	15
Brome	21
Iode	22
II. — Dérivés des métalloïdes bivalents.	22
Acide sulfhydrique.	22
Oxydes du soufre	23
Anhydride sulfureux.	23
Anhydride sulfurique.	23
Éthers de l'acide sulfurique.	25
Dérivés du sélénium et du tellure	26
III. — Dérivés des métalloïdes trivalents	26

	Pages
IV. — Dérivés des métalloïdes tétravalents	27
Oxyde de carbone	27
V. — Groupe du cyanogène.	29
Acide cyanhydrique	29
Dérivés halogénés du cyanogène.	30
Chlorure de cyanogène.	30
B. — TOXIQUES DE LA CHIMIE ORGANIQUE	31
I. — Chlorures, bromures, iodures, fluorures d'acides.	37
Phosgène	38
Chloroformiate de méthyle monochloré.	42
Chloroformiate de méthyle trichloré	43
II. — Dérivés chloronitrés.	43
Chloropicrine	44
III. — Dérivés renfermant de l'oxygène et du chlore.	45
Oxyde de méthyle dichloré symétrique	46
IV. — Dérivés sulfochlorés	46
Sulfure d'éthyle dichloré	47
V. — Dérivés du méthylène à halogène labile.	51
1 ^{er} sous-groupe	52
Bromure de benzyle	52
Bromure de xylyle.	53
Bromacétone	53
Iodacétate d'éthyle.	54
2 ^e sous-groupe	54
Nitrile de l'acide phénylacétique bromé.	54
VI. — Dérivés organo-métalliques	54
VII. — Dérivés azotés	59
Chlorure de phénylcarbylamine	59
VIII. — Dérivés non saturés. — Acroléine	61

TROISIÈME PARTIE

LA PROTECTION CONTRE LES GAZ

I. — PROTECTION INDIVIDUELLE	63
1. Filtration chimique	64
2. Filtration physique	68
3. Filtration mécanique.	71
L'ÉVOLUTION DES TYPES D'APPAREILS DE PROTECTION	
1. Masques français	72
2. Masques anglais.	73
3. Masques allemands	74
II. — PROTECTION COLLECTIVE	76
A. — SERVICE DE RENSEIGNEMENTS SUR LES GAZ ENNEMIS.	76
B. — PRÉSERVATION DES TRANCHÉES. — REFOULEMENT DE LA VAGUE.	77
C. — NEUTRALISATION DU TERRAIN	77

QUATRIÈME PARTIE

MODE D'EMPLOI DES GAZ DE COMBAT

	Pages
A. — LA VAGUE	79
B. — LES OBUS TOXIQUES.	81

LIVRE II

ÉTUDE PHYSIOLOGIQUE

par le médecin principal NOLF.

ACTION DES GAZ TOXIQUES SUR L'HOMME	89
I. — Généralités	89
II. — Propriétés spéciales de certains gaz.	96
a) Gaz lacrymogènes.	96
b) Gaz suffocants	97
c) Gaz vésicants	99
d) Gaz sternutatoires.	106

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES GAZ DE COMBAT

PAR

Le pharmacien de 1^{re} classe ERCULISSE

TOXIQUES DE GUERRE

1

PREMIÈRE PARTIE

RAPPEL DE NOTIONS DE PHYSICO-CHEMIE

On a rappelé dans ce paragraphe un certain nombre de lois permettant de calculer, en partant du poids moléculaire seul : la température d'ébullition, la densité de vapeur, la chaleur latente de vaporisations constantes physiques dont il est souvent utile de connaître une valeur approchée ou même l'ordre de grandeur. Les lois rappelées dans ce paragraphe ne donnent que des valeurs approximatives. Mais il peut être utile de connaître celles-ci lorsqu'on n'a pas à sa disposition une bibliothèque suffisante.

I — L'ÉTAT GAZEUX

On a désigné sous le nom de gaz asphyxiants, les toxiques employés comme arme de guerre. Ainsi que la suite de cet exposé le montre, cette dénomination n'est pas exacte : le nombre de gaz employés est des plus restreints, on emploie surtout des liquides à point d'ébullition parfois élevé, parfois même des corps solides.

L'état physique sous lequel le corps se présente à la température ordinaire n'a aucune espèce d'importance. Pour savoir si un corps toxique est employable sur le champ de bataille, il faut connaître la courbe, en fonction de la température, des tensions de vapeur saturée de ce corps.

1. *Courbe de tension de vapeur saturée.* —

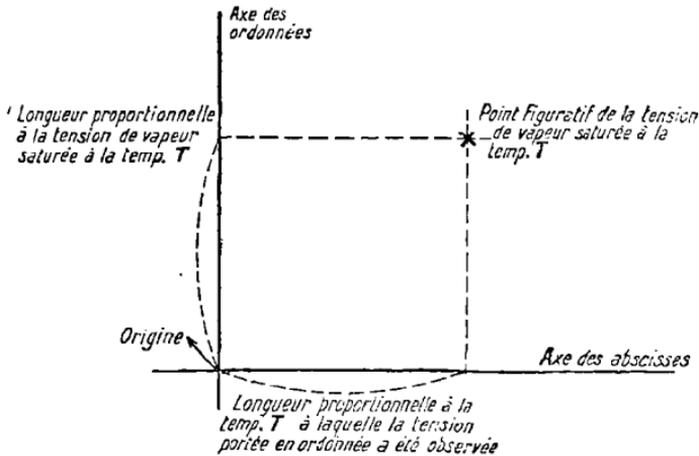
On sait que si on remplit de mercure un tube de verre d'une longueur de 90 cm environ, et qu'on le retourne sur une cuve de mercure, le mercure ne s'écoule pas dans la cuvette jusqu'à égalisation des niveaux de mercure dans le tube et dans la cuve. Il persiste une différence de niveau de 760 mm environ. Cette expérience, due à Torricelli, est connue de tous, c'est elle qui a servi de base à la construction des baromètres.

Introduisons dans la partie vide qui surmonte le mercure, de l'éther : l'éther va se mettre à bouillir et le niveau du mercure s'abaissera. Si la quantité d'éther est petite elle sera entièrement vaporisée. Si la quantité est plus considérable, il persistera une couche liquide sur le mercure et on constatera que si la quantité est suffisante pour qu'il y ait formation d'une couche persistante de liquide, la dépression du mercure sera indépendante de la quantité d'éther introduite. Au contraire cette dépression variera sensiblement avec la température : elle sera d'autant plus grande que la température sera plus élevée. Cette dépression est appelée tension de vapeur saturée de l'éther à la température considérée.

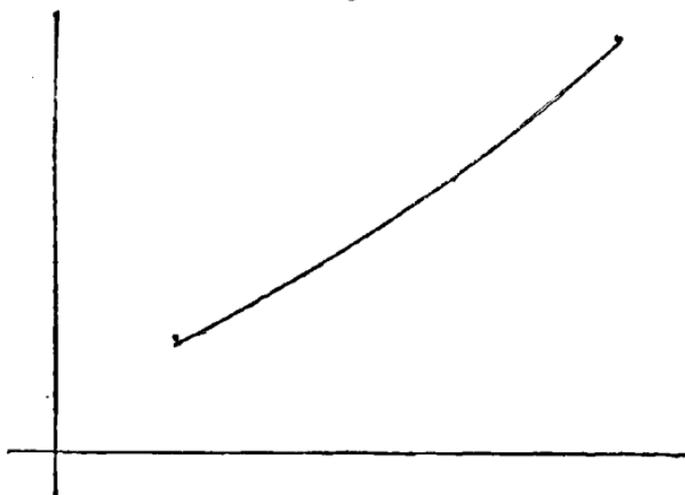
Cette expérience peut être répétée avec n'importe quel liquide : alcool, eau, etc. Mais pour une même température, des corps différents auront une tension de vapeur différente. A température égale, l'eau aura une tension de vapeur saturée plus faible que l'éther par exemple.

Déterminons, à des températures variant de 10 en 10 degrés, la tension de vapeur saturée pour un corps déterminé. On obtient, ainsi qu'il a été dit plus haut, des tensions de vapeur saturée d'autant plus grandes que la température est plus élevée. Représentons les résultats expérimentaux ainsi obtenus, graphiquement : traçons deux droites perpendiculaires, l'une verticalement (axe des

ordonnées), l'autre horizontalement (axe des abscisses). Portons sur l'axe des ordonnées, à partir de son intersection avec l'axe des abscisses comme origine, une longueur proportionnelle à la tension de vapeur observée à une température déterminée et par ce point menons une droite parallèle à l'axe des abscisses ; portons ensuite sur l'axe des abscisses, en partant de son point d'intersection avec l'axe des ordonnées comme origine, une longueur proportionnelle à la température à laquelle cette pression a été observée et par ce point menons une parallèle à l'axe des ordonnées. Les deux droites se couperont en un point du plan qu'on appelle point figuratif de la tension de vapeur saturée à une température donnée.



Si nous avons déterminé de 10 en 10 degrés la tension de vapeur saturée pour un corps déterminé, nous pouvons représenter de la même manière les divers points figuratifs. En joignant ces points par une courbe continue nous obtenons la courbe, en fonction de la température, des tensions de vapeur saturée du corps considéré.



En général, la courbe se présente sous la forme indiquée ci-dessus, c'est-à-dire sous la forme d'une courbe qui tourne sa concavité vers l'axe des ordonnées.

Cette courbe, une fois tracée, permet de retrouver la tension de vapeur correspondant à une température déterminée.

Soit, par exemple, à rechercher à quelle température la tension de vapeur atteint la valeur de 1 atmosphère : il suffit de prendre, sur l'axe des ordonnées, à partir de l'origine, une longueur proportionnelle à 1 atmosphère, de mener par ce point une parallèle à l'axe des abscisses, et par l'intersection de cette droite avec la courbe des tensions de vapeur de mener une parallèle à l'axe des ordonnées jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses. Le point ici trouvé indique la température à laquelle la tension de vapeur saturée atteint la valeur de 1 atmosphère. Cette température porte le nom de point d'ébullition de la substance sous la pression normale de 1 atmosphère.

On peut également rechercher la tension de vapeur correspondant à la température moyenne de 15°. Il suffit de mener, par le point de l'axe des abscisses correspondant à 15°, une parallèle à l'axe

des ordonnées, et par le point d'intersection de cette droite avec la courbe des tensions de vapeur saturée une parallèle à l'axe des abscisses. L'intersection avec l'axe des ordonnées est le point figuratif de la tension de vapeur cherchée.

2. Nous allons voir *l'usage qu'il y a lieu de faire de la courbe de tension de vapeur saturée* pour savoir si un toxique est utilisable sur le terrain, et connaître à quelle dose on peut le rencontrer.

On sait que pour qu'un toxique soit employable comme arme de guerre il faut qu'un animal placé cinq minutes dans une atmosphère renfermant 4 gr de toxique par mètre cube meure avant que quarante huit heures se soient écoulées.

On peut donc prendre cette concentration de 4 gr par mètre cube comme unité de concentration à réaliser.

Pour un composé dont la vapeur a une densité de 3 par rapport à l'air, 4 gr représentent environ 1 litre de gaz (1 litre d'air pèse en effet 1^{gr},3 et 1 litre d'une vapeur de densité 3 par rapport à l'air pèserait 3^{gr},9).

La concentration à réaliser est donc de l'ordre de 1/1.000 en volume.

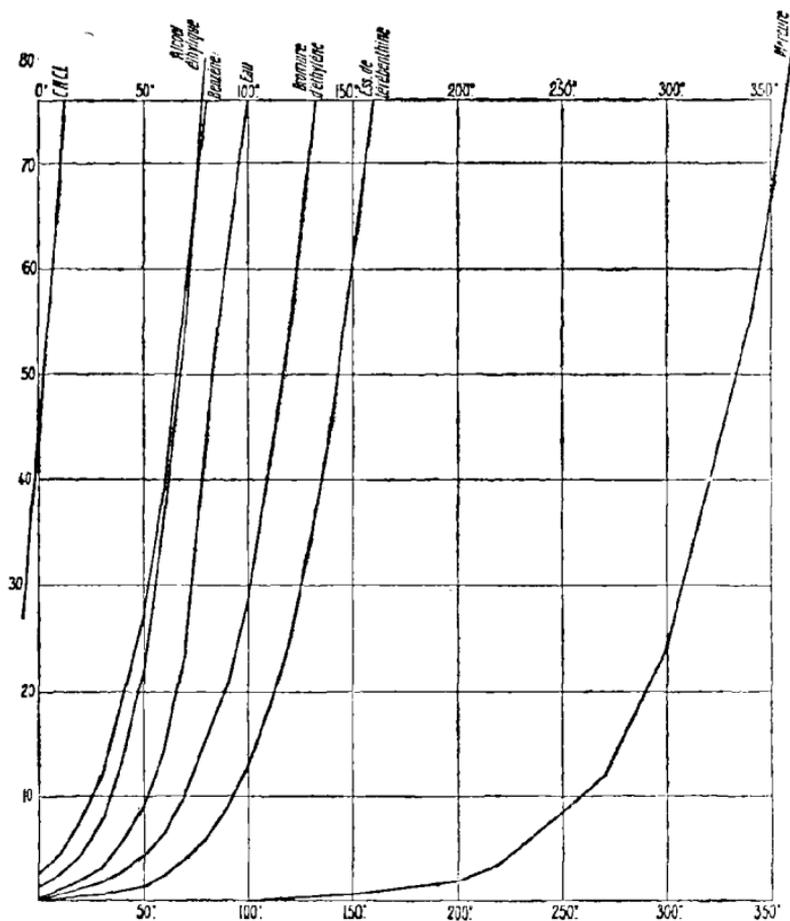
Or, en vertu de la loi de Dalton, lorsqu'un mélange de deux ou plusieurs gaz occupe un volume déterminé il faut admettre que chacun d'eux occupe le volume total, mais sous une pression qui est à la pression supportée par le mélange dans le rapport de sa concentration. Ainsi dans 1 litre d'air sous la pression de 1 atmosphère il y a 4/5 d'azote et 1/5 d'oxygène. L'azote et l'oxygène occupent tous deux le volume total, mais la pression de l'azote est de 4/5 d'atmosphère, celle de l'oxygène de 1/5 d'atmosphère.

La concentration à 1/1.000 des mélanges toxiques implique donc que le toxique est sous pression de 1/1.000 d'atmosphère. Il suffit donc qu'à la tempé-

rature régnant au moment d'un bombardement la tension de vapeur saturée du toxique soit supérieure à $1/1.000$ d'atmosphère.

De même la concentration maximum obtenue est donnée par le rapport de tension de vapeur saturée pour un corps déterminé à la température habituelle, à la pression d'une atmosphère.

Ainsi, pour la température de 10° on obtiendra comme concentration maximale de l'atmosphère toxique pour un corps bouillant à 10° : 1 ; pour un corps bouillant à 100° , environ $1/100$, et pour un corps bouillant à 360° , environ $1/2.000$. Ceci prouve



donc qu'on peut employer pratiquement comme gaz toxiques des composés ayant un point d'ébullition de 220°, ce qui peut sembler paradoxal à première vue.

Les courbes de tension de vapeur saturée devront donc être connues. Malheureusement, les données expérimentales font défaut. Toutefois, pour les applications pratiques, on pourra se reporter aux courbes de tension de vapeur saturée de liquides ayant des points d'ébullition voisins du point d'ébullition du toxique considéré. On trouvera figure ci-contre une série de ces courbes.

3. Une autre application de la courbe de T. V. S. est la facile détermination par le calcul de la *chaleur latente de vaporisation d'un liquide*. On démontre en thermodynamique que la chaleur de volatilisation est reliée à une série de constantes par une formule mathématique connue sous le nom de formule de Clapeyron-Clausius.

Cette formule est la suivante :

$$L = \frac{T}{E} (v_g - v_l) \frac{dp}{dT}$$

Dans cette formule :

L représente la chaleur latente de vaporisation en petites calories ;

T, la température absolue d'ébullition (On se rappelle que la température absolue est le nombre obtenu en ajoutant le nombre 273 à la température évaluée en degrés centigrades) ;

E, l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire $4,19 \times 10^7$;

v_g le volume spécifique de la vapeur, c'est-à-dire le volume, en centimètres cubes, occupé par 1 gr du corps à l'état de vapeur à la température considérée et à la pression normale. Nous indiquerons au paragraphe suivant un moyen commode de le calculer ;

v_l le volume spécifique du liquide à la tempéra-

ture considérée. Dans la plupart des cas, v_i est très petit en comparaison de v_g , et on peut le plus souvent remplacer la valeur de $v_g - v_i$ par v_g .

Le symbole $\frac{dp}{dT}$ représente le coefficient angulaire de la tangente à la courbe des T. V. S. au point correspondant à la température considérée.

On ne peut connaître $\frac{dp}{dT}$ que si la courbe des T. V. S. a été soigneusement déterminée.

Toutefois, un examen du graphique (page 8) montre qu'à la température de l'ébullition les différentes courbes ont à peu près les mêmes inclinaisons. Le tableau suivant montre que l'inclinaison est une fonction décroissante de la température d'ébullition.

Corps	Point d'ébullition	Inclinaison moyenne dans l'intervalle de 10° comprenant la température d'ébullition
Chlorure d'éthyle	12°,5	3,1
— de cyanogène	12,7	3,2
Éther	35,0	2,7
Bromure d'éthyle	38,4	2,4
Sulfure de carbone	46,2	2,4
Acétone	56,3	2,6
Chloroforme	60,1	2,2
Alcool méthylique	66,8	2,8
Tétrachlorure de carbone	76,5	2,2
Alcool éthylique	78,3	2,7
Benzène	80,0	2,6
Bibromure d'éthylène	131,6	2,2
Essence de térébenthine	159,2	1,7
Mercure	360,0	1,4

On voit que, sans courir le risque de commettre une erreur de plus de 25 % sur la valeur absolue du coefficient, on pourra prendre comme valeur de

$\frac{dp}{dT}$:	3	entre 0 et 20°
	2,4	— 20° et 100°
	2,0	— 100° et 200°
	1,7	— 200° et 300°

Les résultats obtenus sont suffisants pour donner une idée de l'ordre de grandeur de la chaleur de vaporisation.

Cette approximation assez grossière est cependant suffisante dans beaucoup de cas pour se former une idée plus nette de ce qui se passe dans l'explosion d'un obus par exemple.

Exemple d'application numérique de la formule Clapeyron-Clausius :

Pour l'eau, la température absolue d'ébullition est de $100^\circ + 273 = 373^\circ$.

$$v_g = 1674$$

$$v_l = 1$$

$$\frac{dp}{dT} = 2,7 \text{ en cm de mercure.}$$

Mais cette quantité doit être évaluée en unités C. G. S., c'est-à-dire, puisqu'il s'agit d'une pression, en grammes par centimètre carré de surface. Or le volume de mercure formant pression sur 1 cm^2 sera $1 \times 2^{\text{cm}}, 7$, soit $2^{\text{cm}^3}, 7$. La masse spécifique du mercure étant 13,6, la masse sera :

$$2,7 \times 13,6$$

Le poids est égal à la masse multipliée par l'accélération due à la pesanteur ($p = mg$); g en centimètres est égal à 981.

On a donc pour la valeur de $\frac{dp}{dT}$:

$$1 \times 2,7 \times 13,6 \times 981 = 36 \times 103.$$

La formule de Clapeyron-Clausius devient donc :

$$L = \frac{373}{4,2 \times 10^7} \times 1674 \times 36 \times 103 = 530$$

Donc $L = 530$ petites calories. Ce nombre correspond bien à la valeur expérimentalement trouvée de 538 calories.

Comme on le verra par la suite, il y a intérêt à prendre des composés ayant la plus petite chaleur

de vaporisation possible, ce qui n'est pas toujours possible.

4. *Densité de vapeur.* — Il est également utile de pouvoir calculer la densité de vapeur d'un toxique. On y arrive très facilement et avec une approximation suffisante par application de l'hypothèse d'Avogadro.

Suivant cette hypothèse, dans les mêmes conditions d'élasticité (c'est-à-dire de température et de pression), des volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules. Il en résulte directement que les densités sont entre elles comme les poids moléculaires. Pour connaître la densité de vapeur d'une substance à 0° et sous une pression de 760 mm, il suffira donc de diviser le poids moléculaire de cette substance par le poids moléculaire pris pour unité.

Il est utile de connaître la densité par rapport à l'air. L'air se compose d'azote et d'oxygène dans le rapport en volume de 4 à 1. Le poids moléculaire moyen de l'air s'obtiendra donc en ajoutant aux $4/5$ du poids moléculaire de l'azote $1/5$ du poids moléculaire de l'oxygène :

$$\frac{4}{5} \times 28 + \frac{1}{5} \times 32 = 28,8.$$

Pour trouver la densité de vapeur d'un corps à 0° et sous 760 mm il suffit donc de diviser le poids moléculaire de ce corps par 28,8.

Pour établir la densité à une autre température il suffit de se rappeler que la densité varie en raison inverse des températures absolues.

Puisque la température absolue s'obtient en ajoutant 273 à la température lue en degrés centigrades, la densité à t° s'obtiendra en multipliant la densité à 0° par $\frac{273}{273 + t}$.

5. *Point d'ébullition.* — Il peut également être
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

utile de pouvoir calculer le point d'ébullition d'une substance lorsqu'on connaît sa formule chimique.

Pour la majeure partie des composés connus, le quotient de la température absolue d'ébullition divisé par la racine carrée du poids moléculaire donne un nombre voisin de 32 (le nombre oscille le plus souvent entre 27 et 37).

6. Enfin, il est une autre loi empirique : la loi de Trouton. C'est une relation entre la température absolue d'ébullition T , le poids moléculaire M et la chaleur latente de vaporisation L .

$$\frac{ML}{T} = 21 \text{ (1)}$$

En comparant les nombres obtenus par l'application de ces diverses lois, on pourra avoir une idée assez nette de la confiance qu'il y a lieu d'accorder aux divers résultats obtenus.

II — LES COLLOÏDES GAZEUX

Depuis un an environ la guerre par gaz s'est perfectionnée, par l'emploi de corps solides à un état de ténuité extrême.

Nous allons rapidement exposer l'état de nos connaissances sur les propriétés de ces nuages particuliers que l'on a appelé colloïdes gazeux.

Prenons comme exemple un corps ayant un point de fusion de 40 à 50° et un point d'ébullition de 350 à 400°. Élevons la température de ce corps jusqu'au delà de son point d'ébullition et dispersons ensuite cette vapeur dans l'atmosphère de façon qu'elle soit fortement diluée. Le refroidissement dû à la détente va faire passer brusquement les particules de vapeur à l'état solide, et les particules solides obtenues par ce moyen seront excessivement ténues. Or, les hypothèses actuelles de la théorie

(1) Dans le cas des liquides associés, la valeur du rapport $\frac{ML}{T}$ oscille entre 22 et 29.

cinétique des gaz consistent à admettre qu'un corps à l'état gazeux est constitué par une infinité de particules (molécules) très petites (le nombre des particules par centimètre cube est représenté par 60 suivi de 22 zéros), animées de vitesses très grandes (300 m par seconde pour la molécule d'hydrogène).

Une particule solide très petite située au sein d'un gaz va être heurtée constamment, et la valeur de ces chocs sera suffisante pour rendre inefficace l'action de la pesanteur.

Enfin, ces particules par suite de leurs mouvements incessants se chargent d'électricité.

De ces trois caractères découlent toute une série de propriétés, qui au premier abord pourraient sembler paradoxales.

Par le fait de leur mouvement les particules flottent dans l'air sans tomber.

Par suite de leur extrême ténuité elles traversent les filtres.

Leur charge électrique et leur extrême ténuité modifient profondément leur réactivité chimique ou leurs propriétés physiques : le chlorure ammoniac est soluble dans l'eau. On peut cependant faire passer un nuage particulaire de chlorure ammoniac à travers plusieurs couches d'eau sans qu'il se dissolve.

Un type de ces nuages particuliers est réalisé par les fumées d'arsine : le panache de fumée persiste longtemps dans l'air sans tomber. De nombreux essais ont montré qu'on ne pouvait se débarrasser des fumées en les faisant passer dans des flacons laveurs ; au contraire, en les faisant passer entre les deux armatures d'un condensateur électrique, le nuage se fixe si la différence de potentiel électrique est assez élevée. On conçoit l'intérêt qu'il y a dans la guerre par gaz à constituer des nuages particuliers toxiques : la préservation sera rendue beaucoup plus difficile.

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES TOXIQUES EMPLOYÉS

Pour la description de chaque toxique nous adopterons l'ordre suivant :

- 1° Nature de la toxicité ;
- 2° Constantes physico-chimiques :
 - Poids moléculaire ;
 - Densité de vapeur ;
 - Tension de vapeur à température ordinaire ;
 - Point d'ébullition à pression normale ;
 - Chaleur de vaporisation ;
- 3° Stabilité chimique ;
- 4° Disponibilités industrielles ;
- 5° Réactions chimiques pouvant être utilisées pour la détection ou pour la constitution d'appareils de défense.

