

COMMERCIAL
LILLE

COMMERCIAL
LILLE
MUSEE

PAUL VÉROLA