Nous diviserons les toxiques en deux grands groupes :

- A : composés inorganiques toxiques ;
- B : composés organiques toxiques.

A — TOXIQUES DE LA CHIMIE MINÉRALE

I — HALOGÈNES

Chlore.

Toxicité : connue de tous les étudiants en chimie, irrite le poumon et provoque de l'œdème pulmonaire.

Suffocant à odeur très caractéristique.

Constantes physico-chimiques :

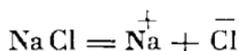
P. M. (1) 71 Densité de vapeur $\frac{71}{28,8} = 2,5$

P. E. — 33,6 (239° 4 en degrés absolus)

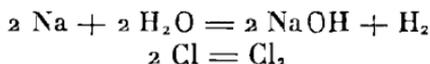
Il en résulte que la tension de vapeur, à la température ordinaire, est supérieure à 1 atmosphère.

La chaleur de vaporisation, calculée d'après la loi de Trouton, est de 71 petites calories (pour 1 gr).

Disponibilités industrielles. — Considérables. On prépare depuis longtemps la soude par électrolyse du chlorure sodique. On obtient ainsi à la cathode de la soude caustique tandis qu'à l'anode il se dégage du chlore.



L'ion Na se décharge à la cathode et le sodium libéré réagit avec l'eau en donnant de la soude et de l'hydrogène, tandis que deux atomes de chlore libérés à l'anode forment une molécule neutre de gaz chlore



Comme, avant la guerre, on avait besoin de plus de soude que de chlore, l'industrie avait toujours à sa disposition une réserve de chlore non utilisée.

L'industrie allemande cherchait avant la guerre un débouché à cet excédent : la guerre par gaz l'a créé.

Réactions de détection. — a) Propriétés organoleptiques : bien que le chlore soit un gaz d'une couleur jaune verdâtre, il serait peu sûr de se fier à la couleur d'une nappe de gaz pour dire qu'elle est constituée par du chlore.

Suivant les circonstances atmosphériques, l'éclairement de la vague, la couleur du sol sur lequel

(1) P. M. : Poids moléculaire.

P. E. : Point d'Ébullition.

elle se profile, une vague de chlore peut paraître incolore.

Il en est tout autrement de l'action sur l'odorat : l'odeur du chlore est caractéristique. Il suffit de l'avoir sentie une fois pour ne plus l'oublier.

Cette réaction organoleptique ne laisse non plus rien à désirer au point de vue de la sensibilité. De très faibles concentrations en chlore, inférieures de beaucoup aux concentrations toxiques, sont décelables par ce moyen.

b) L'action sur l'iodure de potassium



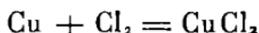
Si on fait passer du chlore dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, additionnée d'empois d'amidon, la solution devient immédiatement bleue : l'iode mis en liberté par le chlore colore l'amidon.

On a préconisé cette réaction pour l'emploi de papiers réactifs, qui permettraient de reconnaître la présence de chlore sur le terrain. Ce réactif, surtout étendu sur des feuilles de papier, s'altère rapidement.

Aussi est-il dangereux de rechercher le chlore de cette façon. La méthode, appliquée par quelqu'un qui n'a pas une expérience suffisante des manipulations de chimie, fera trouver du chlore partout.

c) L'action du chlore sur le cuivre.

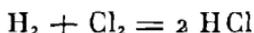
Le cuivre est immédiatement attaqué par le chlore, avec formation de chlorure cuivrique



Pour la détection du chlore sur le terrain, la réaction peut être employée de la façon suivante : on dispose sur la flamme d'une lampe à alcool une toile métallique de cuivre. En allure normale la flamme reste incolore ; si le cuivre est attaqué par du chlore, le chlorure de cuivre formé se volatilise dans la flamme et la colore en bleu.

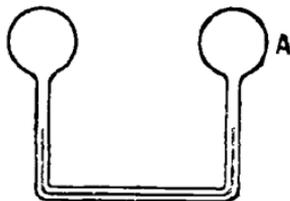
d) Action du chlore sur l'hydrogène.

Le chlore s'unit directement à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique



La réaction dégage une grande quantité de chaleur. On a imaginé, pour utiliser cette réaction, l'appareil suivant :

Deux petits ballons en verre sont soudés à un tube de verre recourbé deux fois comme l'indique la figure ci-après :

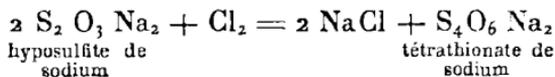


Le tube est rempli d'un liquide coloré; l'un des deux ballonnets (A par exemple) est recouvert de palladium saturé d'hydrogène. Si l'appareil est placé dans une atmosphère contenant du chlore, celui-ci se dissout dans le palladium et réagit avec l'hydrogène dissous dans le métal. La réaction productrice d'HCl a lieu et le dégagement de chaleur échauffant l'air du liquide contenu en A, il se produit une dénivellation dans le tube.

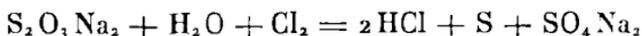
On a imaginé un grand nombre d'appareils basés sur les deux principes précédents avec des variantes de construction : aucun n'a donné de résultats satisfaisants sur le terrain.

Réactions de neutralisation. — 1^o Action de l'hyposulfite de soude.

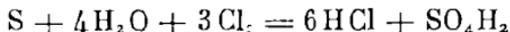
Deux schémas de réaction sont possibles :



ou bien

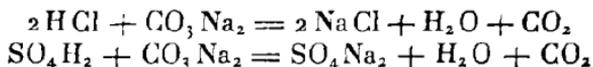


et



C'est surtout le dernier schéma qui se trouve réalisé. On constate que la fixation du chlore par l'hyposulfite correspond à la formation d'acide

chlorhydrique et d'acide sulfurique. C'est pourquoi dans les premiers tampons protecteurs à base d'hyposulfite on a associé à celui-ci du carbonate de soude, pour neutraliser les acides au fur et à mesure de leur production :

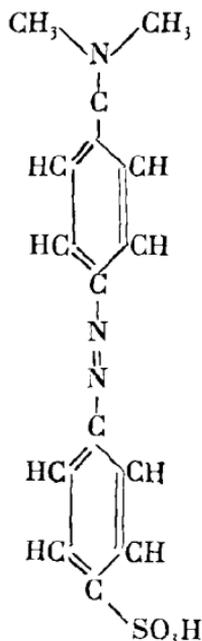


Ces acides détruiraient en effet l'hyposulfite de soude s'ils n'étaient immédiatement fixés :



Non seulement l'hyposulfite serait ainsi détruit, mais l'odeur de SO_2 formé rendrait le masque insupportable. L'ennemi, dans ses premiers tampons à base d'hyposulfite de sodium-carbonate de sodium, a utilisé cette formation d'acide pour indiquer quand le masque est hors d'usage.

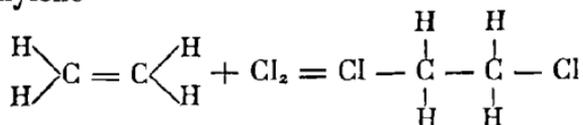
On connaît un grand nombre de matières colorantes organiques qui changent de teinte lorsque le milieu dans lequel elles se trouvent a sa réaction modifiée. Ainsi, le méthylorange



est jaune en solution alcaline, rouge en solution acide. Un masque imprégné de méthylorange restera donc jaune tant qu'il sera alcalin; si les réactifs sont complètement usés, le masque devient acide, sa teinte vire au rouge et on s'aperçoit immédiatement qu'il est à rejeter.

2° Une seconde réaction de fixation du chlore repose sur la facilité avec laquelle il s'unit aux combinaisons organiques non saturées.

Ainsi l'éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ réagit immédiatement avec le chlore pour former du chlorure d'éthylène

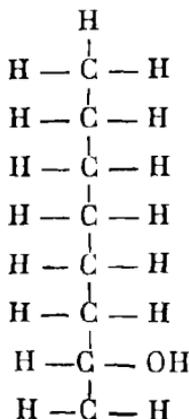


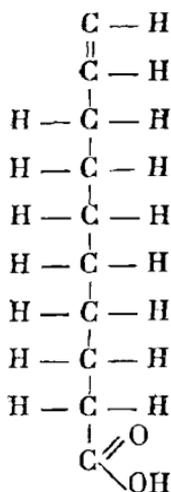
L'éthylène ne peut être employée puisque c'est un gaz à la température ordinaire.

Mais il est d'autres composés non saturés qui sont liquides à la température ordinaire; l'huile de ricin présente cette particularité et est de ce fait parfaitement employable.

L'huile de ricin est un ricinoléate de glycérile $[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COO}]_3 \text{C}_3 \text{H}_7$.

Il réagit par le côté ricinoléique.





Le chlore réagit sur la double soudure qui se trouve entre le 9^e et le 10^e atome de carbone (en commençant le numérotage à partir de l'atome de carbone du carboxyle).

On a employé pendant un certain temps des tampons imprégnés soit d'huile de ricin, soit de ricinoléate de sodium obtenu en mélangeant des solutions alcooliques de soude caustique et d'huile de ricin.

3° Une réaction de fixation souvent utilisée à présent repose sur le pouvoir de dissolution du charbon de bois poreux vis-à-vis de tous les gaz, Ce point sera traité plus en détail dans le chapitre consacré aux appareils de protection.

Brome.

Toxicité : analogue à celle du chlore.

Constantes physico-chimiques :

P. M. 158,7 Densité de vapeur $\frac{158,7}{28,8} = 5,5$

P. E. 63°

La tension de vapeur, à la température ordinaire, est de 20 mm de mercure.

Chaleur de vaporisation : 44 calories.

Disponibilité industrielle. — L'ennemi possède de grands gisements de bromure de potassium. Les Alliés ont été, au début de la campagne, en état d'infériorité à ce point de vue, mais la découverte de nouveaux gisements a permis de rétablir la situation.

Réactions chimiques. — Tout ce qui a été dit à propos du chlore peut être répété pour le brome.

Remarque. — Ce corps n'a été employé qu'au début de la campagne. Actuellement il sert surtout de base à la préparation de dérivés organiques bromés dont il sera question plus loin.

Iode.

Sans importance au point de vue toxique.

II — DÉRIVÉS DES MÉTALLOÏDES BIVALENTS

Acide sulfhydrique (iussité).

Toxicité : agit sur le système nerveux central.
Très toxique.

Constantes physico-chimiques et stabilité :

$$\begin{array}{l} \text{P. M.} \quad 34 \quad \text{Densité} \quad \frac{34}{28,8} = 1,2 \\ \text{P. E.} \quad -62^{\circ} \end{array}$$

La tension de vapeur, à la température ordinaire, est donc supérieure à 1 atmosphère.

Chaleur de vaporisation : 130 calories.

Malheureusement la stabilité de ce composé est insuffisante.

Il n'a pas trouvé d'emploi militaire quant à présent.

La détection et la protection contre ce gaz ne présenteraient aucune difficulté.

Oxydes du soufre.

SO_2 , anhydride sulfureux.

Toxicité : ce gaz est suffocant.

Constantes physico-chimiques :

P. M. 64 Densité par rapport à l'air $\frac{64}{28,8} = 2,2$

P. E. — 8°

Ce gaz n'a pas été employé jusqu'à présent, vraisemblablement parce que sa toxicité a été jugée trop faible. Son utilisation pour la préparation de l'anhydride sulfurique est d'ailleurs plus intéressante.

SO_3 , anhydride sulfurique.

Constantes physico-chimiques :

P. M. 80 Densité de vapeur $\frac{80}{28,8} = 2,8$

P. E. 46° Point de fusion 15°

Chaleur de vaporisation : 84 d'après la loi de Trouton, 80 d'après la loi de Clapeyron-Clausius.

Ce composé, très stable, se prête particulièrement à la formation de colloïdes gazeux.

Disponibilité industrielle. — Depuis que la fabrication industrielle de l'acide sulfurique par le procédé dit par contact s'est généralisée, l'industrie prépare de grandes quantités d'anhydride sulfurique.

Mode de production du nuage particulière. — L'ennemi emploie une dissolution d'anhydride sulfurique dans l'acide chlorhydrique fumant.

Voici la composition d'un mélange employé :

HCl	12 %
SO ₃	88 %

Ce mélange est versé sur de la chaux vive. Les réactions suivantes se produisent :



Ces diverses réactions dégagent une quantité de chaleur telle que la masse s'échauffe considérablement. Or, la réaction (2) est réversible :

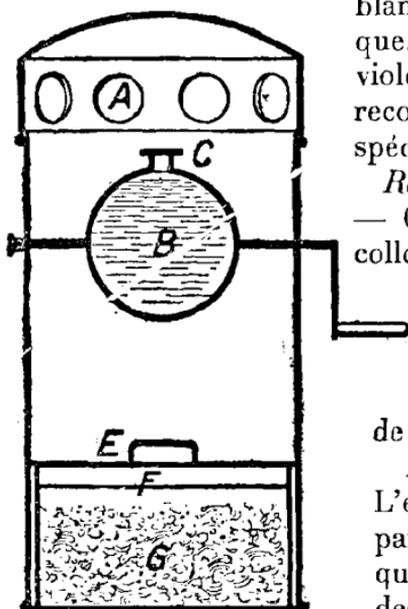


Il se dégage donc, par suite de l'élévation de température, des quantités considérables de SO_3 .

Réactions de détection. — Le nuage de SO_3 est blanc, très dense et opaque. Il provoque une toux violente. Il est inutile de recourir à une réaction spéciale pour le déceler.

Réactions de protection. — Comme il s'agit d'un colloïde gazeux, aucune réaction chimique n'est applicable. Il faut avoir recours à des moyens spéciaux de filtration.

Emploi militaire. — L'ennemi utilise des appareils conformes au croquis ci-contre ainsi que des grenades. L'anhydride sulfurique est plus utilisé comme fumigène que comme toxique. Il y a cependant lieu de se défier des nuages opaques d'anhydride sulfurique, contrairement à



« NEBEL-TOPF »

(Coupe verticale)

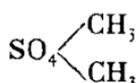
A, trous pour la sortie de la fumée; B, récipient contenant le mélange d'anhydride sulfurique et d'acide chlorhydrique; C, bouchon à vis du récipient; E, couvercle de la boîte à chaux vive; F, toile métallique; G, chaux vive.

l'opinion qui a été publiée à différentes reprises dans des journaux de vulgarisation scientifique.

Éthers de l'acide sulfurique.

L'ennemi a utilisé en 1915 du sulfate de méthyle et du chlorosulfate de méthyle. Ces produits semblent être actuellement abandonnés.

Sulfate de méthyle :



Toxicité. — (Rappelle celle de l'ypérite dont il sera question plus loin.) Agit comme caustique de la muqueuse pulmonaire, irrite les yeux et provoque sur la peau des brûlures allant du premier au troisième degré. Selon Lewin la toxicité est due à la molécule intégrale et non à ses éléments de dissociation : acide sulfurique, alcool méthylique.

Constantes physico-chimiques.

P. M. 126 Densité de vapeur $\frac{126}{28,8} = 4,4$

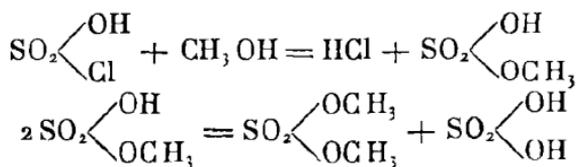
P. E. 180°

Chaleur de vaporisation :

Calculée par la loi de Trouton, 76 calories ;

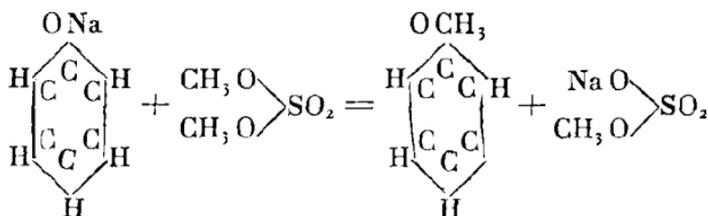
Calculée par la loi de Clapeyron-Clausius, 85 calories.

Disponibilité industrielle. — Il est utilisé en chimie organique pour l'alcoylation des phénols et notamment pour la préparation de l'anisole. Sa préparation industrielle est d'ailleurs des plus simples. Il suffit de faire réagir l'alcool méthylique sur l'acide chlorosulfonique



Réactions de détection et de protection. — La protection et la détection n'ont pas été particulièrement envisagées, en raison de l'abandon de ce composé dans la guerre par gaz.

Sa fixation n'offrirait cependant aucune difficulté : il réagit avec une extrême énergie sur une solution alcaline de phénol :



Il est probable que les alcalins utilisés actuellement dans les masques le fixeraient suffisamment.

Chlorosulfate de méthyle :

Ce corps est un sous-produit de la fabrication du précédent. Sa toxicité est analogue.

Ses constantes physico-chimiques sont à peu près les mêmes.

DÉRIVÉS DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE

(Inusités.)

III — DÉRIVÉS DES MÉTALLOÏDES TRIVALENTS (N, P, As, Sb.)

Bien que plusieurs dérivés gazeux soient toxiques, aucun n'est employable dans la guerre par gaz (1).

(1) Il y a lieu de remarquer que le phosphore blanc a été employé comme produit incendiaire, le phosphore rouge et l'arsenic métallique comme produits fumigènes. On y reviendra plus loin.

IV — DÉRIVÉS DES MÉTALLOÏDES TÉTRA- VALENTS (C, Si, Sn.)

On n'emploie aucun dérivé du silicium. On envisagera dans la troisième partie les dérivés toxiques du carbone. Il en est un dont il est bon de dire quelques mots ici bien qu'il ne soit pas employé dans la guerre par gaz. C'est CO.

Oxyde de carbone (CO).

Toxicité. — C'est un poison de l'hémoglobine au même titre que les vapeurs nitreuses. Bien qu'il ne soit pas employé comme gaz de guerre, il y a lieu de tenir note que tous les explosifs actuellement employés en dégagent des quantités considérables lors de leur emploi.

La poudre sans fumée contenue dans les cartouches de fusil et de mitrailleuse, dans la charge de tir des canons, les explosifs brisants contenus dans les obus en dégagent. Il peut donc s'être produit au cours de la guerre actuelle des empoisonnements par ce gaz.

Constantes physico-chimiques.

P. M. 28 Densité de vapeur $\frac{28}{28,8} = 0,96$

P. E. — 190°

Disponibilité industrielle. — On pourrait en préparer de grandes quantités. Mais la difficulté de le liquéfier ne permet pas son emploi.

Réaction de détection. — La réaction la plus sensible consiste à agiter dans l'atmosphère suspecte du sang très dilué (1 % environ). Le sang prend en présence de traces d'oxyde de carbone une coloration d'un rose vif nettement différente de celle du sang normal.

On peut compléter cette réaction par un examen spectroscopique. La solution de sang oxycarboné

additionnée de sulfure ammonique présente deux bandes d'absorption tandis que la solution du sang normal additionnée du même réactif n'en présente plus qu'une seule.

On a proposé dans le même but l'emploi de papier réactif au chlorure de palladium. L'emploi de ce papier est dangereux en ce sens qu'il peut conduire à des conclusions erronées. La réaction au palladium doit être exécutée avec beaucoup de minutie pour donner des résultats certains.

Réactions de protection. — La protection contre l'oxyde de carbone a provoqué de nombreuses recherches. La solution à laquelle on était arrivé avant la guerre et qu'on emploie encore est l'isolement complet de l'homme d'avec l'atmosphère ambiante à l'aide d'un masque étanche relié à un réservoir d'oxygène pur (Voir chapitre Protection, appareils Draeger, etc.).

Les réactions de fixation de l'oxyde de carbone à la température ordinaire sont peu nombreuses : on peut fixer CO par l'hémoglobine du sang, par un sel de palladium, par du chlorure cuivreux ou par du nickel réduit. Aucun de ces produits n'est utilement employable.

La seule réaction pratiquement utilisable est l'oxydation de l'oxyde de carbone. Malheureusement cette oxydation, qui peut s'effectuer par divers réactifs (anhydride iodique, acide chromique), exige l'emploi d'une température élevée : 60° au moins pour l'acide iodique.

M. le professeur Degrez, de la Faculté de Médecine de Paris, a résolu la question d'une façon très élégante. M. Degrez fait usage de la réaction de l'anhydride iodique

$5 \text{ CO} + \text{I}_2 \text{ O}_5 = 5 \text{ CO}_2 + \text{I}_2$, réaction proposée par Hélier en 1896.

L'échauffement nécessaire du masque est obtenu en utilisant la quantité de chaleur obtenue en faisant réagir les gaz expirés (CO_2 et $\text{H}_2 \text{ O}$) sur un

alcali. Il faut évidemment priver l'air de l'iode provenant de la réaction de fixation.

L'appareil conçu par M. Degrez et ses élèves s'est montré très efficace (1).

V — GROUPE DU CYANOGENÈ

Le cyanogène CN-CN n'a pas été employé, mais on a employé l'acide cyanhydrique, les dérivés chlorés et bromés, ainsi qu'un certain nombre de sulfocyanures.

Acide cyanhydrique.

Toxicité. — C'est un grand toxique agissant sur le système nerveux. Sa valeur comme gaz de guerre a été très discutée. On sait par les documents provenant de l'ennemi que celui-ci considère ce gaz comme inefficace.

Constantes physico-chimiques.

P. M. 27 Densité de vapeur $\frac{27}{28,8} = 0,94$

P. E. 26°

Chaleur de vaporisation : le calcul approximatif par la loi de Clapeyron-Clausius donne 259 calories ; la loi de Trouton donne 232. Mais il y a lieu de tenir compte que l'acide cyanhydrique est un liquide associé et que par conséquent il y a lieu d'employer comme constante non pas 21, mais un nombre intermédiaire entre 21 et 27. Le nombre 259 semble plus vraisemblable.

Stabilité. — L'acide cyanhydrique est très instable. Il se transforme, même à l'abri de la lumière, en paracyanogène. On a cependant pu trouver un stabilisateur (catalyseur négatif de la réaction de polymérisation). Ce catalyseur est tenu secret.

Disponibilité industrielle. — L'industrie dispose

(1) Le tétrachlorure d'étain a été employé comme fumigène.

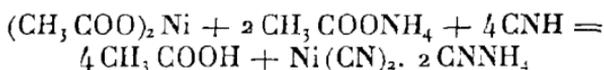
de grandes quantités de cyanure de potassium ou de sodium. Ce composé est en effet utilisé en grande quantité dans les mines d'or. On l'extrait des boues d'épuration du gaz d'éclairage ou on le préparait par synthèse totale.

Réaction de détection. — On a proposé à diverses reprises l'emploi du papier au picrate de soude. L'acide cyanhydrique réagit en effet sur l'acide picrique pour donner une matière colorante rouge (acide isopurpurique).

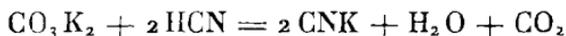
L'emploi de ce réactif étendu sur papier a été préconisé par M. Guignard pour reconnaître la présence du *Phaseolus lunatus* (haricot à acide cyanhydrique) dans le haricot comestible. Cette réaction est très sensible, mais elle est trop lente pour être employée sur le terrain.

L'emploi de papier réactif à base de sulfate de cuivre et de teinture de gaïac conduirait également à des erreurs d'interprétation.

Réactions de protection. — La réaction que l'on a tout d'abord utilisée est la formation d'un cyanure double de nickel et d'ammonium :



Un alcali suffit pour retenir HCN



Dérivés halogénés du cyanogène

Chlorure de cyanogène (CNCl)

Toxicité. — Grand toxique comme HCN, en même temps suffocant.

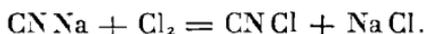
Constantes physico-chimiques.

P. M. 61,5 Densité de vapeur $\frac{61,5}{28,8} = 2,1$

P. E. 12,5°

Chaleur de vaporisation : 97 calories (Trouton);
103 calories (Clapeyron-Clausius).

Disponibilité industrielle. — Il faut préparer ce corps pour les besoins de la guerre par gaz. La réaction de préparation est simple :



Elle peut être menée avec un rendement industriel satisfaisant. Le produit peut être stabilisé suffisamment.

Réactions de détection et de préservation. — La réaction physiologique et la fixation par le charbon de bois sont les seules applicables.

Le bromure et l'iodure possèdent des propriétés analogues. Ils n'ont guère d'intérêt spécial au point de vue de la guerre par gaz.

Les éthers sulfocyaniques seront décrits dans la partie réservée à la description des toxiques de la chimie organique.

B — TOXIQUES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique comporte actuellement plus de 200.000 composés. Il semble donc utile de rechercher une relation entre la constitution et la toxicité.

L'emploi des composés de la chimie organique marque d'ailleurs une évolution de la guerre par gaz : au début l'ennemi utilisa des composés que l'industrie chimique réalisait couramment pour ses besoins.

Au bout d'un certain temps, en raison de l'importance prise par la guerre par gaz on a cherché quels étaient les composés qui étaient susceptibles d'être employés comme toxiques de guerre et on les a préparés pour ce but exclusif, en étudiant

spécialement les synthèses d'emploi industriel possibles.

On peut poser comme règles générales :

1° Les corps que l'on emploie ne sont pas de grands toxiques ni des poisons de l'hémoglobine. La plus grande efficacité sur le champ de bataille est obtenue par des composés caustiques attaquant soit le poumon, soit les yeux, soit le nez, soit la peau.

2° La causticité semble dépendre d'une certaine fragilité de la molécule en présence de l'eau dont sont imprégnés nos tissus.

Si l'on emploie des dérivés halogénés (chlorés, bromés ou iodés), on aura recours aux composés dans lesquels l'atome d'halogène est rattaché à la molécule par des liens fragiles, susceptibles d'une rupture facile. Si l'on emploie des dérivés non saturés, on s'adressera surtout à des composés fournissant aisément des composés d'addition avec l'eau. L'examen de chacun des groupes permettra un exposé plus amplifié de ces règles.

Auparavant, il semble utile de rappeler quelques principes de chimie organique qui permettront de s'orienter plus facilement dans le dédale parfois compliqué des formules de structure. Il est en effet impossible de fournir un exposé complet sans recourir à l'attirail un peu rébarbatif des formules.

La chimie organique décrit les corps contenant du carbone. A la base de la classification se trouvent les composés contenant du carbone et de l'hydrogène.

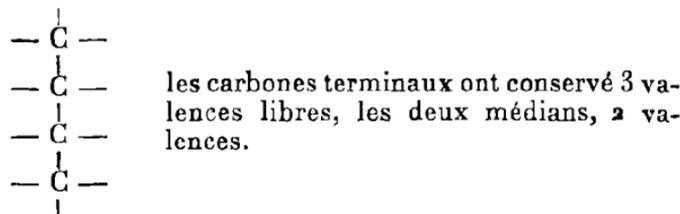
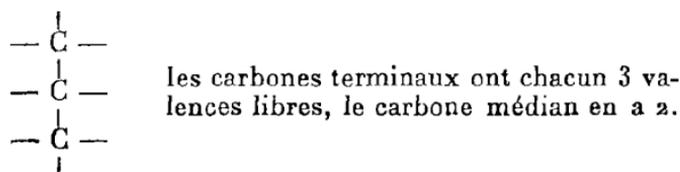
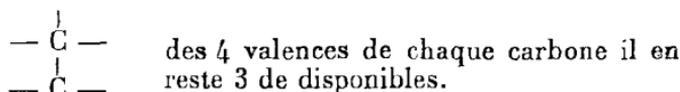
Deux principes permettent d'établir la classification :

a) Le carbone reste tétravalent dans toutes les combinaisons connues (sauf le groupe du triphénylméthyle de Gomberg qui a une importance théorique considérable mais dont il ne sera pas question dans les pages suivantes, et le groupe des carbylamines sur lequel nous reviendrons plus loin);

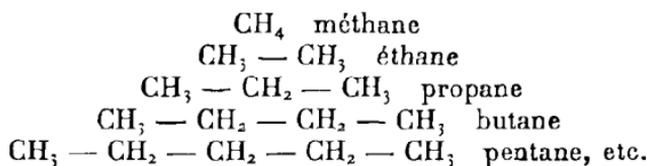
b) Le carbone a la propriété de s'unir à lui-même en échangeant 1, 2 ou 3 valences.

Exemples de types de soudure du carbone à lui-même :

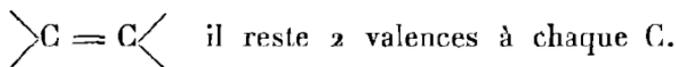
a) Pour une soudure :



En saturant les valences libres par de l'hydrogène et en joignant à la liste le carbone saturé de 4 hydrogènes, on a :



b) Pour deux soudures :



Le composé hydrogéné correspondant est :



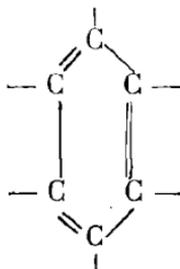
c) Pour trois soudures :

$- C \equiv C -$ Il reste 1 valence libre à chaque carbone.

Le composé hydrogéné résultant est :



Parfois, lorsque la chaîne est suffisamment longue, les deux extrémités se soudent de façon à former une chaîne fermée. La chaîne qui présente cette particularité de la façon la plus remarquable est la chaîne à 6 carbones à trois doubles soudures.



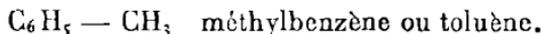
Dans ces conditions, chaque carbone conserve 1 seule valence disponible. Le composé hydrogéné porte le nom de benzène $\text{C}^6 \text{H}^6$.

Supposons qu'on enlève à chacun des groupes précédents un hydrogène. Il reste un résidu de molécule, présentant 1 valence disponible.

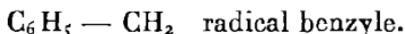
Ainsi :

CH_4	donne CH_3	radical méthyle
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	— C_2H_5	— éthyle
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	— C_3H_7	— propyle
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	— C_4H_9	— butyle
C_6H_6	— C_6H_5	— phényle

Le radical phényle peut s'unir au radical méthyle (ou éthyle, ou butyle...) pour donner un nouvel hydrocarbure :



Celui-ci à son tour peut, par suppression d'un hydrogène du CH_3 , donner un nouveau radical :



Les radicaux se divisent en deux groupes :

Radicaux positifs : tous les radicaux à chaîne ouverte, CH_3 , C_2H_5 ,..., appelés radicaux alkyles ;

Radicaux négatifs : le radical benzyle (radical aryle).

Fonctions. — On peut souder tout radical à un autre élément ou à un groupement renfermant du carbone, de l'oxygène, de l'azote, etc. Suivant le nombre de valences de l'élément considéré ou de valences restantes du groupement considéré, on soudera un ou plusieurs radicaux.

Exemples :

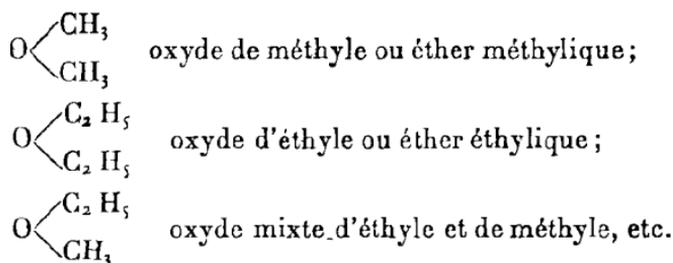
On peut souder un atome de chlore à un radical.

On obtient ainsi :

$\text{CH}_3 \text{Cl}$	chlorure de méthyle
$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Cl}$	— d'éthyle
$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Cl}$	— de phényle
$\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 \text{Cl}$	— de benzyle

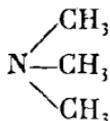
On souderait identiquement des atomes de brome ou d'iode et on formerait les bromures ou iodures correspondants.

On peut souder deux radicaux identiques ou différents à un oxygène :



On souderait identiquement deux radicaux à un soufre pour former des sulfures.

On peut souder trois radicaux à un atome d'azote pour former des amines tertiaires :

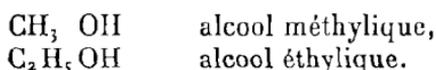


Groupements pouvant s'unir aux radicaux.

De l'oxygène portant un hydrogène conserve 1 valence libre :

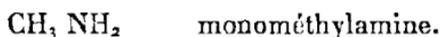


En soudant ce radical (oxhydrile) avec un radical alkyle ou phényle on obtient des alcools :

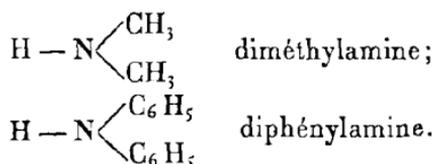


Le groupement SH donne des mercaptans.

Le groupement monovalent obtenu en saturant 2 valences sur 3 de l'azote par de l'hydrogène donnera une amine primaire :



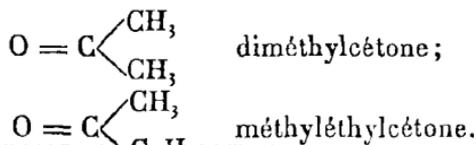
Le groupement bivalent obtenu en saturant 1 valence sur 3 de l'azote fournit par union avec deux radicaux une amine secondaire :



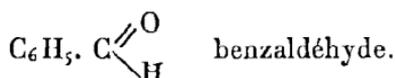
Si on substitue l'arsenic As à l'azote, on obtiendra des mono et bi-arsines.

Fonctions renfermant du carbone, de l'oxygène, de l'azote.

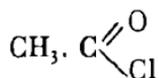
a) *Fonction cétone* — Un carbone portant un oxygène bivalent CO possède 2 valences libres. En les saturant par des radicaux on obtient une cétone :



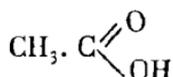
b) *Fonction aldéhyde.* — Un carbone portant par 2 valences un oxygène, par la troisième un hydrogène, constitue le groupement caractéristique des aldéhydes. Ce groupement est monovalent :



c) *Fonction chlorure acide.* — Si à l'hydrogène du groupe aldéhyde on substitue un halogène, Cl, Br, I, on obtient un chlorure, bromure ou iodure acide :



d) *Fonction acide.* — S'obtient en remplaçant le Cl de l'exemple précédent par OH :



Fonction renfermant C et N. — L'azote trivalent sature 3 sur 4 des valences du carbone. Il reste 1 valence libre. On obtient, par combinaison avec des radicaux, des *nitriles* :



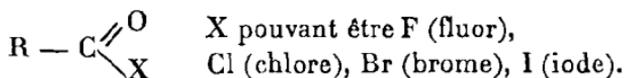
Les fonctions se classent également en fonctions positives et en fonctions négatives.

Fonctions positives : NH_2 ;

Fonctions négatives : OH, S, Cl, COOH, CN.

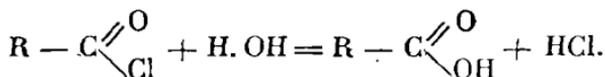
I — FLUORURES, CHLORURES, BROMURES, IODURES ACIDES.

En désignant par R un radical quelconque, la formule générale est :



Deux composés de cette classe ont été employés : le chlorure acide de l'acide formique monochloré (phosgène ou oxychlorure de carbone) et le fluorure acide de l'acide acétique.

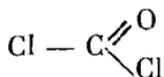
Ces composés sont caustiques par le fait de la fragilité avec laquelle l'atome de chlore est rattaché à la molécule. Il suffit de très faibles quantités d'eau pour qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et un acide organique.



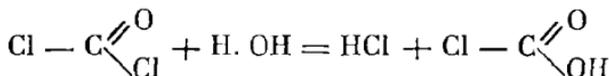
Phosgène

Constitution chimique. — On peut le considérer comme formé par l'union de la fonction chlorure

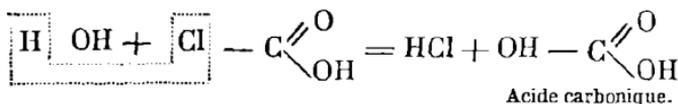
acide — $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ avec un atome de Cl.



L'action de l'eau donnera



Ce dernier composé est lui-même instable, il réagit avec l'eau.



Toxicité. — Agit comme caustique par libération de l'acide chlorhydrique. Agit surtout sur les voies respiratoires.

Constantes physico-chimiques.

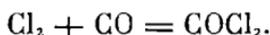
$$\text{P. M. } 99 \quad \text{Dens. de vap. } \frac{99}{28,8} = 3,4$$

$$\text{P. E. } 8^\circ \text{ (} 281^\circ \text{ absolus)}$$

La tension de vapeur à la température ordinaire est donc supérieure à 1 atmosphère.

La chaleur de vaporisation est d'après la loi de Trouton 60, d'après la loi de Clapeyron 62.

Disponibilités industrielles. — L'oxychlorure de carbone était utilisé dans l'industrie pour la synthèse de certains composés organiques. La synthèse utilisée industriellement consiste à faire agir du chlore sur de l'oxyde de carbone en se servant d'un catalyseur approprié.



L'équation indique qu'il suffit de faire agir volume à volume les deux gaz.

Comme on ne peut obtenir ce résultat avec une précision mathématique, il en résulte que le phosgène peut renfermer un excès de chlore.

Si au cours de la préparation il y avait eu à un moment un excès d'oxyde de carbone, celui-ci ne se serait pas liquéfié.

Le phosgène employé par l'ennemi renferme toujours un excès de chlore.

On peut se rendre aisément compte de la teneur en chlore du phosgène employé par l'ennemi en prenant son point d'ébullition. Le point d'ébullition d'une substance est plus élevé quand on dissout dans ce composé une autre substance. On peut par le calcul déterminer l'élévation du point d'ébullition.

D'après Van 't Hoff, l'élévation du point d'ébullition obtenue en dissolvant dans 100 gr d'un composé quelconque est égale à $\frac{RT^2}{Q}$.

R est la constante des gaz parfaits $\frac{p_0 v_0}{273}$;

T la température absolue d'ébullition;

Q la chaleur de vaporisation.

En appliquant cette formule pour le phosgène, on trouve que 1 molécule-gramme dissoute dans

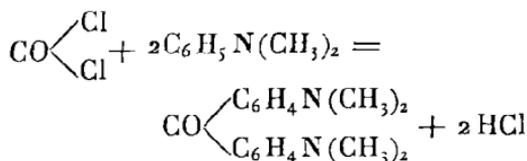
100 gr élèverait la température d'ébullition de 31°. Une molécule-gramme dissoute dans 1 kg élèverait cette température de 3°,1. Or la molécule-gramme de chlore pèse 71. Le point d'ébullition de phosgène contenant 7 % de chlore serait de 16°. Le point d'ébullition du phosgène qui se trouve dans les obus allemands est d'environ 10°. Il en résulte qu'il renferme environ 5 % de chlore.

Réactions de détection et de fixation. — 1) Le phosgène réagit avec la vapeur d'eau pour donner de l'acide chlorhydrique. Il en résulte que l'on pourrait employer pour déceler le phosgène le brûleur à alcool et à toile métallique de cuivre décrit à l'article Chlore.

2) La réaction organoleptique : l'odeur caractéristique du phosgène est de loin la plus sensible. L'odeur du phosgène est caractéristique et ne s'oublie pas, une fois qu'on la connaît.

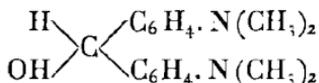
Elle est d'ailleurs appuyée par une réaction physiologique très curieuse connue sous le nom de réaction du tabac. Si on fume après avoir respiré une quantité même très faible de phosgène, on sent à nouveau le gaz, même si l'endroit où l'on se trouve n'est pas contaminé. Cette réaction peut encore se produire plusieurs heures après qu'on a inhalé un peu de phosgène.

3) Une réaction utilisable dans les laboratoires, mais non sur le terrain, réside dans la propriété qu'a le phosgène de produire facilement des matières colorantes. Si on fait réagir du phosgène sur de la diméthylaniline (amine tertiaire) on obtient la réaction suivante :



Le composé obtenu est connu sous le nom de
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

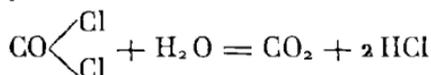
cetone de Michler. Traité par l'hydrogène naissant il donne l'alcool



qui forme avec les acides des sels d'un très beau bleu à condition qu'il n'y ait pas d'excès d'acide. La réaction est plus sensible encore si on remplace dans la réaction précédente la diméthylaniline par de la paradiméthylaminobenzaldéhyde.

Cette réaction est très sensible; elle peut être utilisée avantageusement dans des recherches de laboratoire. Sur le terrain, la réaction olfactive suffit amplement.

Réaction de fixation. — 1° L'eau décompose le phosgène :

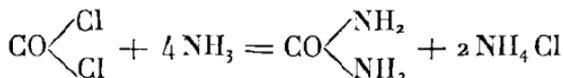


La transformation est très lente. Une addition de soude qui fixe l'acide chlorhydrique formé :

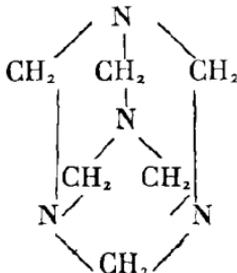


n'accélère pas considérablement la réaction.

2° L'ammoniaque réagit énergiquement et rapidement pour donner de l'urée :

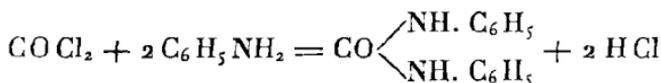


L'hexaméthylènetétramine (produit de condensation du formol avec l'ammoniaque) réagit de la même manière :

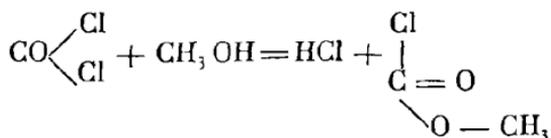


Ce produit se décompose en effet en formol et ammoniaque et réagit par l'ammoniaque dégagé.

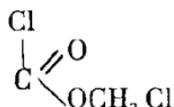
3° Les amines secondaires réagissent de la même façon en donnant des urées substituées :



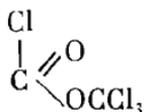
Il faut joindre à l'étude du phosgène celle des dérivés chlorés de son éther méthylique. Ce dernier s'obtient en faisant agir le phosgène sur l'alcool méthylique :



On a utilisé deux dérivés chlorés : le dérivé monochloré



et le dérivé trichloré



Chloroformiate de méthyle monochloré ou palite.

Il s'obtient aisément en faisant agir le phosgène sur l'alcool méthylique et en chlorant le produit obtenu.

Ses propriétés toxiques et chimiques se rapprochent du phosgène.

Tout ce qui a été dit pour la détection et la protection du phosgène peut être répété sans modification.

L'emploi du composé suivant a d'ailleurs fait abandonner l'emploi du dérivé monochloré.

Chloroformiate de méthyle trichloré.

Toxicité. — Il agit comme caustique du poumon en provoquant de l'œdème. Il est en même temps lacrymogène.

Propriétés physico-chimiques. — La formule de ce composé indique qu'il a un poids moléculaire double de celui du phosgène soit 198. D'où le nom de diphosgène donné à ce composé.

$$\text{Densité de vapeur : } \frac{198}{28,8} = 6,9$$

Chaleur de vaporisation : 42 calories.

Disponibilités industrielles. — Ce produit a été préparé spécialement en vue de son utilisation dans la guerre par gaz. La synthèse en est aisée et on peut le produire rapidement en grandes quantités.

Réactions de détection et de protection. — La meilleure réaction de détection est la réaction physiologique. Ce produit possède identiquement la même odeur que le phosgène. La réaction dite du tabac se produit également lorsqu'on a aspiré de faibles quantités de ce composé.

La seule protection efficace contre ce corps est donnée par la filtration sur charbon de bois.

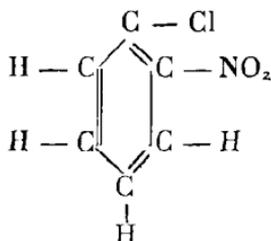
Fluorures acides.

Le seul fluorure acide dont l'emploi ait été proposé est le fluorure d'acétyle. Il ne semble pas que ce composé, dont le point d'ébullition est de 27°, présente des avantages notables.

II — DÉRIVÉS CHLORONITRÉS

La présence dans une molécule organique d'un groupe nitré NO₂ à côté d'un atome de Cl rend la liaison de celui-ci avec l'ensemble de la molécule

beaucoup plus fragile. Ainsi le chloronitrobenzène, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot Cl$.



peut réagir par son atome de chlore dans des conditions où le dérivé chloré n'agit pas. Le chloronitrobenzène attaque d'ailleurs la peau.

De tout ce groupe, un seul dérivé a retenu l'attention : c'est la *chloropicrine*.

Chloropicrine.

Formule chimique : CCl_3NO_2 .

P. M. 164,5 P^t Eb : 112°

D. de vapeur $\frac{164,5}{28,8} = 5,7$

La tension de vapeur, à température ordinaire, est de l'ordre de grandeur de la tension de la vapeur d'eau.

Chaleur latente de vaporisation :

a) D'après Clapcyron-Clausius : 46,8 ;

b) D'après Trouton : 49,1 calories.

La stabilité chimique de ce corps est parfaite.

Disponibilités industrielles — La chloropicrine peut s'obtenir très aisément et à peu de frais, soit par l'action du chlorure de chaux sur l'acide picrique, soit par l'action de l'hypochlorite de soude sur le picrate de soude.

Toxicité. — Caustique du poumon, déterminant de l'œdème pulmonaire. Lacrymogène.

Réactions de détection. — La réaction organoleptique est très sensible. Cependant l'odeur de la chloropicrine, lorsque celle-ci est mélangée au phosgène ou au chloroformiate de méthyle trichloré

(ce qui est le cas général), est masquée par celle, plus pénétrante, de ces derniers corps.

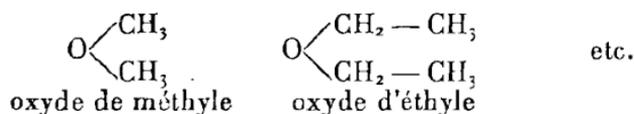
De toute façon cependant la réaction olfactive, sur le terrain, suffira.

En laboratoire, on peut utiliser la réaction de détection donnée par le colonel Harrison : coloration rose en présence d'une solution alcoolique d'aldéhyde crotonique et de β naphтол en milieu alcalin (1).

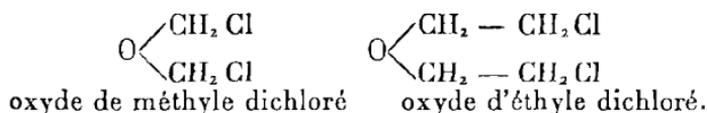
Réaction de protection. — La chloropicrine ne présente pas de réactions chimiques susceptibles d'être utilisées dans un masque : toutes les réactions de transformation de la chloropicrine exigent une température trop élevée. Seul le pouvoir d'absorption du charbon de bois peut être utilisé. Un charbon de bois de bonne qualité absorbe 7 % de son poids de chloropicrine.

III — DÉRIVÉS RENFERMANT DE L'OXYGÈNE ET DU CHLORE

Si on considère les éthers oxydes de la série aliphatique :



et qu'on remplace dans ceux-ci un atome d'H du groupe terminal par un atome de chlore, on obtient des éthers dichlorés :

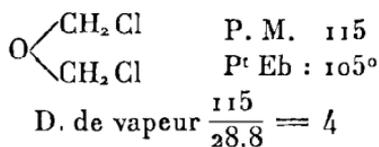


Ces composés exercent une action caustique sur

(1) On prépare le réactif en dissolvant 2 gr de β -naphтол et 0,5 d'aldéhyde crotonique dans 100 cm³ d'alcool. Au moment de l'emploi on introduit dans un tube à essai 1 cm³ de cette solution, 2 cm³ d'une solution aqueuse de soude caustique à 5 % et 20 cm³ d'alcool à 50°.

la peau et les muqueuses, propriété vraisemblablement due à la position de l'oxygène et du chlore dans la molécule. Un seul composé de cette catégorie est employé :

L'oxyde de méthyle dichloré. — Formule :



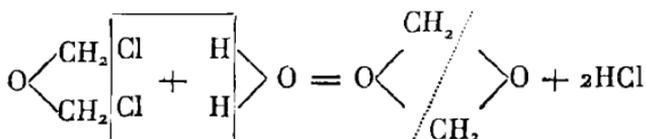
Chaleur latente de vaporisation :

a) Clapeyron : 63 cal. ;

b) Trouton : 69 cal.

Toxicité. — Caustique ; semble agir sur le nerf labyrinthique, occasionnant des vertiges.

Réaction de détection. — Ce composé réagit facilement avec l'eau :



Le dioxyméthylène formé se résout en deux molécules de formol 2HCOH.

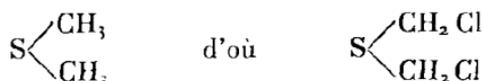
L'odeur caractéristique de formol est donc un indice de la présence de ce corps.

Réaction de protection. — Elle n'a pas encore été étudiée spécialement, mais il est certain que les alcalis pourront fixer ce composé.

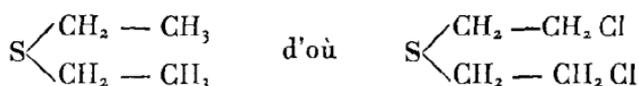
De toute façon l'absorption par le charbon de bois sera un moyen efficace.

IV — DÉRIVÉS SULFOCHLORÉS

Ce groupe dérive du précédent par substitution du soufre à l'oxygène dans la molécule. Ainsi, le corps correspondant à l'éther méthylique serait :



Celui correspondant à l'éther éthylique serait :



Il semble que les propriétés caustiques de ces corps proviennent de la position relative du soufre par rapport au chlore. Mais il semble également prouvé par des expériences de physiologie que la longueur de la chaîne de carbone intercalée entre le soufre et le carbone a une influence. Ainsi, de tous les termes de la série, celui qui présente le maximum d'agressivité, et qui d'ailleurs est le seul employé, est le *sulfure d'éthyle dichloré* (nom de guerre : ypérite).

Toxicité. — Caustique, attaque les muqueuses et la peau. Absorbé en grande quantité, provoque de l'œdème pulmonaire. Mais, en raison de sa faible tension de vapeur et de la forte densité de celle-ci, son action s'exerce de préférence sur la gorge (laryngite), les yeux (conjonctivite) et la peau (pouvoir vésicant).

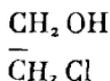
Constantes physico-chimiques :

P. M. 159	P ^t Eb. 212°
D. de vap. $\frac{159}{28,8} = 5,5$	P ^t Fus. 13°
Chal. lat. vap. (Trouton) : 64,5 cal.	

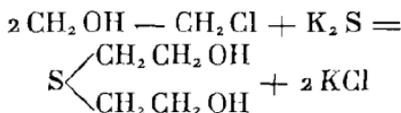
La tension de vapeur est donc faible à la température ordinaire, mais elle est suffisante pour créer des atmosphères agressives.

Disponibilités industrielles. — Ce produit est préparé uniquement pour les besoins de la guerre par gaz. Deux méthodes de synthèse sont connues :

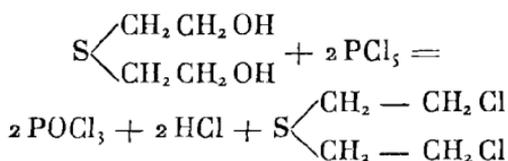
a) *Méthode de Victor Meyer.* — Elle consiste à préparer tout d'abord la monochlorhydrine du glycol, dont la formule est :



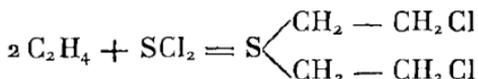
et à faire réagir deux molécules de ce composé sur du sulfure de potassium en solution aqueuse :



On traite ensuite le produit obtenu par deux molécules de PCl_5 .



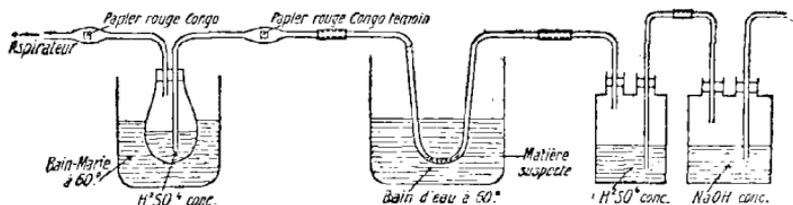
b) *Méthode de Guthrie.* — Elle est la seule industrielle appliquée actuellement. Elle consiste à faire réagir l'éthylène sur le chlorure de soufre.



Réactions de détection. — Le sulfure d'éthyle dichloré possède une faible odeur d'essence de moutarde. La réaction olfactive peut donc être en défaut, surtout si la température est peu élevée. On peut reconnaître si les terrains sont infectés par l'ypérite, grâce aux réactions suivantes :

1° Les vapeurs de sulfure d'éthyle dichloré sont décomposées par le passage à travers l'acide sulfurique à la température de 60° en dégageant de l'acide chlorhydrique libre, que l'on peut reconnaître à l'aide de papier au rouge Congo.

L'appareil dont croquis ci-dessous peut être utilisé :



2° Les vapeurs d'ypérite précipitent en blanc une solution alcaline de β naphthol. La formule du réactif est la suivante :

Dissoudre 1 gr de β naphthol dans 10 cm³ de soude normale, et compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

3° Les vapeurs de sulfure d'éthyle dichloré précipitent en blanc une solution alcoolique de chlorure de platine à 1 %.

4° Les mêmes vapeurs précipitent en blanc une solution saturée de sublimé corrosif (1).

Réactions de protection. — Il faut distinguer la protection de l'individu se trouvant sous un bombardement par obus à ypérite et la protection collective qui consiste dans la destruction de l'ypérite persistant sur le terrain après un bombardement.

a) *Protection de l'individu.* — En raison de sa tension de vapeur faible, et de sa densité de vapeur élevée, l'ypérite s'attaque surtout à la peau. La filtration au travers d'un masque quelconque suffit pour protéger les organes respiratoires et le visage.

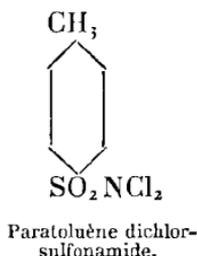
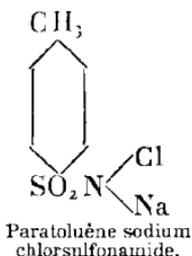
La protection de la peau est assurée si un vêtement suffisamment étanche couvre celle-ci. Au point de vue de l'étanchéité, on peut considérer comme satisfaisant, la toile imprégnée d'huile de lin cuite.

On a préconisé divers réactifs chimiques qui rempliraient le même rôle que l'huile de lin.

(1) M. Grignard a indiqué récemment la réaction suivante :

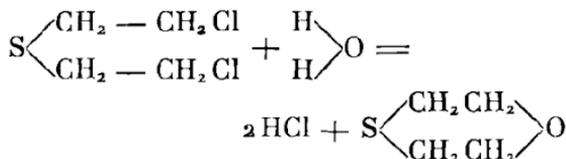


Le sulfure d'éthyle diiodé est un corps cristallisé fondant à 62° complètement insoluble dans l'eau. La sensibilité de la réaction est de $\frac{1}{40.000}$. La réaction doit s'effectuer à chaud ou être catalysée par un sel de cuivre.



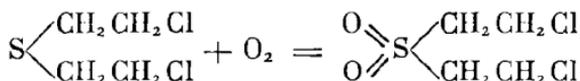
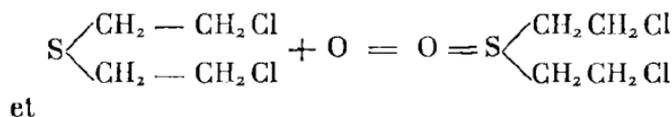
b) *Protection collective.* — Le sulfure d'éthyle dichloré peut être détruit par hydrolyse ou par oxydation.

α) *Hydrolyse.* — L'eau détruit à la longue l'ypérite. Le schéma de la réaction est le suivant :



Une agitation suffisamment longue de vêtements imprégnés d'ypérite avec de l'eau froide suffit donc à la destruction de ce composé. De même la pluie finirait par détruire l'ypérite répandue au voisinage des trous d'obus.

β) *Destruction par oxydation.* — Le sulfure d'éthyle dichloré peut donner par oxydation les composés suivants :



Ces composés ayant des points d'ébullition beaucoup plus élevés, et étant à leur tour décomposés par hydrolyse, deviennent inoffensifs.

Les oxydants employés sont surtout le chlorure de chaux et le permanganate de potassium.

Le chlorure de chaux a été préconisé pour la
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

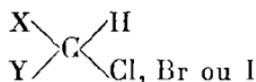
destruction de l'ypérite sur le terrain. Mais, bien que le prix de ce produit chimique soit peu élevé, il faut en utiliser des quantités telles (vingt fois la quantité d'ypérite à détruire) que ce mode de désinfection du terrain présente de sérieuses difficultés.

L'enfouissement de la couche superficielle, en augmentant les contacts, et en favorisant l'hydrolyse par l'humidité du sol, et l'oxydation par l'oxygène de l'air, constitue une méthode plus pratique et moins onéreuse.

V — DÉRIVÉS DU MÉTHYLÈNE A HALOGÈNE LABILE

M. le professeur Job a établi la théorie suivante :

Considérons un atome de C portant d'une part un Cl, Br ou I, de seconde part un atome d'H, de troisième et de quatrième part des radicaux négatifs ou un radical négatif et un H. Un tel composé sera lacrymogène. Schématiquement il pourra être représenté par :

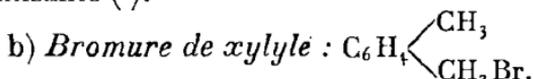


X étant un radical négatif, et Y un radical négatif ou un H.

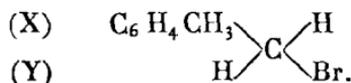
L'acide acétique CH_3COOH est dissocié électrolytiquement en un ion $\overset{+}{\text{H}}$ et un ion $\text{CH}_3\overset{-}{\text{COO}}$. Considérons l'acide que l'on obtiendrait en substituant à un H de l'ion négatif un radical méthyle. On observe que l'acide méthylacétique ou propionique obtenu est moins dissocié que l'acide acétique.

D'autre part, si l'on substitue à un H de l'ion négatif CH_3COO , un radical phényle, on obtient un acide plus dissocié, l'acide phénylacétique ou α toluidique. On appelle le radical méthyle radical positif, et le radical phényle, radical négatif.

Réaction de protection. — L'absorption par un corps gras ou le charbon de bois est largement suffisante (1).



Formule détaillée :



Constante physico-chimiques :

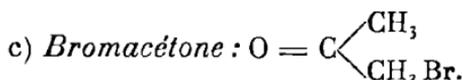
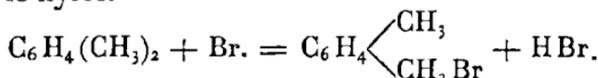
P. M. 185 D. de vap. $\frac{185}{28,8} = 6,4$

P^t Ebull. 112° environ (2).

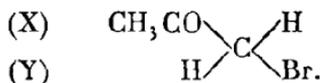
Chal. vap. 50 cal. environ (2).

Toxicité, réaction de détection, réaction de protection. — Voir le précédent.

Disponibilités industrielles. — On le prépare comme le précédent, sauf qu'on remplace le toluène par le xylol.



Formule détaillée :



Toxicité, réaction de détection, réaction de protection. — Voir les précédents.

Constantes physico-chimiques :

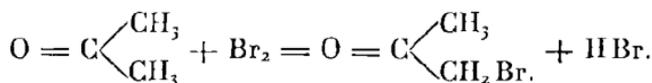
P. M. 137. D. de vap. $\frac{137}{28,8} = 4,7$

P^t Ebull. } Voir remarque précédente.
 Chal. vap. }

(1) Le dérivé nitré en position ortho est encore beaucoup plus agressif.

(2) Ces chiffres ne sont pas absolus, ces corps ne pouvant être soumis à l'ébullition à la pression normale sans subir de décomposition.

Disponibilités industrielles. — On l'obtient en bromant l'acétone.



d) *Iodacétate d'éthyle* : $\text{CH}_3 \text{COO C}_2 \text{H}_4 \text{I}$.

Toxicité, réaction de détection et de protection.
— Voir les précédents.

Disponibilités industrielles. — On le prépare pour les besoins de la guerre par gaz par des procédés tenus secrets.

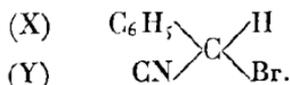
2^e SOUS-GROUPE

X et Y sont deux radicaux négatifs.

Le seul dérivé de ce groupe employé est le *dérivé bromé du nitrile de l'acide phénylacétique* (1).



Formule détaillée :



Toxicité, détection et protection comme pour les précédents.

Constantes physico-chimiques :

$$\begin{array}{l} \text{P. M. } 196 \quad \text{D. de vap. } \frac{196}{28,8} = 6,8 \\ \text{Pt Ebull. } 147^\circ \quad \left. \begin{array}{l} \\ \text{Chal. vap.} \end{array} \right\} \text{ Voir remarque précédente.} \end{array}$$

Disponibilités industrielles. — On le prépare par des procédés tenus secrets.

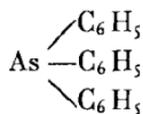
VI — DÉRIVÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Les seuls utilisés actuellement sont des dérivés

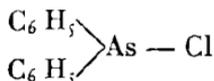
(1) Le dérivé chloré correspondant est également lacrymogène, mais il n'a pas été employé.

de l'arsenic. Ils sont caractérisés au point de vue de leur toxicité par une action sternutatoire énergique. Le mécanisme de cette toxicité n'est pas connu.

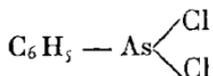
Formules générales. — L'arsenic peut être trivalent ou pentavalent. Il est trivalent dans la triphénylarsine, la monochlordiphénylarsine et la monophényldichlorarsine. Dans le premier de ces corps, les trois valences sont saturées par un radical phényle.



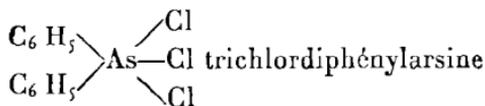
Dans le second, deux valences sont saturées par un radical phényle, et la valence restante par un Cl.



Dans le troisième, une valence est saturée par un phényle, les deux autres chacune par un Cl.

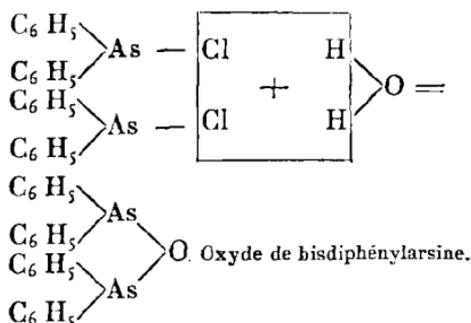


Dans les dérivés pentavalents les deux valences supplémentaires de l'As sont saturées par du Cl.

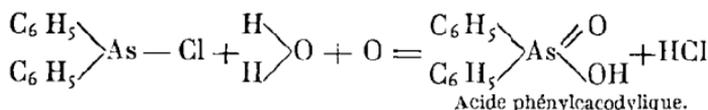


A côté de ces dérivés chlorés il existe un certain nombre de dérivés phénylés et oxygénés qui dérivent facilement des précédents par des réactions simples. Par exemple :

L'action de l'eau sur deux molécules de diphenylmonochlorarsine donne :

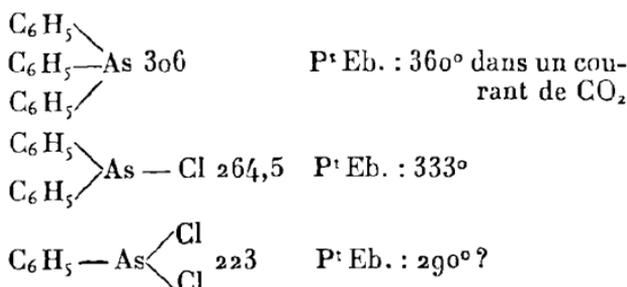


L'action de l'eau et de l'oxygène sur le même composé donne de l'acide phénylacodylique, où l'As est pentavalent.



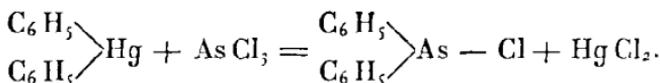
Constantes physico-chimiques :

P. M. :



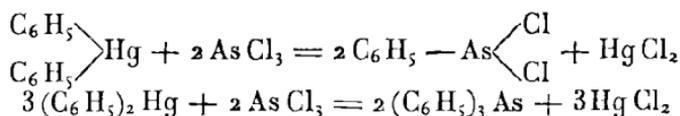
Ces composés formant des colloïdes gazeux, les constantes physico-chimiques données pour les autres corps n'ont pas d'intérêt.

Disponibilités industrielles. — Le composé principalement employé par l'ennemi est la diphenylmonochlorarsine. On l'obtient par l'action du trichlorure d'As sur le mercure-diphényle.

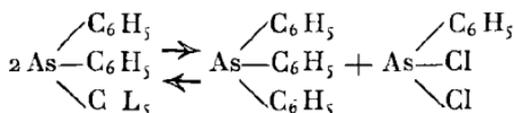


Mais, si l'on tient compte des réactions suivantes
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui peuvent se produire entre le chlorure d'As et le mercure-diphényle :



ainsi que de la réaction d'équilibre :



on voit que le produit employé sera toujours un mélange en proportions variables des trois dérivés précités (1).

En outre, dans les trous d'obus, en suite de la réaction d'hydrolyse et de la réaction d'hydrolyse et d'oxydation, on retrouvera de l'oxyde de bisdiphénylarsine et de l'acide phénylacodylique.

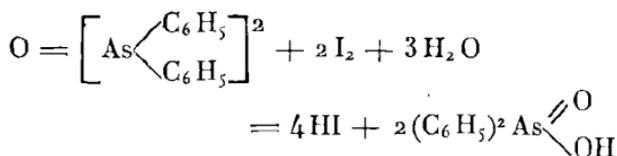
Réactions de détection. — On reconnaîtra très facilement qu'on se trouve sous un bombardement par obus à arsine par l'effet sternutatoire absolument caractéristique de ces composés.

Il peut arriver qu'on ait à reconnaître si l'eau des trous d'obus renferme des arsines. Il faut se rappeler que l'arsenic est dissimulé dans la molécule d'arsine et échappe aux réactions générales de ce corps. Les moyens habituels de rechercher l'arsenic sont donc déficients.

La méthode suivante, mise au point au Laboratoire de l'Armée, permet de reconnaître rapidement si l'eau renferme de l'arsine en dissolution.

Cette méthode est basée sur l'oxydabilité de l'oxyde de bisdiphénylarsine, et est facilement exécutable, même dans un laboratoire du front. Elle est l'application de la réaction suivante :

(1) On connaît actuellement des méthodes permettant d'obtenir la monochlor ou la dichlorophénylarsine à l'état de pureté.



Par conséquent, 127 gr d'iode correspondent à 118^g 5 d'oxyde de bisdiphénylarsine. Un litre de solution normale d'iode correspond à 118^g 5 d'oxyde de bisdiphénylarsine.

1 litre de solution $\frac{\text{N}}{1.000}$ correspond à 0^g 1185 d'oxyde.

1 cm³ de solution $\frac{\text{N}}{1.000}$ correspond à 0^g 0001185 d'oxyde.

A titre d'exemple, voici quelques dosages.

1 cm³ d'I $\frac{\text{N}}{1.000}$ a été décoloré par :

4,6 cm³ de solution aqueuse saturée d'arsine à 18°.

43 cm³ de solution aqueuse saturée d'arsine à 18° diluée 10 fois.

80 cm³ de solution aqueuse saturée d'arsine à 18° diluée 20 fois.

Sensibilité de la réaction. — En diluant 1 cm³ de la solution d'I $\frac{\text{N}}{1.000}$ dans 450 cm³ d'eau distillée, la coloration est encore nettement perceptible. Pour voir si les éléments contenus dans l'eau de pluie ne nuisaient pas à la sensibilité, on a refait les mêmes essais avec de l'eau puisée au canal. Cette eau a été saturée à 18° par de l'arsine et on a préparé des solutions plus faibles en diluant à 10 volumes avec la même eau.

1 cm³ I $\frac{\text{N}}{1.000}$ a été décoloré par 4,5 cm³ de solution saturée à 18°.

1 cm³ I $\frac{\text{N}}{1.000}$ a été décoloré par 35 cm³ de solution saturée à 18° diluée 10 fois.

Il fallait 300 cm³ de l'eau telle quelle pour rendre difficilement perceptible la coloration de 1 cm³ d'iode $\frac{N}{1.000}$.

Il est à remarquer que, pour obtenir de bons résultats avec des concentrations aussi faibles en iode, il faut additionner l'eau d'une certaine quantité de KI (1 ou 2 %).

Il faut employer un empois d'amidon soigneusement filtré. Toute eau décolorant l'iode à raison de moins de 100 cm³ pour 1 cm³ d'I $\frac{N}{1.000}$ doit donc être considérée comme suspecte.

Réaction de protection. — Aucune réaction chimique, pas plus qu'aucune absorption physique, n'est possible vis-à-vis de colloïdes gazeux. La question de la protection individuelle contre les colloïdes gazeux reste ouverte.

Quant à la désinfection du terrain, les réactions d'hydrolyse et d'oxydation qui se produisent par le fait des agents atmosphériques suffisent.

VII — DÉRIVÉS AZOTÉS

Les seuls dérivés azotés employés actuellement sont les dérivés des carbylamines.

Certains éthers de l'acide sulfocyanhydrique sont susceptibles d'emploi, mais n'ont pas encore été utilisés jusqu'à ce jour.

Chlorure de phénylcarbylamine.

Formule : C₆H₅ — N = CCl₂.

Toxicité. — Il agit par ses propriétés caustiques, mais ne semble pas être très agressif. Il possède en surplus une odeur extrêmement désagréable. Il est lacrymogène et attaque la gorge.

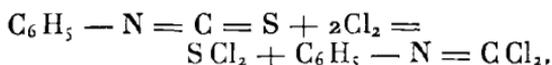
Constantes physico-chimiques :

$$P. M. \quad 174 \quad D. \text{ de vap. } \frac{174}{28,8} \Rightarrow 6.$$

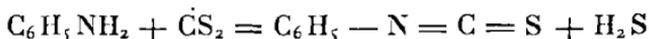
P^r Eb. 209 à 210°.

Chal. lat. vap. 58 cal.

Disponibilités industrielles. — Ce produit doit être préparé pour les besoins de la guerre par gaz, et on l'obtient par action du Cl sur l'isosulfocyanate de phényle.



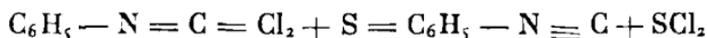
Quant à l'isosulfocyanate de phényle, on l'obtient par l'action du sulfure de carbone sur l'aniline.



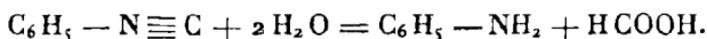
Réaction de détection. — L'odeur est caractéristique. La terre imprégnée de ce produit dégage une odeur de raifort très nette.

On peut reconnaître dans des échantillons de terre la présence de ce composé en distillant dans un courant de vapeur d'eau. La réaction se produit en deux phases.

1^o $C_6H_5 - N = C = Cl_2$ réagit sur le S dont le produit est toujours accompagné.



2^o La carbylamine formée est saponifiée par la vapeur d'eau en produisant de l'acide formique et de l'aniline.



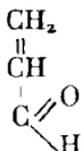
Réaction de protection. — La fixation par le charbon de bois suffit (1).

(1) La toxicité des éthers de l'acide sulfocyanhydrique a été étudiée. Mais ces composés n'ont pas été employés sur le terrain.

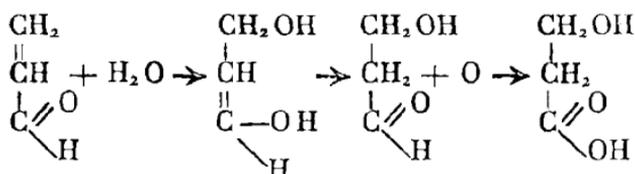
VIII — DÉRIVÉS NON SATURÉS

Le seul dérivé employé actuellement est l'*acroléine* (nom de guerre : papite).

Formule :



Toxicité. — Produit suffocant. Le mécanisme de la toxicité repose sans doute sur la saturation de la double soudure par fixation d'eau au sein des tissus, qui conduit finalement à la formation d'aldéhyde et d'acide lactique (1).



Constantes physico-chimiques :

$$\text{P. M. } 56 \quad \text{D. de vap. } \frac{56}{28,8} = 1,9$$

$$\text{P}^t \text{ Eb. : } 52,5$$

$$\text{Chal. vap. (Trouton) : } 122 \text{ cal.}$$

Disponibilités industrielles. — On peut la pré-

(1) La toxicité provient probablement de l'existence des deux doubles soudures



Les célénes de Slandinger dont le type le plus simple répond à la formule

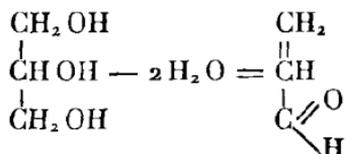


sont toxiques. Elles réagissent facilement avec l'eau pour donner de l'acide acétique



La céléne ne présente d'ailleurs aucun intérêt actuel dans la guerre par gaz.

parer en grande quantité par déshydratation de la glycérine.



Le produit ainsi obtenu se polymérise facilement. On le stabilise par une méthode spéciale.

Réaction de détection. — La réaction physiologique est suffisamment caractéristique. On n'aura pas l'occasion de le rechercher sur le terrain : en raison de son point d'ébullition très bas, ce produit disparaît rapidement.

Réaction de protection. — L'absorption par le charbon de bois suffit.



TROISIÈME PARTIE

LA PROTECTION CONTRE LES GAZ

Nous nous bornerons uniquement à l'exposé de la partie physico-chimique de la question.

Les mesures de protection se rangent en deux groupes bien déterminés suivant qu'elles sont prises pour protéger l'individu considéré isolément, ou la collectivité.

I — PROTECTION INDIVIDUELLE

Les mesures à prendre sont de trois ordres :

1° Il faut tout d'abord enseigner d'une façon élémentaire au soldat quel genre de danger il court. Cet enseignement doit être suffisamment net et précis pour empêcher la propagation de toute légende démoralisante ;

2° Il faut le doter d'appareils de protection convenables ;

3° Il faut lui apprendre à se servir convenablement des appareils qu'on lui donne et lui démontrer que ces appareils méritent sa confiance.

Le 1° et le 3° font partie de l'enseignement à donner à la troupe. Nous n'en parlerons donc pas ici et nous aborderons directement la description des appareils de protection.

Appareils individuels de protection. — Ils sont de deux types : l'un permet d'isoler complètement l'individu du milieu dans lequel il se meut, l'appareil comprenant un réservoir d'oxygène ; le second type repose sur le fait que l'atmosphère

intoxiquée par une vague ou par des obus toxiques est toujours suffisamment riche en oxygène pour fournir après filtration un air respirable.

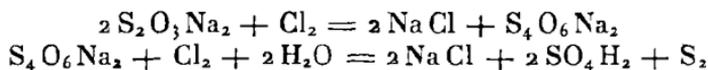
Il y a, au point de vue chimique, peu de chose à dire des appareils du premier type : ces appareils avaient été conçus longtemps avant la guerre pour assurer le sauvetage dans les mines de houille après des explosions de grisou. Il en existait divers types : Tissot, Draeger, Vaninot, Fanzy, etc.

Ces appareils assurent évidemment une protection très efficace contre tous les gaz, quels qu'ils soient, même contre les colloïdes gazeux. Cependant leur encombrement est très grand. Leur maniement délicat nécessite que le soldat soit très minutieusement instruit de leur fonctionnement, ils sont d'un prix très élevé, exigent la formation de réserves assez importantes de bouteilles d'oxygène. Ces différentes raisons leur ont fait préférer les appareils à filtration.

Principe de la filtration d'air.

1. Filtration chimique :

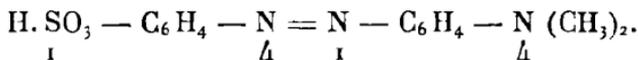
1° L'aptitude réactionnelle très grande du gaz chlore a orienté la recherche vers l'établissement de filtres épurant l'atmosphère par des réactions chimiques. La réaction à laquelle on a songé en premier lieu est la réaction du chlore sur l'hyposulfite de soude :



On a donc établi pour la protection contre le gaz chlore des tampons imprégnés d'une solution assez concentrée d'hyposulfite de soude. Pour neutraliser l'acide sulfurique au fur et à mesure de sa formation, la solution était également additionnée de carbonate de sodium. Enfin, pour éviter la dessiccation trop rapide du tampon, on y ajoutait également un peu de glycérine.

Ce tampon avait été dès le début légèrement perfectionné par les Allemands. Il est une question que nous aurons à nous poser dans la suite et à laquelle il est assez difficile de répondre : quand peut-on considérer un masque comme épuisé ?

Dans le cas d'un tampon à hyposulfite et à carbonate de soude on peut considérer le tampon comme épuisé lorsque sa réaction, alcaline au début, est devenue acide par suite de la formation d'acide sulfurique conformément à l'équation rappelée ci-dessus. Les tampons allemands du début renfermaient des traces d'une matière colorante : l'hélianthine (acide diméthylamidoazobenzènesulfonique)



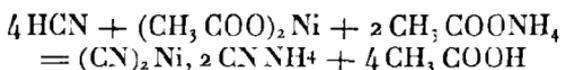
substance virant au rouge au contact des acides. Tout masque présentant une teinte rouge était donc épuisé et devait être rejeté.

La solution alcaline d'hyposulfite est également celle qui a été employée dans les appareils Vermorel. Une autre réaction de fixation du chlore repose sur la propriété qu'a le chlore de s'unir très facilement avec les composés organiques non saturés : un exemple de ces corps est fourni par l'huile de ricin. On a donc peu à peu substitué au tampon à l'hyposulfite de soude des tampons imprégnés d'une solution alcoolique alcaline d'huile de ricin. Cette solution avait en outre l'avantage d'exercer une absorption physique sur laquelle nous reviendrons par la suite.

2° Ces recherches sur la fixation du chlore par voie chimique sont les premières qui avaient été faites, immédiatement après la bataille de Steenstraete.

Elles ont été immédiatement suivies par des recherches sur la fixation de l'acide cyanhydrique dont on redoutait fort l'emploi à cette époque et sur la fixation du phosgène dont on commençait à

pressentir le rôle important. On s'est arrêté immédiatement, pour la fixation de l'acide cyanhydrique, à l'emploi de sels de nickel. L'équation de fixation est la suivante :

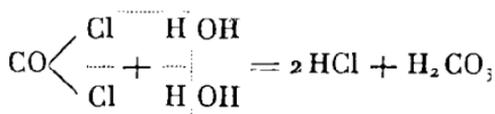


3° L'emploi de moins en moins probable d'acide cyanhydrique diminue fort l'importance accordée à cette réaction. Au surplus, d'autres absorbants dont nous aurons l'occasion de parler par la suite sont capables de fixer HCN.

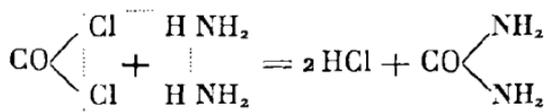
La fixation du phosgène a donné lieu à de plus grosses difficultés.

Nous avons vu plus haut un certain nombre de réactions de l'oxychlorure de carbone.

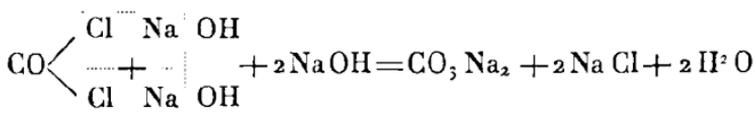
a) L'oxychlorure de carbone réagit sur l'eau pour donner de l'anhydride carbonique et de l'acide chlorhydrique.



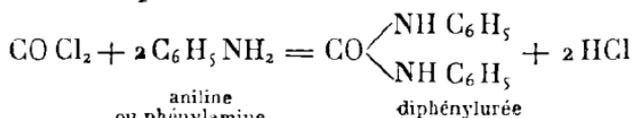
b) CO Cl₂ réagit sur l'ammoniaque pour donner de l'urée.



c) CO Cl₂ réagit sur les bases pour donner des chlorures et des carbonates.



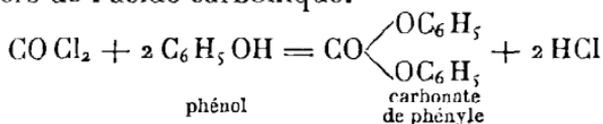
d) CO Cl₂ réagit sur les amines primaires ou secondaires pour donner des urées substituées.



aniline
ou phénylamine

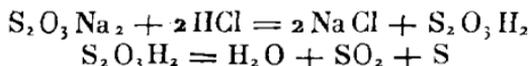
diphénylurée

e) CO Cl_2 réagit sur les phénols pour donner des éthers de l'acide carbonique.



Il importe, pour mettre en évidence les raisons déterminantes du choix qui a été fait, de rappeler quelques considérations théoriques :

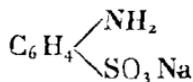
Si on étudie diverses réactions chimiques on constate que certaines ont lieu très rapidement : si on verse une solution de sulfate de sodium dans une solution de chlorure de baryum, il se produit instantanément un précipité de sulfate de baryum. D'autre part si on verse de l'acide chlorhydrique dans une solution d'hyposulfite de soude, il se produit de l'acide hyposulfureux qui se décompose spontanément en anhydride sulfureux, soufre et eau.



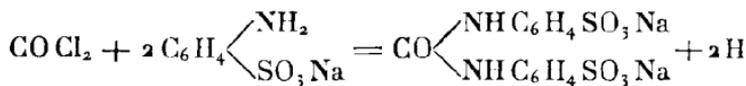
Mais, dans ce cas, le trouble dû à la formation de soufre n'apparaît pas instantanément comme le trouble dû à la formation de sulfate de baryte dans l'exemple précédent, c'est qu'ici on a affaire à une réaction lente.

On comprend immédiatement qu'il y a intérêt pour la constitution de filtres pour gaz asphyxiants à s'adresser à des réactions rapides.

Or, des réactions examinées plus haut, la réaction de fixation sur l'ammoniaque est certainement la plus rapide. Mais, en raison de son odeur forte désagréable et de sa toxicité propre, on a renoncé tout d'abord à cette réaction, et les deux réactions auxquelles on a eu recours ont été la fixation par le phénol en milieu alcalin et la fixation par une amine secondaire. L'amine choisie a été le sulfanilate de soude.

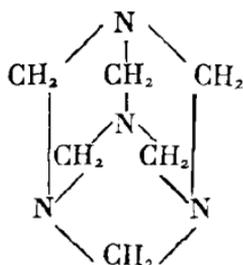


La réaction de fixation est en tous points semblable à celle qui a été écrite pour l'aniline.



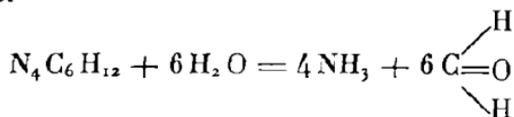
Cependant l'idée de recourir à la réaction de fixation par l'ammoniaque a conduit à rechercher une combinaison de l'ammoniaque non toxique, sans odeur, et qui dans son action sur le phosgène réagirait comme l'ammoniaque.

Or, on connaît un composé chimique présentant ces conditions : c'est l'hexaméthylènetétramine (urotropine) composé d'ammoniaque et de formol répondant à la formule suivante :



globalement $\text{N}_4 \text{C}_6 \text{H}_{12}$.

En présence de vapeur d'eau ce composé se comporte comme un mélange de formol et d'ammoniaque.



C'est le composé à peu près uniquement employé actuellement comme fixateur de phosgène.

2. Filtration physique.

Dès le début de la guerre par gaz l'ennemi avait fait également usage de produits lacrymogènes.

Les seuls produits employés étaient le bromure de benzyle et le bromure de xylyle. Nous avons vu que ces produits étaient lacrymogènes, mais que leur action sur le poumon était à peu près nulle.

En complétant le tampon à hyposulfite de soude par une paire de lunettes bien étanches, on assurait une protection suffisante.

Peu à peu on vit employer la bromacétone, le chloroformiate de méthyle monochloré, le chloroformiate de méthyle trichloré, la chloropicrine.

Or, ces produits sont à la fois des lacrymogènes et des caustiques énergiques du poumon. La combinaison d'une paire de lunettes et d'un tampon à hyposulfite de soude ne pouvait plus assurer une protection suffisante, la plupart de ces produits traversent le tampon et causent alors de la gêne respiratoire.

D'un autre côté, il n'y a pas de réaction chimique suffisamment rapide pour fixer ces produits.

Mais à ce moment on avait déjà préconisé l'emploi de l'huile de ricin pour retenir le chlore.

Or l'huile de ricin, comme un grand nombre de corps gras⁽¹⁾, possède un pouvoir dissolvant très marqué vis-à-vis des composés odorants. C'est un fait dont l'observation remonte à très longtemps et dont on a réalisé une application industrielle dans l'extraction des parfums floraux. Ce procédé est connu sous le nom d'enfleurage.

La couche d'huile de ricin s'est donc montrée comme un filtre efficace des lacrymogènes à activité chimique trop peu marquée pour qu'on puisse réaliser une filtration chimique. L'action de l'huile de ricin est une action purement physique de dissolution. Cette constatation a conduit à envisager si un dissolvant plus énergique et plus général ne pouvait être employé.

Il est un fait connu, c'est la facilité très grande avec laquelle le charbon de bois — préparé de

(1) Il convient de rappeler que les corps gras sont des éthers de la glycérine et que la paraffine solide ou liquide qui est un hydrocarbure ne possède que l'aspect extérieur des corps gras naturels, mais non leurs propriétés physiques et chimiques.

façon à être très poreux — absorbe la plupart des gaz. Le pouvoir absorbant du charbon a été étudié, pour les gaz, au point de vue physico-chimique, et bien qu'en raison des diversités très grandes des échantillons examinés les résultats ne soient pas toujours très concordants, on a cependant pu mettre au point une méthode permettant de déterminer la quantité de chloropicrine absorbée par différents échantillons de charbon de bois avant que la chloropicrine ne traverse le filtre.

En général, les charbons de bois utilisés par les alliés et par l'ennemi absorbent 10 à 15 % de leur poids de chloropicrine.

Ainsi, théoriquement, un masque allemand qui renferme 37 gr de charbon de bois peut absorber 4 gr de chloropicrine.

L'absorption pour le chlore est un peu moindre, les différents types de charbon de bois absorbent en moyenne 7 % de leur poids.

Il est très possible que l'absorption par le charbon de bois puisse être améliorée.

Certains échantillons examinés ont absorbé plus de leur poids en chloropicrine.

Ces données suffisent pour apprécier approximativement quelle est la durée probable d'un masque :

Un homme fait en moyenne 20 inspirations par minute, en comptant le volume en moyenne à 500 cm³ il fait passer dans ses poumons 10 litres par minute. Considérons un air vicié à raison de 4 gr de chloropicrine par mètre cube. Le masque allemand pourra protéger pendant environ 100 minutes. Il y a cependant lieu de faire remarquer que ces calculs sont théoriques et qu'il faut tenir compte d'un certain coefficient de sécurité. Il y a lieu de tenir compte également que si la concentration augmente, la pénétration sera beaucoup plus rapide. Enfin, si le charbon de bois est disposé en couche mince, de grand diamètre,

la protection qu'il assure sera moins bonne que s'il est disposé sur une grande épaisseur et un petit diamètre. La protection par le charbon de bois est employée dans un grand nombre d'appareils : chez les Français dans le masque Tissot, l'appareil ARS, chez les Anglais dans le *box respirator* et chez les Allemands dans leur masque actuel.

3. Filtration mécanique.

L'utilisation du charbon de bois répondait à une extension de la guerre par gaz, c'est-à-dire l'emploi de composés à faible réactivité chimique dont le type le plus marquant est la chloropicrine.

L'évolution de la guerre par gaz marque une lutte entre le projectile et la cuirasse. Si l'emploi de composés tels que la chloropicrine a causé la faillite de la filtration chimique, l'emploi des colloïdes gazeux a été la mise en faillite de la filtration physique. On a donc dû recourir à la filtration mécanique. Les différents belligérants essaient en ce moment l'emploi de tampons de molleton placés devant les appareils de protection et destinés à assurer une filtration mécanique de l'air inspiré.

La question est encore trop récente pour qu'on puisse discuter l'efficacité de ces nouveaux dispositifs.

L'évolution des types d'appareils de protection.

L'exposé qui précède des principes qui règlent le choix des substances à employer pour la création des divers appareils de protection, va nous permettre de passer rapidement en revue les divers types d'appareils successivement employés par les armées belligérantes.

L'évolution correspond à l'emploi successif de composés fixables chimiquement, de composés agressifs à faible réactivité chimique, enfin de colloïdes gazeux.

1. *Masques français.*

Le premier type a été le tampon à hyposulfite de soude alcalin, ainsi que les lunettes protectrices. Le réactif est de l'hyposulfite alcalin, la matière absorbante de la gaze hydrophile sur laquelle le réactif est étalé.

Ce premier type a fait place rapidement au masque M₂ qui avant d'avoir l'aspect actuel a passé par diverses transformations de détail peu importantes : ainsi tout d'abord le masque et les lunettes étaient séparés, actuellement le tout est réuni. La partie filtrante se compose de deux couches :

a) Une couche blanche composée de 12 couches de gaze hydrophile imprégnée d'une solution alcoolique alcaline d'huile de ricin additionnée d'une certaine quantité de glycérine. Cette couche protège contre le chlore et le brome par action chimique et par absorption physique de certains lacrymogènes : bromure de benzyle, de xyle, chloroformiate de méthyle monochloré, etc. ;

b) Une couche verte imprégnée d'une solution aqueuse d'urotropine et d'acétate de nickel, additionnée de glycérine pour éviter la dessiccation trop rapide de la couche. Cette couche peut préserver contre le phosgène, l'acide cyanhydrique.

A côté de ce premier type s'en est bientôt présenté un second : l'appareil Tissot.

La disposition essentielle de l'appareil Tissot, disposition que nous retrouverons dans le *box respirator* anglais, consiste à séparer le filtre du masque proprement dit. Le filtre qui comprend essentiellement comme réactifs de la paille de bois imprégnée de ricinate de soude, de la paille de fer imprégnée de soude, et une couche de charbon de bois, est constitué par une boîte métallique que l'on porte sur le dos. Cette boîte est réunie au masque par un tube de caoutchouc. Un dispositif spécial (soupape de Bunsen) permet de ne se servir

du filtre que lors de l'inspiration, les gaz de l'expiration passant par la soupape en question.

Enfin il a été créé un type plus réduit de cet appareil : le masque ARS. Le système chimique se compose à peu près des mêmes ingrédients : un fixateur chimique, oxyde de zinc, et un filtre de charbon de bois. Le filtre est dans une cartouche qui se visse sur le masque. Le système des soupapes est maintenu.

Dans le Tissot et l'ARS un dispositif spécial empêche la buée de se condenser sur les verres de visée.

2. *Masques anglais.*

Les premiers types étaient constitués par des cagoules imprégnées au début soit de sulfanilate, soit d'une solution alcaline de phénol. L'usure rapide de ce dernier réactif par les gaz de l'expiration avait déjà fait munir les cagoules de la soupape de Bunsen.

Le réactif phénate de soude a dû également être assez rapidement abandonné pour être remplacé par l'hexaméthylènetétramine.

L'emploi de plus en plus fréquent de gaz susceptibles d'une fixation physique a fait abandonner la cagoule pour un appareil analogue au Tissot : le *box respirator*. Dans le *box respirator* la boîte renfermant les deux filtres : fixateur chimique à base de chaux sodée et de permanganate de potassium, fixateur physique à base de charbon de bois, est reliée au masque proprement dit par un tube de caoutchouc. Une soupape permet l'expiration directe dans l'air.

Ce qui distingue ce masque du Tissot, c'est une pince nasale et un embout. La respiration nasale est ainsi complètement arrêtée. Ce dispositif présente cet avantage, c'est qu'au cas où l'un des viseurs viendrait à être brisé, la préservation demeure complète, ce qui n'est pas le cas avec l'appareil Tissot.

3. *Masques allemands.*

Tout au début, les Allemands ont employé le tampon imprégné d'hyposulfite de soude alcalin et additionné de méthylorange, dont la variation de teinte indiquait l'usure du masque.

Ce type a fait place au modèle actuel, masque sur lequel se visse une cartouche renfermant le filtre. Ce modèle n'a guère varié ; toutefois, la composition du filtre a présenté des variations.

Le premier remplissage consistait en pierre ponce granulée imprégnée de carbonate de potasse et roulée dans du charbon de bois.

A ce remplissage en a succédé un autre formé de trois couches : une couche externe décrite comme ci-dessus, une couche moyenne composée de 25 gr de charbon de bois finement granulé, une couche interne composée de granules très fins de pierre ponce imprégnés d'hexaméthylènetétramine. Les modèles plus récents portant la marque 11-C-11 ne diffèrent de ce modèle que par l'épaisseur de la couche de charbon de bois, qui a été augmentée d'environ 50 %.

Le masque allemand ne comporte aucune sou-pape : les gaz expirés retraversent la cartouche et, par suite de la forte quantité de vapeur d'eau qu'ils contiennent, colmatent celle-ci rapidement.

Durée d'efficacité des différents types de masques.

Cette question a une importance capitale. La complexité du masque actuel ne permet plus l'emploi d'une matière colorante dont le changement de teinte indiquerait l'usure du réactif chimique.

Il est donc nécessaire par des essais de laboratoire de déterminer la durée d'un masque. Voici quelques indications à ce sujet.

Le masque M 2 résiste dans une atmosphère à :

1/2.000 de chlore	pendant 4 à 5 heures
1/500	— 50 minutes à 1 heure.
1/5.000 de phosgène	5 à 6 heures
1/1.000 de chloroformiate de méthyle trichloré	10 à 12 heures.

Le masque Tissot grand modèle (peu employé actuellement) résiste pendant une centaine d'heures. Le petit modèle, généralement employé, 60 heures environ.

Le *box respirator* anglais a une durée d'une vingtaine d'heures dans les concentrations habituelles du champ de bataille et avec les produits actuellement employés.

Le masque allemand a été soigneusement étudié par M. le professeur Baker.

Il reste efficace plus de 10 minutes dans une atmosphère à 1/200 de phosgène. Il en est de même dans une atmosphère à 1/125 de phosgène, mais alors le masque devient insupportable tant la cartouche a été échauffée par la réaction chimique.

Dans une atmosphère à 1/300 en volume, soit 267 gr par mètre cube, il passe les 5 premières minutes une atmosphère contenant 30 % de la concentration primitive en chloropicrine. Les 10 minutes suivantes une atmosphère à 60 % de la concentration initiale.

Dans une atmosphère à 1/1.000 en chloropicrine, soit à 8^{gr}5 par mètre cube, l'atmosphère qui a traversé le masque est, au bout des 5 premières minutes, à 2 % de la concentration primitive, 10 % pendant les 10 minutes suivantes et 25 % de la concentration primitive.

Dans une atmosphère à 1/500 d'acide cyanhydrique il ne passe que des traces pendant 5 minutes, une atmosphère à 1/2.000 pendant les 10 minutes qui suivent.

L'emploi des gaz toxiques et surtout du gaz phosgène à très haute concentration par bombar-

dement à l'aide de mortiers de tranchée a conduit à rechercher l'efficacité dans ces conditions.

Le *box respirator* protège 1 minute 30 secondes dans une concentration à 15 % en volume, soit 600 gr par mètre cube. Il protège 15 à 20 minutes dans une atmosphère à 100 gr par mètre cube. Le masque allemand est bon, mais inférieur au masque anglais à ce point de vue.

II. — PROTECTION COLLECTIVE

La protection collective comporte une série de mesures que nous allons passer rapidement en revue, en nous plaçant au point de vue des rapports qu'ont ces questions avec la chimie et la physique.

A. Service de renseignements touchant les gaz ennemis. — Une protection efficace ne peut être assurée que pour autant que l'on connaisse les produits toxiques employés par l'ennemi.

La guerre par gaz s'est perfectionnée petit à petit; des toxiques nouveaux peuvent être employés: il convient, lorsqu'un produit nouveau est employé, de pouvoir établir le plus tôt possible la nature chimique de ce produit. Seul un examen méthodique et constant des projectiles ennemis non éclatés, par un laboratoire outillé dans ce but, peut donner des résultats dans cet ordre d'idées. On a préconisé la prise d'échantillon sur le champ de bataille à l'aide d'ampoules scellées dans lequel le vide a été préalablement fait et dont on brise la pointe dans l'atmosphère infestée. Cette méthode ne peut donner aucun résultat. En effet les ampoules contiennent 1 litre; si on se trouve dans une concentration à 4 gr par mètre cube, concentration à 1/1.000 en volume qui est la moyenne sur le champ de bataille, on recueille dans une ampoule 4 mgr de ce produit. On ne peut faire quoi que ce soit comme détermination analytique sur une aussi faible quantité.

On a également préconisé l'emploi de papiers réactifs spéciaux : ainsi un papier amidonné imprégné d'iodure de potassium bleuit dans une atmosphère de chlore.

Un papier imprégné de picrate de soude rougit dans une atmosphère renfermant de l'acide cyanhydrique, etc.

C'est rendre un mauvais service à l'armée de campagne que de lui indiquer ces moyens, absolument inapplicables sur le champ de bataille. L'emploi de papiers réactifs est à proscrire de la façon la plus absolue. Il existe un certain nombre de détecteurs physico-chimiques : leur valeur pratique n'est pas meilleure.

On reconnaîtra qu'un terrain est soumis à un bombardement par obus toxiques à l'éclatement tout spécial de ceux-ci : c'est notamment le cas des obus à ypérite, le seul gaz réellement insidieux employé. Pour les obus à arsines, qui ont un éclatement normal, l'action sternutatoire se produit bien avant qu'une intoxication soit à craindre.

B. Préservation des tranchées. Refoulement de la vague, etc. — On a proposé divers moyens pour refouler la vague, la faire dévier, la neutraliser chimiquement. Tous ces moyens sont fantaisistes.

C. Neutralisation du terrain infecté par des liquides toxiques. — On a proposé d'arroser le terrain à l'aide d'appareils spéciaux (Vermorel) permettant de lancer en pluie un liquide contenant en solution des composés chimiques susceptibles de fixer les toxiques.

On a proposé l'emploi de solution d'hyposulfite de soude. M. le professeur Desgrez a proposé l'emploi d'une solution de polysulfure alcalin.

Pour la destruction de l'ypérite on a proposé l'emploi de chlorure de chaux sec (CaOCl_2). Les quantités de réactif à employer doivent être massives ; ainsi pour détruire 1 kg d'ypérite il faut

20 kg de chlorure de chaux. Si l'on se rappelle qu'un obus de 77^{mm} renferme 700 gr de toxique, un obus de 105^{mm} 1^{kg} 700, on voit à quelles quantités énormes de réactif il faut avoir recours.

Si l'on ajoute à cela que le Vermorel est un appareil délicat qui, faute d'un entretien constant et d'un maniement prudent, est le plus souvent endommagé, on comprendra que l'on ait abandonné ces divers moyens pour recourir à des moyens plus simples, tels l'allumage d'un feu sur le terrain, le retournement du sol à la bêche ou simplement l'attente de l'action destructive de l'humidité sur l'ypérite.

Une question que l'on a à se poser fréquemment est la suivante : quand un terrain infecté peut-il être réoccupé ? Si le terrain a été infecté par tout toxique autre que l'ypérite, il peut être occupé immédiatement après. Dans des tranchées profondes une ventilation à l'aide d'éventail de tranchée suffira. Les hommes doivent, bien entendu, être porteurs du masque.

Pour ce qui est de l'ypérite, le terrain ne pourra être réoccupé avant deux ou trois jours. On recherchera auparavant, par la méthode indiquée plus haut, la présence d'ypérite dans le terrain. Au cas où pour une raison militaire le terrain devrait continuer à être occupé malgré l'infection par l'ypérite, il y a lieu de munir les hommes de vêtements spéciaux en toile imprégnée d'huile de lin, ainsi que de gants faits avec le même tissu.

Ces différentes questions, ainsi que celles des abris spéciaux, s'écartent, comme on le voit, de plus en plus de la partie chimique du sujet.

Pour ce qui est des abris spéciaux notamment, la configuration du sol sur le front belge ne permet pas de les employer dans la majeure partie des cas.

Il suffit donc pour ces diverses questions de s'en référer aux instructions militaires.

QUATRIÈME PARTIE

MODE D'EMPLOI DES GAZ DE COMBAT

A — LA VAGUE

Le mode d'emploi de gaz toxiques sous forme de vagues consiste essentiellement à libérer en un temps aussi court que possible une quantité aussi grande que possible de gaz toxique lorsque le vent souffle vers l'ennemi.

Le moteur de la vague est donc le vent. On ne pourra par conséquent employer ce mode d'attaque que si on est certain de la persistance en direction du vent pendant un certain temps. En second lieu, le vent en chassant le nuage toxique le dilue plus ou moins rapidement. Il y a un optimum de vitesse pour l'obtention d'une vague suffisamment dense.

D'autres conditions climatiques peuvent influencer : la pluie rabat le nuage toxique. On ne peut donc pas faire de vague par temps de pluie. Le temps brumeux est moins défavorable.

La nécessité de libérer en un temps très court une grande quantité de gaz limite évidemment le choix des toxiques à employer. Seront seuls utilisables, les composés ayant un point d'ébullition inférieur à la température habituelle, en d'autres termes, les composés ayant une tension de vapeur supérieure à 1 atmosphère à la température ordinaire. Il n'y a que le chlore et le phosgène qui réalisent ces conditions, parmi les gaz de combat.

Pour différentes raisons qui vont être énumérées ci-après, l'attaque par vagues est abandonnée.

Nous passerons donc rapidement sur les dispositifs d'emploi.

Le gaz est amené dans les tranchées de première ligne, dans des bouteilles d'acier, où il est à l'état liquide. Le tube de vidange plonge jusqu'à 1 cm du fond de la bonbonne renfermant le gaz liquéfié. En



ouvrant le robinet R, par suite de la pression qui règne en A (et nous savons qu'en vertu du choix du gaz, cette pression est supérieure à 1 atmosphère), le gaz jaillit par le tube d'échappement, d'une longueur de 3 ou 4 m., attaché à la bonbonne.

Les fines gouttelettes liquides projetées ainsi dans l'atmosphère se volatilisent rapidement, et un nuage dense se forme à 3 ou 4 m de l'orifice du tube.

L'expérience a démontré que pour obtenir un nuage suffisamment dense, il faut avoir des postes d'émission assez rapprochés : une distance de 25 m en moyenne suffit. La quantité de gaz libéré peut être d'environ une demi-tonne à l'heure par poste. Il en résulte que la dépense en toxique peut atteindre en chiffres ronds la quantité de 20 tonnes par kilomètre-heure.

Les inconvénients de la vague sont les suivants :

1° La nécessité d'apporter dans les tranchées de première ligne un matériel considérable et lourd. En effet, un tube ne contient que 30 ou 35 kg, et la bonbonne vide pèse autant que son contenu. Il faudra donc 600 bonbonnes pour réaliser une vague de 1 km-heure. Le transport d'une telle quantité de matériel est difficile à effectuer sans

éveiller l'attention de l'ennemi toujours proche, puisque cette arme ne peut être utilisée efficacement qu'à une distance relativement faible de l'ennemi. Au surplus, les travaux de raccordement des bonbonnes à la tuyauterie d'échappement produisent un bruit caractéristique ;

2° Les énormes quantités de matière et de matériel nécessaires, qui en font un mode d'attaque extrêmement dispendieux ;

3° Le fait d'être sous la dépendance des conditions climatériques. C'est un sérieux inconvénient, puisqu'il restreint la liberté d'action. Les seuls vents favorables sont des vents d'une vitesse de 10 km à l'heure. Si le vent est plus faible, la vague obtenue est dense, mais l'inconstance des vents faibles est telle, qu'une vague, faite dans ces conditions, peut se retourner contre l'assaillant. Les vents de 20 km à l'heure sont beaucoup plus constants, mais ils disloquent la vague.

B — LES OBUS TOXIQUES

L'obus à produit toxique ne diffère pas énormément de l'obus brisant ordinaire. En réalité il n'en diffère que par le fait que la plus grande partie de l'explosif est remplacée par un produit toxique. Les autres parties, fusée, gaine-relais, sont identiques.

Il est donc utile de donner une description sommaire de l'obus explosif moderne.

Description de l'obus explosif. — Prenons à titre d'exemple l'obus allongé du calibre de 77^{mm} employé par les Allemands (Voir croquis ci-après).

L'obus se compose d'un corps cylindrique en fonte aciérée dont les parois ont une épaisseur de 10 mm, se terminant en forme d'ogive à sa partie supérieure. L'ouverture supérieure, appelée *œil*, est filetée et porte la fusée.

Le mécanisme du fonctionnement est le suivant :

Les explosifs employés dans les obus modernes : acide picrique fondu, TNT fondu (pur ou mélangé de nitrate ammonique), explosifs Favier, etc., n'explodent pas sous l'action du fulminate seul. La fusée, lors de son fonctionnement, fait exploser une capsule de fulminate, et celle-ci à son tour fait détoner un explosif plus sensible que celui de la charge principale (acide picrique pulvérisé, TNT pulvérisé, tétranitrométhylaniline pulvérisée, etc.). Cet explosif constitue ce qu'on appelle le pétard, relais, détonateur second ou multiplicateur. C'est la détonation de ce relais qui provoque la détonation de la charge principale.

Nous reviendrons en détail sur la constitution de chacune de ces parties lors de la description de chaque type d'obus toxique.

Conditions que doit réaliser l'obus toxique. — Dans l'obus toxique, une partie de l'explosif est remplacée par un liquide toxique. Le premier point à examiner est de savoir dans quelles proportions ce remplacement est possible.

En général, on cherche la création d'une atmosphère toxique aussi dense que possible. Pour ce faire, la dose d'explosif sera réduite au minimum, c'est-à-dire à la quantité strictement nécessaire pour ouvrir l'obus, et l'expérience a démontré qu'on pouvait supprimer toute la charge principale, et réduire l'explosif à la gaine-relais.

Dans ces conditions, l'effet de l'explosion se réduit au bris de l'obus et à la projection du liquide tel quel sur le sol dans le voisinage immédiat du point de chute. La chaleur de l'explosion est en effet insuffisante pour volatiliser le liquide.

Par exemple : dans l'obus de 77 la gaine-relais contient 23 gr d'acide picrique. Or, 23 gr d'acide picrique dégagent en détonant 17.500 petites calories. La chaleur de vaporisation des produits em-

ployés étant d'environ 50 calories et le chargement d'un 77 étant d'environ 700 gr, il faut, pour vaporiser cette quantité, 35.000 calories. Il y a donc déjà un déficit au point de vue calorique, et il y a lieu de tenir compte en outre du travail mécanique du bris de l'obus, de l'échauffement des gaz de l'explosion, etc. C'est donc au milieu extérieur que le produit toxique empruntera la chaleur nécessaire à la volatilisation.

Dans certains cas cependant on utilise une charge d'explosif beaucoup plus forte : c'est quand on veut produire des nuages de colloïdes gazeux. Ainsi dans l'obus allemand à arsine, la quantité d'arsine pour le 77^{mm} est de 125 gr, tandis que la quantité d'explosif est d'environ 600 gr. C'est que, dans ce cas, il faut, pour réaliser le nuage particulaire, une volatilisation complète du produit toxique.

Dans l'agencement de l'obus, le produit toxique doit être soigneusement séparé de l'explosif. Dans le cas général (pour ce qui est des obus allemands) la paroi intérieure de l'obus ne subit aucun vernissage spécial, mais les joints sont soigneusement mastiqués, à l'aide d'un ciment à l'oxychlorure de magnésium. Dans le cas des obus à arsine, celle-ci est enfermée dans une bouteille de verre lutée, noyée dans l'explosif (Voir croquis).

Les Alliés ont employé des obus dont la paroi interne était recouverte d'une paroi en verre.

L'éclatement des obus toxiques produit un bruit très faible, relativement à celui des obus ordinaires, en raison de la minime quantité d'explosif qu'ils renferment.

Pour la même cause ils dégagent très peu de fumée. Ceci est un inconvénient au point de vue du réglage du tir. Aussi a-t-on parfois adjoint au toxique, mais en les en séparant soigneusement, des substances capables de produire lors de l'éclatement un nuage de fumée compact et visible de

loin. Parmi les substances employées comme telles il y a lieu de citer :

- 1° Le phosphore rouge ;
- 2° Un mélange de phosphore rouge et arsenic métallique ;
- 3° L'anhydride sulfurique ;
- 4° Le chlorure stannique.

Caractères que doit présenter la fusée des obus spéciaux. — Le fonctionnement de cette fusée doit se produire de telle façon que l'obus éclate immédiatement après avoir touché un obstacle ou le sol. Le tir à obus serait moins efficace si ceux-ci éclataient en profondeur, la couche de terre interposée formant filtre et fixant le produit toxique. Nous reproduisons ci-après les croquis représentatifs des fusées principalement employées :

Fusées pour obus de canons et obusiers	}	KZ 14 ^a /A EKZ 17 EKZ 16 EHZ 17 Gr Z 92 Gr Z 14 ^a /A	} 77 ^{mm} 105 ^{mm} 150 ^{mm}
Projectiles de minenwerfer	}	1 WM Zdr 02 Z s u m. WM Z gl. WM	} minenwerfer à tenons minenwerfer lisse

Classification des projectiles toxiques employés par l'ennemi. — Il faut distinguer les grenades, les projectiles de lance-mines et les projectiles tirés par canons ou obusiers.

A. Grenades. — La grenade ne semble pas un projectile dont le chargement par toxique soit bien intéressant. Il semble d'ailleurs qu'elle n'ait été chargée jusqu'à présent que par des fumigènes ou des produits incendiaires (Phosphore blanc, anhydride sulfurique, chlorure stannique).

B. Projectiles de lance-mines. — Les projectiles de minenwerfer des trois calibres : 76^{mm}, 175^{mm} et 250^{mm} ainsi que le minenwerfer lisse de 180^{mm}

sont chargés au phosgène; parfois au mélange phosgène-chloropicrine.

C. *Projectiles lancés par canons et obusiers.*
— Il semble que l'ennemi ait toujours fait une distinction fondamentale entre les chargements à point d'ébullition élevé et à point d'ébullition d'environ 100°. Ces derniers produits ne persistent pas longtemps sur le terrain, tandis que les autres, en raison de la lenteur de leur évaporation, rendent le terrain impropre à toute opération militaire pendant plusieurs jours. Il en résulte que ces deux genres de chargement seront employés dans des buts tactiques nettement différents. Les projectiles à chargement non persistant serviront au bombardement de terrain dont on veut s'emparer immédiatement après le tir, tandis que les autres serviront à neutraliser des batteries ou à interdire des travaux militaires à l'arrière des lignes.

Au début, ces deux genres de projectiles étaient distingués par les lettres K et T.

Le chargement des projectiles K consistait surtout en chloroformiate de méthyle monochloré, tandis que le chargement des obus T consistait en bromure de benzyle ou de xyle et de bromacétone.

Actuellement ces deux genres de chargements sont désignés respectivement par des croix vertes pour les produits non persistants, et des croix jaunes pour les persistants.

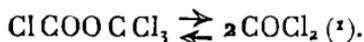
Chargement des obus à croix verte :

- 1° Chloroformiate de méthyle trichloré ;
- 2° Chloroformiate de méthyle trichloré et chloropicrine ;
- 3° Chloroformiate de méthyle trichloré et monochlordiphénylarsine.

Les obus de ce troisième type analysés présentaient toujours la composition suivante :

Phosgène	60 %
Diphosgène	25 %
Phénylarsine	15 %

Il semble que le phosgène provienne de la dépolymérisation du diphosgène, l'arsine fonctionnant comme catalyseur suivant l'équation :



Le chargement à croix jaune consiste essentiellement en sulfure d'éthyle dichloré, mélangé à différents solvants.

On a trouvé des chargements plus complexes où l'ypérite était mélangée à des éthylarsines bromées.

Il est vraisemblable que le chargement à chlorure de phénylcarbyleamine est également signalé par une croix jaune, mais le petit nombre d'obus de cette catégorie n'a pas encore permis de se prononcer à ce sujet.

A ces deux chargements principaux est venu s'ajouter un troisième type, signalé par une croix bleue.

Le chargement intérieur de l'obus est figuré sur le croquis ci-après. Il consiste essentiellement en une forte charge d'explosif (environ 600 gr pour l'obus de 77^{mm}) dans laquelle se trouve noyée une bouteille de verre renfermant de la chlordiphénylarsine.

On a trouvé également des mélanges de ce produit avec 20 % de cyanure de diphénylarsine, ainsi que des mélanges à parties égales de monochlorodiphénylarsine et de méthylcarbazol.

(1) Un quatrième type de chargement à croix verte est constitué par un mélange d'éther méthylique dichloré symétrique et de dichloréthylarsine.

**ACTION DES GAZ TOXIQUES
SUR L'HOMME**

PAR

M. le médecin principal NOLF

ACTION DES GAZ TOXIQUES

SUR L'HOMME

I — GÉNÉRALITÉS

Pour commencer, il est utile de spécifier que, sous le nom de gaz toxiques, on désigne et des gaz vrais tels que le chlore, c'est-à-dire des substances dont la tension de vapeur est supérieure à une atmosphère à la température ordinaire, et des substances liquides à la température ordinaire, mais qui émettent des vapeurs à une tension d'autant plus considérable que leur point d'ébullition est moins élevé, et enfin des substances solides à la température ordinaire, qui sont vaporisées lors de l'explosion de l'obus et dont la vapeur se condense instantanément en des nuages de particules solides extrêmement ténues, qui constituent une véritable solution colloïdale du toxique dans l'air atmosphérique.

Les produits de la première catégorie peuvent être utilisés sous la forme de nappes ou d'obus. Ceux de la seconde et de la troisième ont été envoyés jusqu'ici sur l'ennemi exclusivement par le moyen d'obus (On ne pourrait les envoyer sous forme de nappes qu'à la condition de disposer d'appareils de vaporisation dans lesquels ils seraient portés au point d'ébullition).

Pour qu'un gaz puisse être utilisé comme toxique de guerre, il doit remplir un grand nombre de conditions, parmi lesquelles les suivantes : 1° être assez toxique pour que des doses relativement faibles mettent l'homme hors de combat définitivement ou momentanément ; 2° ne pas réagir avec les parois du récipient qui le contient ; 3° n'être pas

détruit au moment de l'explosion de l'obus ; 4^o se vaporiser assez lentement pour ne pas se dissiper instantanément par la violence de l'explosion de l'obus. C'est parce que des substances très toxiques, telles que l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène arsénié, l'oxyde de carbone, ne remplissent pas toutes ces conditions, et notamment la dernière, qu'elles n'ont pas été utilisées, du moins par l'ennemi. Une vapeur toxique peut agir de deux manières : ou par une action directe sur les parties du corps avec lesquelles elle entre en contact, ou par une action sur les organes profonds, notamment le système nerveux, le cœur ou le sang lui-même après absorption dans celui-ci. Les substances de la première catégorie exercent une action irritante et caustique ; les substances de la seconde catégorie sont appelées toxiques généraux ou grands toxiques. On peut ranger parmi ces dernières les vapeurs d'acide cyanhydrique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, les vapeurs de chloroforme, d'éther, d'alcool, etc...

En fait, tous les toxiques utilisés jusqu'aujourd'hui par l'ennemi sont avant tout et pour ainsi dire exclusivement des substances de la première classe, c'est-à-dire des substances à action irritante et caustique.

Mais, d'une substance à l'autre, il y a des différences quant à l'intensité et à la localisation de l'action irritante et de l'action caustique. Avant d'établir ces différences, il convient de mieux définir les phénomènes d'irritation et de les bien séparer des phénomènes de cautérisation.

Une irritation implique nécessairement l'intervention du système nerveux central, soit que l'irritation consiste simplement en l'excitation vive des nerfs de la douleur, soit qu'elle produise, par excitation des fibres nerveuses centripètes, des réflexes sécrétoires ou moteurs variés et gênants, tels que

larmoiement, éternuement, toux, nausées, vomissements, modification du rythme respiratoire, modification du rythme cardiaque, etc...

L'action caustique résulte d'une fixation de la substance toxique, non plus sur les éléments nerveux de la muqueuse ou de l'organe atteints, mais sur d'autres éléments constitutifs de cette muqueuse ou de cet organe, notamment l'épithélium de revêtement et surtout l'endothélium des capillaires. De cette fixation peuvent résulter des altérations plus ou moins graves. Quand l'action est massive, le résultat en sera la nécrose complète des cellules intéressées. A des concentrations insuffisantes pour produire cette nécrose immédiate, il y aura une réaction plus ou moins vive de la paroi vasculaire, avec dilatation des capillaires, dislocation de leurs parois et exsudation d'une lymphe plus ou moins abondante, chargée, suivant l'intensité de la lésion, d'un plus ou moins grand nombre de leucocytes et d'hématies. Si l'on envisage plus particulièrement l'action d'un caustique sur la peau, on peut dire que l'action caustique allant jusqu'à la nécrose immédiate réalise une brûlure du troisième degré, tandis que l'action exsudative, que l'on pourrait appeler également inflammatoire, réalise les brûlures du premier et du second degré.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, toutes les substances — gaz, vapeurs ou particules en suspension — employées par l'ennemi sont en même temps irritantes et caustiques. Répandues dans l'atmosphère, ces substances pourront atteindre principalement le revêtement cutané, la muqueuse conjonctivale et la muqueuse respiratoire.

Du côté de la peau, on n'a noté pour aucune de ces substances d'effets irritants proprement dits, mais l'une au moins des substances utilisées par l'ennemi exerce sur la peau un effet caustique très marqué : c'est le gaz moutarde ou ypérite.

Du côté de la muqueuse conjonctivale, deux

effets ont été notés : 1° un effet d'irritation qui est l'effet lacrymogène ; 2° un effet caustique qui se marque par une inflammation plus ou moins vive de la conjonctive, c'est-à-dire par une conjonctivite toxique.

Du côté des voies respiratoires, on note toute une série de phénomènes d'irritation : éternuement, toux, nausées, vomissements, modification du rythme respiratoire avec sensation de suffocation, modification du rythme cardiaque, etc.

Tous ces effets sont immédiats, c'est-à-dire qu'ils se produisent aussitôt après l'inhalation du produit toxique et sont dus, ainsi qu'il a été dit plus haut, à l'action irritante de ce produit sur les nerfs centripètes de l'organe affecté.

Il convient d'examiner plus attentivement leur mécanisme.

L'éternuement est dû à l'irritation de la muqueuse du nez, à l'entrée des fosses nasales ; c'est un réflexe qui a pour effet d'expulser violemment des voies respiratoires des substances étrangères, notamment pulvérulentes, au moment de leur pénétration.

La toux est un autre réflexe de défense, du genre de l'éternuement, mais il n'entre en jeu que lorsque la substance irritante a pénétré plus avant dans les voies respiratoires et est arrivée au niveau des parties inférieures du pharynx et surtout quand elle a pénétré dans le larynx et les bronches. Il tend également à son expulsion.

Le vomissement, et son expression incomplète la nausée, est un réflexe de défense qui a pour effet d'expulser des premières voies digestives des substances irritantes qui pourraient y avoir pénétré. Le point de départ d'un vomissement peut siéger dans toute l'étendue du tube digestif, depuis le pharynx jusqu'au gros intestin. Quand il s'agit de nausées et de vomissements causés par les gaz toxiques, et surtout de nausées et de vomissements qui appa-

raissent immédiatement après l'inhalation, le seul départ possible se trouve dans la muqueuse du pharynx et plus particulièrement dans la partie supérieure du voile du palais.

L'effet de suffocation doit être considéré comme le résultat d'une modification du rythme respiratoire dont le mécanisme est le suivant (A. Mayer). Si, chez un lapin trachéotomisé, on fait passer la vapeur irritante par les fosses nasales, en empêchant sa pénétration dans les poumons, qui reçoivent un air tout à fait pur, on constate, dès le premier contact du toxique avec la muqueuse nasale, un arrêt des mouvements respiratoires en expiration. Cette influence inhibitrice est l'équivalent de celle, très nette, que l'on observe chez les animaux plongeurs, par exemple les canards, dont il suffit d'arroser les narines d'eau pour les empêcher de respirer pendant plusieurs minutes. Elle a manifestement pour effet d'empêcher la pénétration de substances irritantes, liquides ou gazeuses, dans les voies respiratoires. Si, chez un second lapin trachéotomisé comme le premier, on dispose autrement l'expérience, de manière à ce que cette fois-ci l'atmosphère qui baigne les voies nasales reste complètement pure, alors que l'air qui pénètre directement par la trachée dans les poumons est mélangé de la même vapeur toxique que celle utilisée dans l'expérience précédente, on voit l'animal réagir par des mouvements respiratoires très accélérés. Cette tachypnée toxique résulte d'une action irritative du produit sur les fibres sensibles des bronches et des lobules pulmonaires, fibres qui appartiennent au pneumogastrique. Elle peut être comprise comme devant servir à l'expulsion, par une ventilation pulmonaire énergique, de la vapeur toxique qui a pénétré dans la profondeur de l'appareil respiratoire. Il résulte de ceci que, si une vapeur irritante pénètre rapidement jusque dans la profondeur de l'appareil respiratoire, elle tendra à provo-

quer deux réflexes antagonistes : 1^o par l'irritation du trijumeau nasal, un arrêt de la respiration ; 2^o par l'irritation du pneumogastrique pulmonaire, une accélération de la respiration. C'est à cet antagonisme de deux réactions nerveuses opposées que correspond la suffocation. Un homme qui suffoque est en même temps poussé à respirer rapidement et à s'arrêter de respirer, et l'impression désagréable qu'il ressent est l'expression consciente de ce déséquilibre organique.

L'inhalation d'une vapeur toxique peut exercer un effet d'irritation sur le rythme cardiaque. Les chirurgiens savent que sitôt après l'inhalation des premières bouffées de chloroforme, il se produit parfois des accidents très graves qui consistent en un ralentissement extrême du cœur, ou même en son arrêt complet et définitif : c'est la syncope chloroformique. Cette syncope n'est pas l'effet d'une action directe du chloroforme sur le cœur. Elle se produit avant toute pénétration notable du chloroforme dans la circulation. Elle est due à une irritation des fibres sensibles des voies respiratoires et plus particulièrement des voies respiratoires supérieures, avec réflexe sur le cœur par l'intermédiaire du pneumogastrique cardiaque. Tous les symptômes d'irritation qui viennent d'être énumérés ne peuvent être conçus comme phénomènes d'irritation proprement dits qu'à la condition d'apparaître dès les premières minutes qui suivent l'inhalation du toxique. En effet, ainsi qu'il a été dit plus haut, les toxiques utilisés par l'ennemi sont non seulement des irritants, mais aussi des caustiques, c'est-à-dire des substances capables de créer un état de violente inflammation des muqueuses qu'ils ont touchées. Or, cet état d'inflammation peut à son tour irriter les fibres nerveuses sensitives des muqueuses atteintes et provoquer des phénomènes d'irritation secondaire, tels que étouffements, toux, nausées et vomissements, etc.,

tout à fait analogues aux phénomènes d'irritation primitive dont il a été question jusqu'ici. Des uns aux autres il n'y aura de différence qu'au point de vue de la succession chronologique. L'effet caustique, quand il est modéré, n'apparaît d'habitude qu'après plusieurs heures, de telle sorte que les phénomènes d'irritation secondaire d'ordre inflammatoire sont d'apparition tardive et ne se manifestent qu'après ce même laps de temps, tandis que les phénomènes d'irritation primitive sont, ainsi qu'il a été dit, immédiatement consécutifs à l'inhalation.

Parmi les phénomènes d'irritation précités il en est un, la suffocation, qui présente un intérêt particulier, parce que d'une part il est très nettement perçu par l'homme intoxiqué, même le moins observateur, et d'autre part parce qu'il ne se produit que dans des conditions qui ne peuvent être réalisées, au moins pratiquement, que dans l'intoxication par certains gaz seulement. En effet, la suffocation suppose, ainsi qu'il a été dit, une action en quelque sorte simultanée sur la muqueuse respiratoire, à l'entrée de l'appareil respiratoire et au fond des dernières ramifications bronchiques. Pour étendre aussi rapidement son action à tout l'appareil respiratoire, il faut que le toxique ait une tension de vapeur élevée, de façon d'une part à être mis facilement à un état de concentration suffisante dans l'atmosphère à la température ordinaire et d'autre part, à ne pas se condenser trop rapidement, au long des parois de l'arbre respiratoire, pendant sa pénétration dans ce dernier. En fait, on constate que les toxiques les plus volatils, tels que le chlore, le phosgène, sont les plus suffocants, tandis que les vapeurs des liquides à point d'ébullition élevé, tels que l'ypérite, ne produisent pas cette impression de suffocation, au moins dans les conditions réalisées pendant la bataille, et qu'il en est de même pour les substances à l'état de suspension colloï-

dale, telles que les arsines. Moins le produit est volatil et plus il a de tendance à limiter ses effets aux premières voies respiratoires.

Il en résulte que pour les besoins de la pratique on peut diviser les vapeurs toxiques qui exercent leur action nocive sur les voies respiratoires en deux classes. D'une part, les vapeurs ou gaz suffoquants; d'autre part, les gaz non suffoquants. Parmi les premiers, il faut ranger le chlore, l'oxychlorure de carbone ou phosgène, le chloroformiate de méthyle trichloré ou diphosgène, la chloropicrine. Parmi les seconds, il faut ranger le sulfure d'éthyle dichloré ou ypérite, les arsines. Une classe à part est constituée par les vapeurs qui ont une action particulièrement irritante sur la conjonctive et qui ont été appelées de ce fait gaz lacrymogènes. Nous commencerons par dire deux mots de ces derniers.

II — PROPRIÉTÉS SPÉCIALES DE CERTAINS GAZ

a) Gaz lacrymogènes.

Les lacrymogènes types sont le bromure de benzyle, la bromacétone. La chloropicrine, le diphosgène et beaucoup d'autres gaz sont également lacrymogènes à un certain degré. Placés dans une atmosphère contenant des traces de bromure de benzyle, l'homme éprouve immédiatement une sensation de picotement dans les yeux, qui se remplissent de larmes. Si le séjour se prolonge ou si l'atmosphère est plus fortement chargée de toxique, la douleur peut devenir tellement vive et le larmolement intense, qu'il lui est impossible de tenir les yeux ouverts. Il s'agit ici d'un effet d'irritation qui passe très rapidement. Cependant, si l'action se prolongeait ou si la concentration initiale était particulièrement élevée, il pourrait se joindre à l'action lacrymogène les signes d'une

action irritante et même caustique sur les conjonctives et les voies respiratoires supérieures et inférieures.

b) Gaz suffocants.

Pour des concentrations faibles ou moyennes, les premiers symptômes observés sont des phénomènes d'irritation : irritation des yeux et des premières voies respiratoires, toux, nausées, vomissements. Mais le phénomène de beaucoup le plus caractéristique est l'impression de suffocation avec une sensation de constriction thoracique et de douleur à l'intérieur de la poitrine. Il peut s'y joindre du vertige allant jusqu'à la lipothymie et même la syncope, par le mécanisme indiqué plus haut. Si l'homme est soustrait à l'action du gaz, tous ces phénomènes d'irritation ne durent que quelques minutes et disparaissent complètement ; mais, après un temps assez variable, en moyenne de cinq à six heures, apparaissent de nouveaux symptômes qui sont l'expression de l'action caustique exercée par le gaz au niveau des alvéoles pulmonaires. Ces phénomènes sont ceux de l'œdème pulmonaire : toux, dyspnée, expectoration spumeuse, quelquefois teintée de sang, cyanose, prostration, anxiété et agitation. A l'auscultation de la poitrine, on entend des râles fins dans toute l'étendue de l'appareil respiratoire, notamment dans les parties postérieures et inférieures. Au début, le pouls est d'habitude tendu ; plus tard, il devient faible et très fréquent. Cet œdème pulmonaire, qui est la conséquence de l'état d'inflammation du parenchyme pulmonaire, est une éventualité redoutable, parce que le liquide exsudé des capillaires enflammés a une tendance, après s'être transformé en mousse dans les fines ramifications bronchiques, à obstruer des parties plus ou moins étendues de l'appareil respiratoire, de façon à rendre de plus en plus difficile l'oxygénation du

sang et à créer un état d'asphyxie. La seule façon vraiment efficace de soigner cet état est de fournir de l'oxygène pur de façon continue à ces intoxiqués. Comme moyens adjuvants, on peut citer la saignée de 400 à 500 gr, qui n'est efficace qu'à la condition d'être précoce. Elle agit en diminuant la pression artérielle. Un autre point important est d'éviter au sujet en imminence d'œdème pulmonaire tout effort musculaire, celui-ci ayant pour effet d'élever la pression artérielle, condition favorable à la production de l'œdème.

A raison de l'intervalle de temps considérable qui peut exister entre l'intoxication et l'apparition des premiers signes de l'œdème pulmonaire (ce que l'on pourrait appeler la période latente de l'action caustique), il y a lieu de soumettre à une surveillance médicale très attentive et prolongée, pendant au moins vingt-quatre heures, tous les hommes qui ont été soumis à l'action des gaz de cette catégorie et qui ont éprouvé l'impression de suffocation. Pendant cette surveillance, les intoxiqués seront maintenus au repos absolu. Si les phénomènes d'irritation du début ont été marqués, on n'attendra pas l'apparition de l'œdème pour évacuer le soldat intoxiqué vers l'hôpital antigaz. Cette évacuation se fera dans la position couchée.

Il est arrivé que l'ennemi a créé par l'emploi de projecteurs des concentrations extrêmement élevées de toxique, notamment d'oxychlorure de carbone, dans des aires restreintes. Il faut que l'on sache qu'il suffit de quelques mouvements respiratoires faits dans une atmosphère aussi viciée pour causer des lésions irréparables des poumons et la mort. En cette occurrence, le soldat doit éviter soigneusement de faire le moindre mouvement respiratoire avant d'avoir mis son masque. L'inhalation d'une atmosphère aussi chargée de gaz toxiques produit une véritable brûlure au troisième

degré de l'appareil respiratoire, avec nécrose du tissu et thrombose des vaisseaux pulmonaires. La mort peut survenir en quelques minutes.

Si l'intoxiqué se remet de son œdème, il reste exposé pendant plusieurs jours au danger d'une pneumonie infectieuse secondaire, celle-ci d'autant plus grave que l'altération du poumon a été plus profonde. Pour éviter dans la mesure du possible cette éventualité, il faut assurer une bonne ventilation des salles où les malades se trouvent et mettre ceux-ci à l'abri de toute possibilité de contagion d'infection pulmonaire.

c) Gaz vésicants.

Le seul représentant de cette catégorie utilisé par l'ennemi est le sulfure d'éthyle dichloré, appelé encore gaz moutarde ou ypérite.

L'ypérite porte son action sur toutes les muqueuses qu'elle atteint et aussi sur le revêtement cutané. Cette action est pour ainsi dire exclusivement caustique, l'effet irritant de l'ypérite étant quasi nul. Cette absence des phénomènes d'irritation provient probablement, ainsi qu'il a été dit plus haut, de ce que l'ypérite est un liquide à point d'ébullition élevé, dont la tension de vapeur à la température ordinaire est faible, ce qui fait que, sauf dans des conditions exceptionnelles, par exemple à portée immédiate d'un obus qui vient d'exploser, la concentration des vapeurs dans l'atmosphère est toujours faible. Cette faible concentration n'empêche d'ailleurs pas les vapeurs d'ypérite de créer éventuellement des lésions très graves, mais seulement par un effet cumulatif, quand un homme respire pendant des heures une atmosphère chargée d'une faible concentration du toxique. Cette dernière éventualité est loin d'être exceptionnelle ; elle peut être réalisée en plein air, par temps calme, sur un terrain copieusement arrosé

d'ypérite, mais plus souvent encore à l'intérieur d'abris mal protégés, dans lesquels de l'ypérite liquide peut avoir été projetée par une explosion d'obus ou apportée dans les vêtements ou sur les chaussures de soldats ayant été soumis à un bombardement. Ce qui favorise une action de l'espèce, c'est que l'odeur de l'ypérite n'est pas très marquée ni désagréable, de sorte que les hommes ignorants du danger, et n'étant pas mis en garde ni par l'odeur ni par les phénomènes d'irritation que causent les gaz suffocants, ne prennent aucune précaution et s'exposent pendant des heures, sans la protection du masque, aux vapeurs diluées d'ypérite, dans les conditions qui viennent d'être dites. Les premiers phénomènes qu'ils ressentent sont l'impression de l'action caustique des vapeurs. L'action caustique des vapeurs d'ypérite, tout comme celle des gaz suffocants, ne se produit qu'après une période latente qui est assez longue, en moyenne de cinq à six heures. Après ce laps de temps, apparaissent les phénomènes d'inflammation de la muqueuse des yeux, du nez et des premières voies respiratoires. La conjonctive s'injecte, et il se produit un abondant écoulement de larmes; les yeux sont fermés par un spasme de l'orbiculaire des paupières; il existe une photophobie intense. Si l'inflammation est très forte, l'œdème de la conjonctive palpébrale se propage au tissu voisin et produit de la bouffissure des paupières; la conjonctive bulbaire se décolle du bulbe oculaire (chémosis). Dans l'état particulièrement grave, il peut y avoir de l'exfoliation et de l'œdème cornéen avec une opacité relative de la cornée. A la conjonctivite s'ajoute une rhinite antérieure et postérieure avec sécrétion abondante et éternuement. L'inflammation pharyngée se traduit par des nausées, des vomissements, de la rougeur et du gonflement de la muqueuse, une sensation de sécheresse et de brûlure. L'inflam-

mation du larynx et des premières voies respiratoires entraîne de la raucité de la voix et de la toux qui, au début, est sèche, quinteuse et fatigante. Dans les heures qui suivent s'ajoutent à l'inflammation des muqueuses des signes d'une inflammation plus ou moins intense de la peau. Les brûlures du revêtement cutané par les vapeurs d'ypérite sont plus ou moins intenses d'après la durée d'exposition. Elles n'existent pas dans les cas légers, chez lesquels seule l'inflammation des muqueuses est présente. Dans les intoxications de moyenne intensité, coexistant avec une altération déjà marquée de la muqueuse respiratoire, on observe des lésions diffuses de la surface cutanée qui peuvent se présenter exclusivement sous la forme de brûlures du premier degré. Les régions atteintes de préférence sont la peau de la figure et du cou, la paroi antérieure du thorax, les aisselles, la face interne des cuisses et surtout la peau du scrotum et du prépuce. Dans les cas les plus graves, les brûlures prennent plus d'extension ; elles peuvent s'étendre à la presque totalité du tronc et des membres, tout en se localisant de préférence dans les régions où la peau est mince et moite. En ces endroits, à la brûlure du premier degré qui apparaît sous la forme d'un érythème diffus, rouge vif, s'ajoutent des lésions du second degré, des phlyctènes plus ou moins abondantes, remplies d'un liquide limpide citrin. Ces lésions sont indolores ou peu douloureuses, sauf au niveau du scrotum et du prépuce.

Lorsque l'intoxication est sérieuse, il se joint à ces effets locaux des symptômes d'intoxication générale du côté du système nerveux et du cœur. Le malade intoxiqué est plongé dans une sorte de torpeur, avec somnolence. Le pouls est fréquent et de volume réduit. Cette tachycardie précoce, quand elle dépasse 120 pulsations à la minute, est de mauvais pronostic. On peut donc dire que le

sulfure d'éthyle dichloré est, dans une certaine mesure, un toxique général.

Les lésions précédemment décrites évoluent dans les jours qui suivent. Du côté des yeux, on évite les complications graves moyennant une thérapeutique simple. Mais il n'en est pas de même pour ce qui est des voies respiratoires. Il se produit pour l'ypérite ce qui a été dit à propos de l'intoxication par les gaz suffocants, c'est-à-dire qu'à la période d'inflammation toxique primitive fait suite une période d'inflammation secondaire infectieuse. Cette infection secondaire est d'ailleurs beaucoup plus fréquente et plus grave dans le cas de l'ypérite. Elle se présente différemment au point de vue clinique, ce qui résulte probablement d'une autre distribution des lésions inflammatoires de nature toxique. L'inflammation par les gaz suffocants est diffuse ; elle atteint au moins autant le parenchyme pulmonaire que la muqueuse des bronches. Quand elle se complique par l'entrée en scène des germes infectieux, elle garde son caractère de lésion diffuse et donne naissance à une pneumonie lobaire.

Il en va tout autrement dans l'intoxication par l'ypérite. Ce toxique, pour les raisons qui ont été données plus haut, produit ses lésions les plus graves à l'entrée des voies respiratoires. L'inflammation est surtout intense au niveau de la trachée et des premières ramifications bronchiques ; jamais il n'existe, à ce moment, d'atteinte du parenchyme pulmonaire lui-même, dont l'expression clinique serait un œdème pulmonaire. Aussi les lésions inflammatoires de nature infectieuse apparaissent-elles d'abord dans les parties supérieures des voies respiratoires. Dans les cas très intenses à évolution mortelle rapide, on trouve à l'autopsie les signes d'une inflammation très intense de la muqueuse de la trachée et des premières bronches. La muqueuse est gonflée, rouge, exulcérée, les exulcérations étant couvertes de fausses membranes épaisses

jaunâtres. Des lésions du même genre peuvent d'ailleurs exister au niveau du pharynx, visibles pendant la vie. Les membranes et la sécrétion muco-purulente de la muqueuse enflammée contiennent d'innombrables microbes. Chez les intoxiqués qui meurent dans les premiers jours, l'infection n'a pas eu le temps de se propager vers les parties profondes des voies respiratoires, et les lésions de la broncho-pneumonie sont inexistantes ou discrètes. Elles se complètent et s'étendent chez les intoxiqués dont la survie est plus longue et dont par conséquent l'intoxication a été moins grave. Il y a tout lieu d'admettre que cette extension doit être attribuée exclusivement à l'action des microbes. Ces pneumonies secondaires de l'intoxication par l'ypérite se présentent toujours sous la forme clinique de la broncho-pneumonie, ce qui n'empêche d'ailleurs pas la formation de blocs étendus d'hépatisation par confluence de lésions voisines (forme pseudo-lobaire).

Un second caractère de l'inflammation des voies respiratoires par l'ypérite, c'est son peu de tendance à la guérison. Il n'est pas rare de voir des pneumonies consécutives à l'intoxication par le phosgène ou un autre gaz suffocant évoluer en quelques jours vers la guérison complète. Une telle éventualité ne se présente jamais dans l'intoxication par l'ypérite, dont les broncho-pneumonies et même les lésions de moindre gravité (bronchite, laryngite) mettent souvent des semaines ou des mois avant de guérir complètement. Ce retard dans la guérison paraît d'ailleurs être un caractère commun à toutes les lésions causées par ce toxique ; on le retrouve dans les lésions de la peau.

La rougeur vive de l'érythème cutané pendant les premiers jours vire plus tard vers le rouge lie de vin et ensuite vers le jaune-brun. L'apparition de phlyctènes est quelquefois très tardive et

peut se produire plusieurs jours après l'intoxication. On a signalé que les coups ou les pressions sur la peau ypéritee facilitent l'éclosion des phlyctènes, mais un facteur plus important au point de vue de l'extension et de la gravité des brûlures est la conservation des vêtements imprégnés par les vapeurs d'ypérite ou, ce qui est plus grave encore, aspergés d'ypérite liquide ou souillés de terre contenant de l'ypérite liquide. Une règle primordiale dans le traitement de ces cas est de déshabiller complètement les soldats intoxiqués aussitôt qu'il sera possible. Cette mesure sera complétée par un savonnage soigneux de toute la surface cutanée et principalement des parties qui sont plus sensibles, notamment les organes génitaux.

A côté des brûlures causées par les vapeurs d'ypérite, dont le caractère est d'être diffuses, de siéger à la figure, aux aisselles, au scrotum, il y a lieu de faire une place à part à celles qui résultent d'une application directe du produit toxique liquide. Elles peuvent résulter d'une aspersion du soldat par l'éclatement proche d'un obus ou plus fréquemment de la manipulation d'objets tels que munitions, instruments de travail, matériaux solides, qui ont été couverts d'ypérite liquide sur un terrain bombardé. Elles siègent alors aux mains et aux avant-bras. La face palmaire des mains et des doigts est respectée, à cause de l'épaisseur de l'épiderme. Le maximum des lésions se localise au dos de la main et des doigts et surtout au niveau des espaces interdigitaux. Il arrive qu'un homme dont les doigts sont ainsi souillés, soit pris d'une envie d'uriner et qu'il la satisfasse sans avoir pris la précaution de se laver les mains. Dans ces conditions, la seule lésion qu'il peut présenter est une lésion du fourreau, et plus particulièrement du prépuce et du gland, lésion qui sera le plus souvent du deuxième degré. D'autres fois ce sont les pieds et la partie inférieure des jambes qui portent les

lésions, le plus souvent parce que l'homme est tombé, ou s'est intentionnellement mis dans un trou d'obus dont la boue chargée d'ypérite a pénétré dans ses chaussures. Les lésions dues à l'ypérite liquide sont plus graves que celles produites par les vapeurs. Elles apparaissent plus tôt après l'application du toxique; elles s'accompagnent toujours de la formation de phlyctènes souvent très grandes; il n'est pas rare qu'elles créent des lésions du troisième degré avec d'assez larges pertes de substances de la peau et même des tissus sous-jacents. Quand un homme a manipulé un objet souillé d'ypérite liquide, il pourra prévenir l'action vésicante en se frottant les mains avec de l'hypochlorite de chaux sec. Pour être efficace, la mesure doit être immédiate.

On a signalé chez un certain nombre de soldats intoxiqués par l'ypérite, l'existence de troubles gastro-intestinaux, notamment de perte d'appétit, de vomissements et de diarrhée. Ainsi qu'il a été dit plus haut, les vomissements peuvent avoir leur origine dans l'inflammation du pharynx. Les troubles de la digestion gastrique et intestinale sont peut-être l'expression de l'intoxication générale, mais il est au moins aussi probable qu'ils sont la conséquence de la déglutition des mucosités rhinopharyngées.

En résumé, les intoxications par les vapeurs d'ypérite se reconnaîtront à l'absence des phénomènes d'irritation des premiers moments, à l'existence d'une période d'incubation de plusieurs heures, à la coexistence de lésions inflammatoires de la conjonctive, du nez, du pharynx, de la trachée et des bronches, à l'atteinte du tégument cutané.

Dans les cas légers, les lésions cutanées seront inexistantes, les seules lésions étant de la conjonctivite et de la laryngo-trachéite. Parfois, la conjonctivite peut elle-même faire défaut.

L'ypérite ne tue jamais dans les premières heures, ni même dans les deux premières journées. L'intoxication n'a pas le caractère de brutalité qui caractérise l'action des gaz suffocants, de sorte qu'il n'y a pas d'inconvénient à ce que les cas légers et même les cas de gravité moyenne soient tenus en observation dans les formations sanitaires de l'armée de campagne. On procédera, ainsi qu'il a été dit, avec célérité au déshabillage des intoxiqués, dont la surface cutanée sera savonnée et poudrée ; les yeux seront lavés le plus tôt possible au moyen d'une solution à 1/4.000 de permanganate de potasse additionnée de 8/1.000 de chlorure sodique. La même solution sera employée pour les bains du nez et les gargarismes. Si l'inflammation des conjonctives et des premières voies respiratoires est très intense, s'il existe des brûlures étendues de la peau, même du premier degré, le cas sera considéré comme grave et évacué vers l'hôpital antigaz. Ainsi qu'il a été dit plus haut, un profond assoupissement, une tachycardie marquée sont des signes qui doivent mettre en garde.

d) Gaz sternutatoires.

Les substances sternutatoires employées par l'ennemi sont des arsines, c'est-à-dire des composés obtenus par la substitution de chaînons hydrocarbonés de la série grasse ou de la série aromatique à un ou à plusieurs atomes de chlore des chlorures d'arsenic.

Primitivement, l'ennemi a utilisé principalement la diphenylchlorarsine qui était contenue à l'état pur, enfermée dans un récipient étanche à l'intérieur d'un obus chargé d'une assez forte quantité d'explosif. La chaleur de l'explosion volatilise la substance qui est solide à la température ordinaire, et les vapeurs se condensent en un nuage de très fines particules solides du produit toxique. Cet

état colloïdal a pour conséquence de modifier les affinités chimiques et physiques du toxique, ce qui lui permet notamment de traverser des masques contenant des substances neutralisantes. Par contre, la condensation du toxique en particules solides entraîne leur fixation rapide sur les surfaces humides qu'il rencontre, ce qui a pour effet favorable de limiter son action aux toutes premières voies respiratoires. Les symptômes comprennent surtout des effets d'irritation qui, par définition, apparaissent immédiatement après l'inhalation du produit. Ce sont des douleurs très vives au niveau des fosses nasales et de leurs annexes, les sinus maxillaires et frontal, douleurs s'étendant vers la gorge et jusque dans la poitrine. Il existe en outre de l'irritation des conjonctives avec larmoiement, écoulement abondant de larmes. L'irritation des nerfs de la muqueuse nasale produit, outre la douleur signalée plus haut, une sécrétion muqueuse abondante et de violents et très fréquents éternuements. A ces symptômes se joignent de la toux, de la douleur au niveau de la gorge et dans la poitrine, des nausées et des vomissements, quelquefois une impression de gonflement de la peau de la figure, de brûlure à l'intérieur de la bouche avec salivation. Tous ces phénomènes sont immédiatement consécutifs à l'inhalation du produit toxique et disparaissent après quelques heures. Il ne reste le lendemain et les jours suivants qu'un peu de céphalalgie, de la lassitude générale et les signes d'une trachéo-bronchite légère.

En résumé, les symptômes essentiels sont : la douleur au niveau des fosses nasales, de leurs annexes et de la poitrine, l'éternuement violent, la toux, les nausées et les vomissements. Tous ces symptômes sont précoces et ne durent que quelques heures.

Le but poursuivi par l'ennemi paraît être d'enlever au soldat la confiance dans son masque — le

masque M₂ étant traversé par les vapeurs d'arsine — et de l'amener à enlever celui-ci, de façon que l'homme, démuné de sa protection, puisse être intoxiqué par d'autres gaz. Les obus chargés de diphénylchlorarsine pure sont toujours accompagnés d'autres obus contenant ou de l'ypérite ou des gaz suffocants.

Dans ces derniers temps, l'ennemi a utilisé largement les arsines, le plus souvent dissoutes dans d'autres substances toxiques plus volatiles. Il existe par exemple un mélange ternaire composé de phosgène, de diphosgène et de diphénylchlorarsine. Un autre mélange est composé de dichlorméthyléther et d'éthyldichlorarsine. L'éthyldichlorarsine est un liquide dont le point d'ébullition est à 156°. Elle est irritante et caustique pour les muqueuses des yeux et du nez et produit de la vésication de la peau. De plus, elle est un toxique du système nerveux central. A raison de son peu de persistance sur le terrain et de sa toxicité relativement faible, cette substance est moins à craindre que l'ypérite.

La conduite à tenir vis-a-vis des intoxiqués par les arsines est la même que vis-à-vis des intoxiqués par l'ypérite.

Les croquis ci-après sont la reproduction des dessins exécutés par le Service d'étude et de recherche des projectiles ennemis, dirigé par le commandant Algrain.

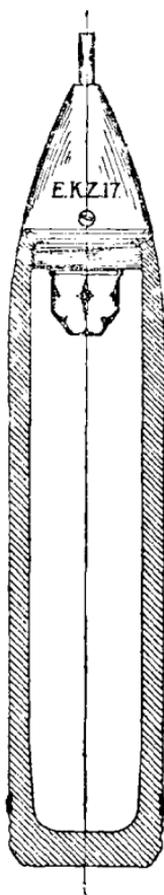


FIG. 1. — Obus à gaz de 77 mm.
Les obus du calibre 105 mm sont du même type.

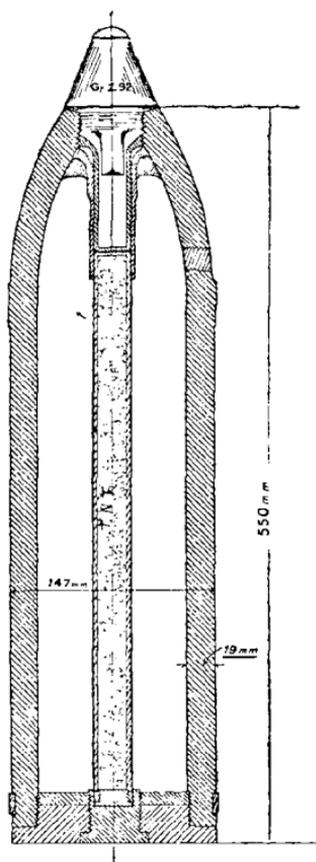


FIG. 2. — Obus à gaz de 150 mm.
Les obus de calibre supérieur sont du même type.

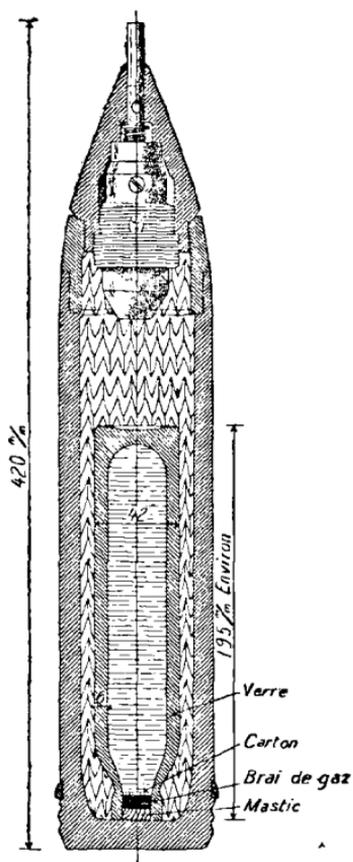


FIG. 3. — Obus à croix bleue de 77 mm.

Les obus de 105 mm et de 150 mm sont du même type.

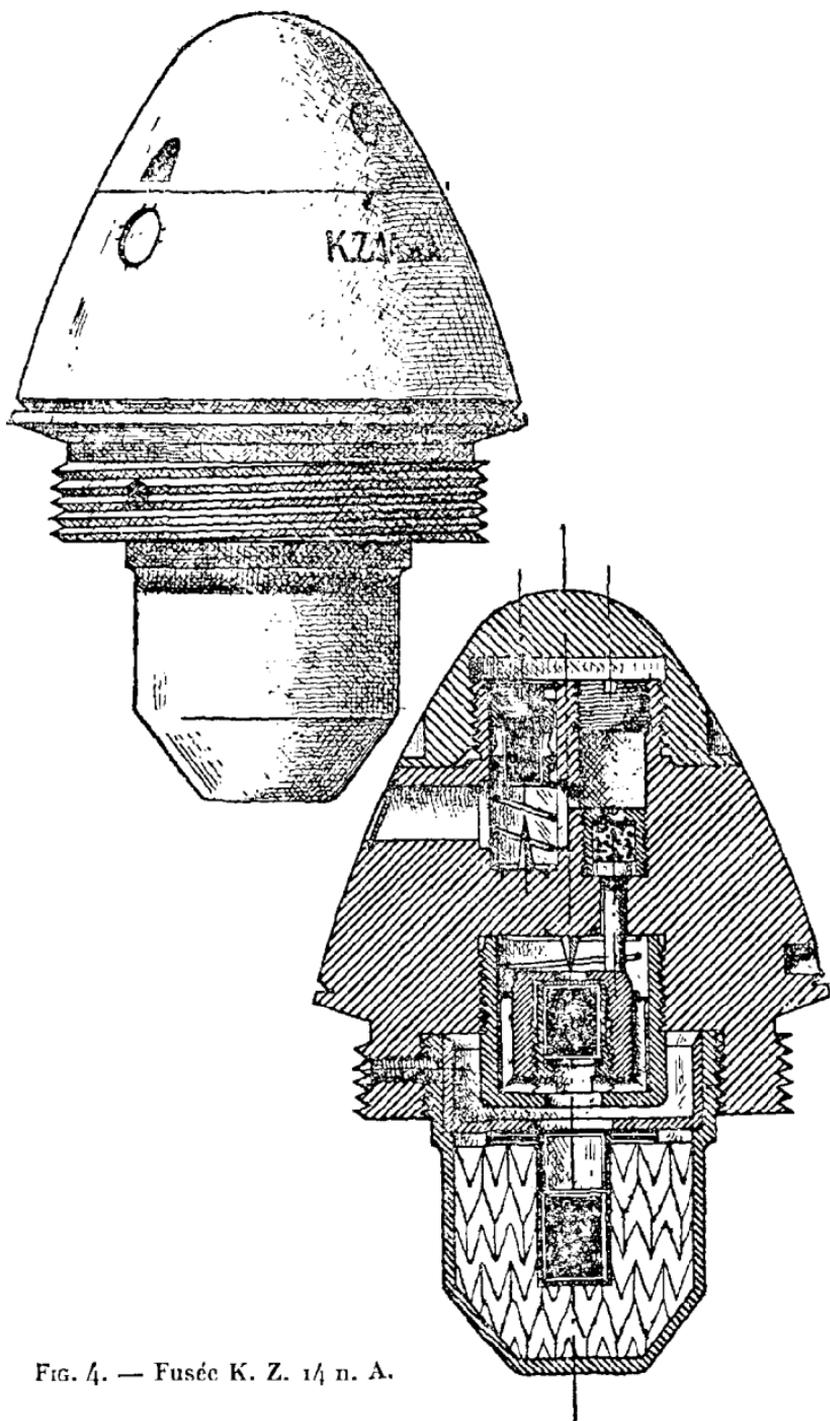


FIG. 4. — Fusée K. Z. 14 n. A.

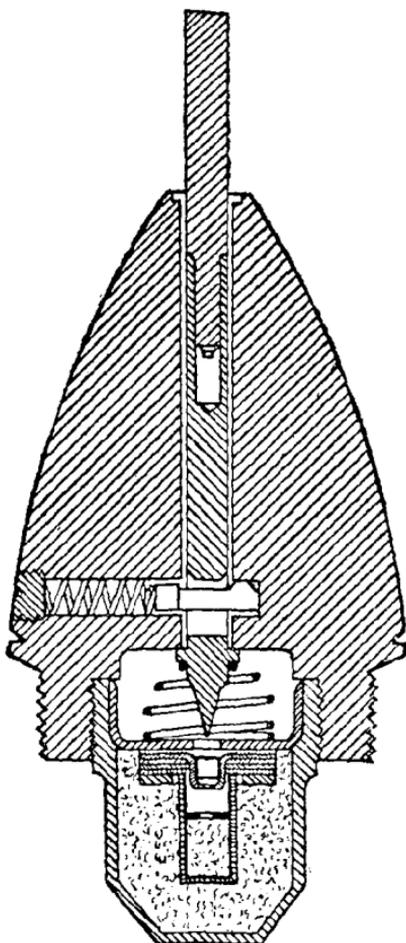


FIG. 5. — Fusée É. K. Z. 17.

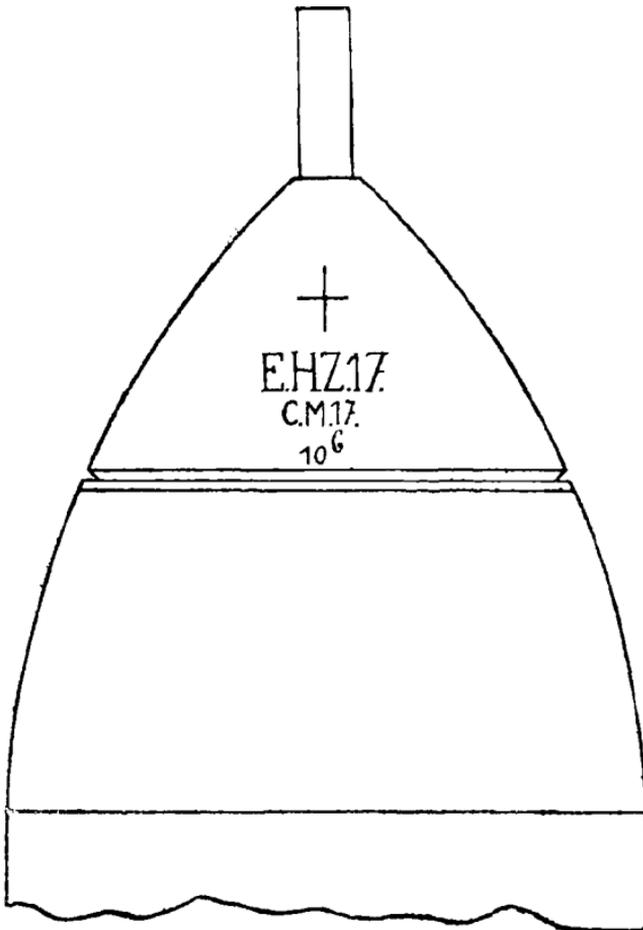


FIG. 6. — Fusée E. H. Z. 17.

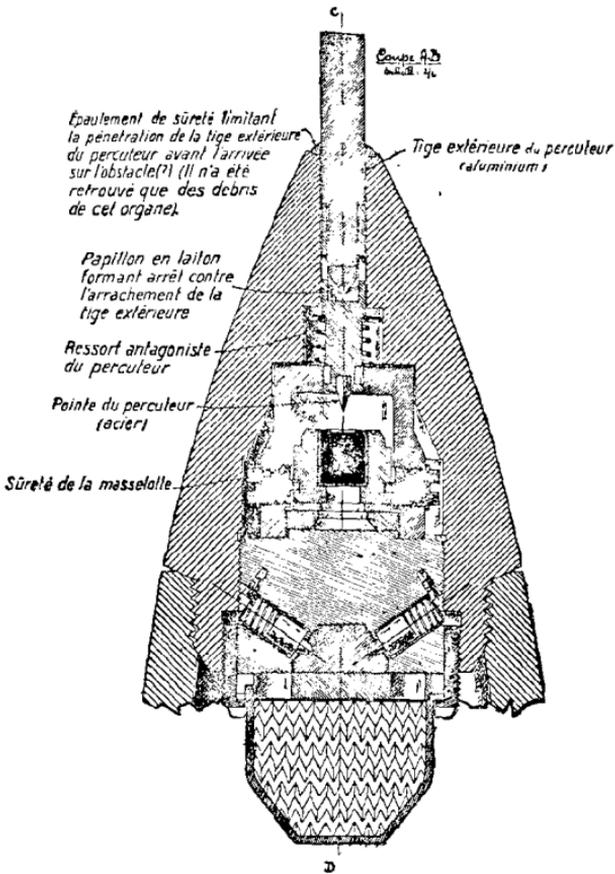


FIG. 7. — Fusée E. K. Z. 16.

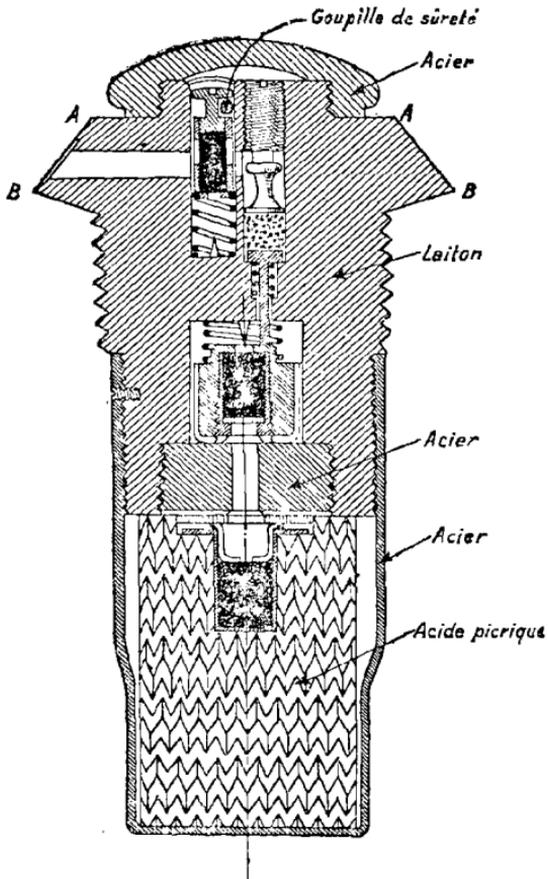


FIG. 8. — Fusée Gr. Z. 14 n/A.

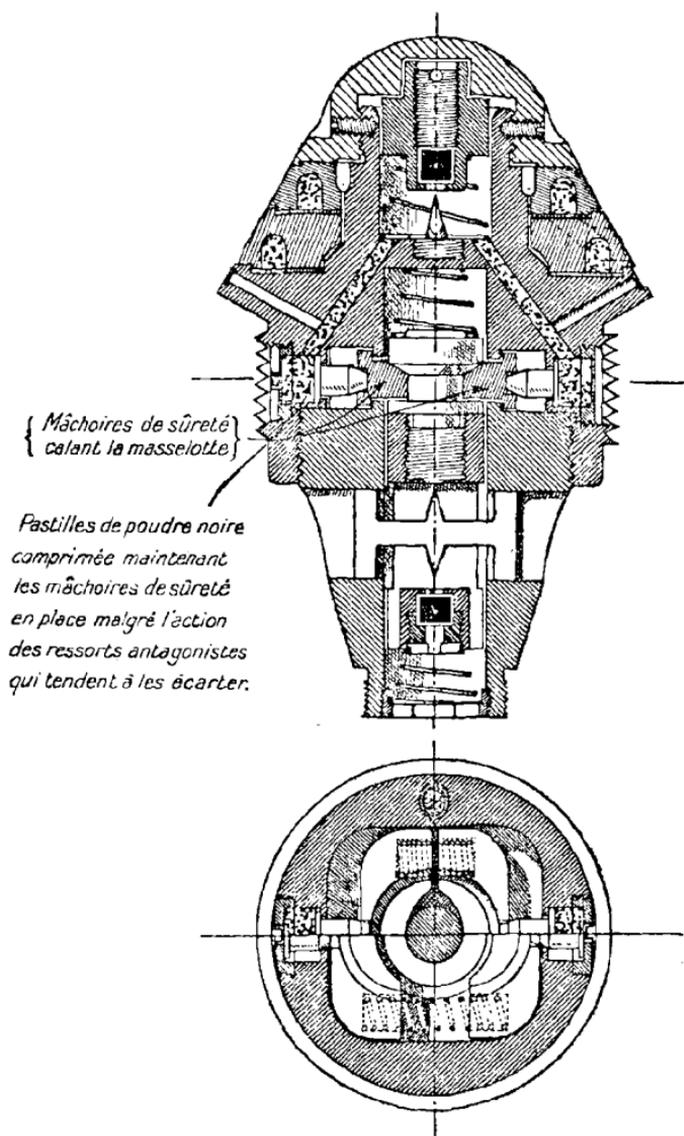


FIG. 9. — Fusée de minenwerfer léger
E. W. M. Z. dr. O. Z.

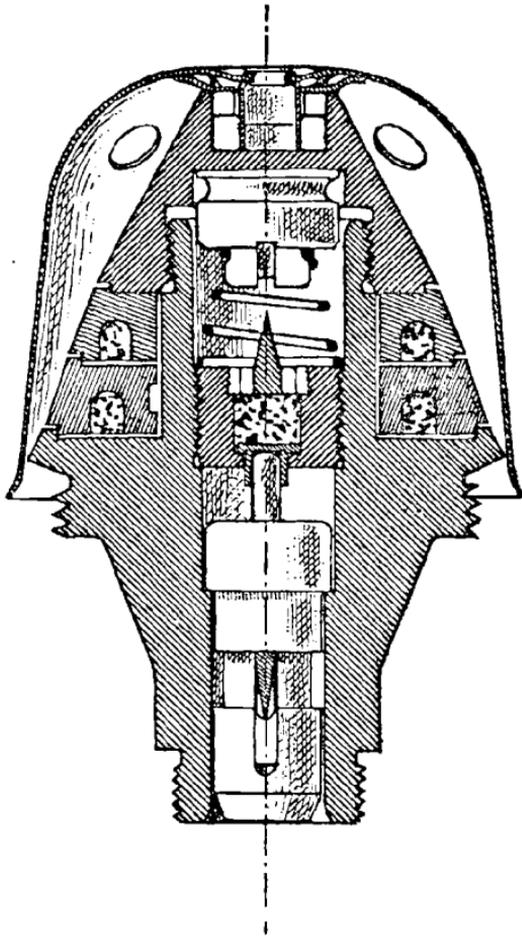


FIG. 10. — Fusée de mineur moyen et lourd
Z. s. u. m. W. M.

ADDENDA

NOTE 1

à ajouter à la page 9.

M. le major Keyes a repris l'étude des tensions de vapeur des gaz de combat. En combinant l'équation de Clapeyron et la relation de Trouton (Voir pages 9 et 13) il obtient une formule générale d'emploi facile, et suffisamment approchée.

Voici les détails du calcul. Si, dans l'équation de Clapeyron :

$$L = \frac{T}{E} (v_g - v_l) \frac{dp}{dT}$$

on considère d'une part que v_l est très petit par rapport à v_g et peut être négligé, et que, d'autre part, v_g peut être calculé d'une façon suffisamment exacte par application de la loi de Mariotte :

$$pv = RT$$

on arrive, après substitution, à la formule

$$L = \frac{RT^2}{E} \frac{d \log p}{dT}$$

qui, intégrée, devient

$$\log p = -\frac{E}{R} \times \frac{L}{T} + \text{constante.} \quad (a)$$

Or, d'après la loi de Trouton, $\frac{ML}{T} = 21$ pour des tensions égales. Hillebrand a montré ailleurs que la constance était bien meilleure si on faisait la comparaison à des concentrations égales des va-

peurs, ce qui exige que la comparaison se fasse pour des pressions qui sont entre elles comme les températures absolues, c'est-à-dire si nous marquons par l'indice i les symboles de pression et de température pour une substance quelconque, et par l'indice e les mêmes symboles pour une substance choisie comme étalon :

$$\frac{p_e}{p_i} = \frac{T_e}{T_i} \quad (b)$$

en appliquant l'équation (a) à la substance choisie comme étalon on obtient :

$$\log p_e = -\frac{E}{R} \frac{L_e}{T_e} + \text{constante.}$$

Enfin, en remplaçant p_i par sa valeur tirée de (b) et en représentant par a le rapport $\frac{T_e}{T_i}$ on a finalement :

$$\log p_i = -\frac{E}{R} \frac{L_e}{T_i} \times \frac{1}{a} - \log a + \text{constante.}$$

a n'est évidemment pas constant, il varie avec la température. Mais pour de faibles intervalles de température, on peut, sans commettre d'erreur appréciable, prendre une valeur moyenne.

Les tableaux suivants contiennent quelques-unes des données numériques du travail de M. le major Keyes.

L'auteur prend le monochlorobenzène C_6H_5Cl comme produit étalon. La chaleur latente de fusion de ce composé est, pour une molécule-gramme, de 8.664 calories.

Substance	Valeur de A
Chlore	0,580
Acide cyanhydrique	0,725
Phosgène	0,678
Ypérite	1,32
Diphosgène	0,990
Chloropicrine	0,953
Bromacétone	0,905

*Tableau de tensions de vapeurs de 10° en 10°
mesurées en mm de mercure.*

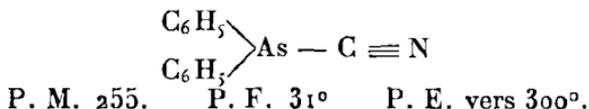
	0°	10°	20°	30°	
Chlorobenzène	{ 2,65	4,94	8,87	15,29	Val. calculées
	{ 2,56	4,86	8,83	15,35	Val. observées
Acide cyanhydrique	{ 250,7	394,6	602,8	894,4	Val. calculées
	{ 234,4	404,0	603,1	860,8	Val. observées
Chlore	{ 2618	3764	5281	5837	Val. calculées
	{ 2795	3751	5002	6520	Val. observées
Phosgène	{ 539,0	824	1225	1771	Val. calculées
	{ 555,0	836	1216	1748	Val. observées
Diphosgène	{ 3,13	5,8	10,4	17,8	Val. calculées
	{ 2,4	5,0	10,3	16,3	Val. observées
Ypérite	{	0,028	0,059	0,122	Val. calculées
	{	0,01	0,06	0,06	Val. observées
Chloropicrine	{ 5,81	10,55	18,14	30,9	Val. calculées
	{ 5,9	10,8	18,9	30,5	Val. observées
Bromacétone	{ 2,65	4,94	8,87	15,29	Val. calculées
	{ 2,56	4,86	8,83	15,35	Val. observées

NOTE 2

à ajouter à la page 59.

L'ennemi a employé récemment :

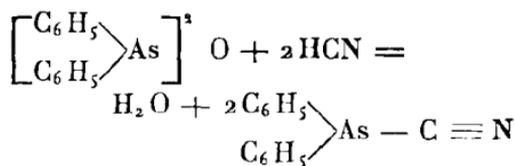
a) Le cyanure de phénylarsine.



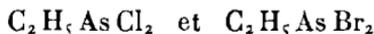
Les propriétés physico-chimiques de ce corps le rapprochent du chlorure de diphénylarsine. Il est employé à la formation de nuages de colloïdes gazeux.

Il exerce une action sternutatoire et possède un pouvoir vésicant marqué. Il n'agit que faiblement par son côté cyanure.

On l'obtient facilement en traitant l'oxyde de bisdiphénylarsine par l'acide cyanhydrique.



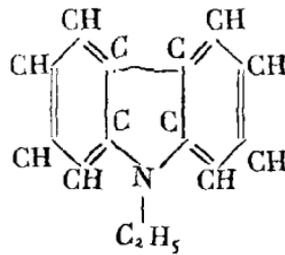
b) L'éthyldichlorarsine et l'éthyldibromarsine



Ces deux produits sont employés comme l'ypérite; le point d'ébullition de l'éthyldichlorarsine est 156°, la tension de vapeur est donc notable à la température ordinaire. Ils ne forment pas de colloïdes gazeux.

Toxicité. — Ces composés possèdent un faible pouvoir vésicant et sont des caustiques du poumon.

L'ennemi a employé récemment un produit azoté hétérocyclique : le N-éthylcarbazol



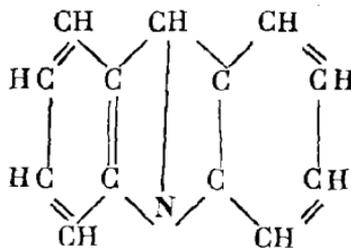
P. M. 295.
 P. F. 68-69°
 P. E. sous 15mm 189-191.

Ces constantes physico-chimiques indiquent que le produit peut être employé pour la formation de colloïdes gazeux.

Ses propriétés physiologiques sont identiques à celles de la diphenylmonochlorarsine.

Il est intéressant de rapprocher ce composé de l'acridine (non utilisée dans la guerre par gaz) dont la formule est très voisine et qui présente des propriétés physiques, chimiques, physiologiques très semblables.

Formule de l'acridine :



NOTE 3

à ajouter à la page 71.

Le major Keyes, directeur des services chimiques de l'armée américaine, a indiqué une méthode d'évaluation très précise. Elle consiste à mesurer la quantité absorbée en fonction du temps. Cette fonction se laisse représenter d'une façon suffisamment approchée par la relation

$$K = A \times e^{-\frac{B}{t}}$$

K est la quantité absorbée au temps t , A et B deux constantes (variables d'un charbon à l'autre), e la base des logarithmes népériens.

Il en résulte que la vitesse d'absorption donnée par différenciation de la relation précédente :

$$\frac{dK}{dT} = \frac{AB}{t^2} \times e^{-\frac{B}{t}}$$

passé par un maximum pour la valeur de t qui annule la dérivée seconde

$$\frac{d^2K}{dT^2} = \frac{AB}{t^3} e^{-\frac{B}{t}} \left(\frac{B}{t} - 2 \right)$$

Les constantes déterminées pour les différents charbons sont :

	A	B	Temps (en secondes) au bout duquel le maximum de vitesse d'absorption est atteint.	Vitesse maximale en secondes (absorption des CND)
Charbon français (0,50 % H ₂ O)	0,16	7,15	3,57	0,0121
(15 % H ₂ O)	0,10	10,60	5,30	0,0052
Charbon allemand (35 % H ₂ O)	0,925	17,05	8,50	0,029
— (autre échantillon)	0,762	23,0	11,5	0,018
— (35 % H ₂ O)	1,677	15,3	7,65	0,059
—				
(35 % H ₂ O)	0,925	23,0	11,5	0,022
— sec	1,23	14,3	7,1	0,047
— américain				
(4 % H ₂ O)	0,188	28,6	14,3	0,0036
— sec	0,313	20,7	10,35	0,0082
Charbon anglais sec	0,209	16,45	8,2	0,0069
—	0,166	21,6	10,8	0,0092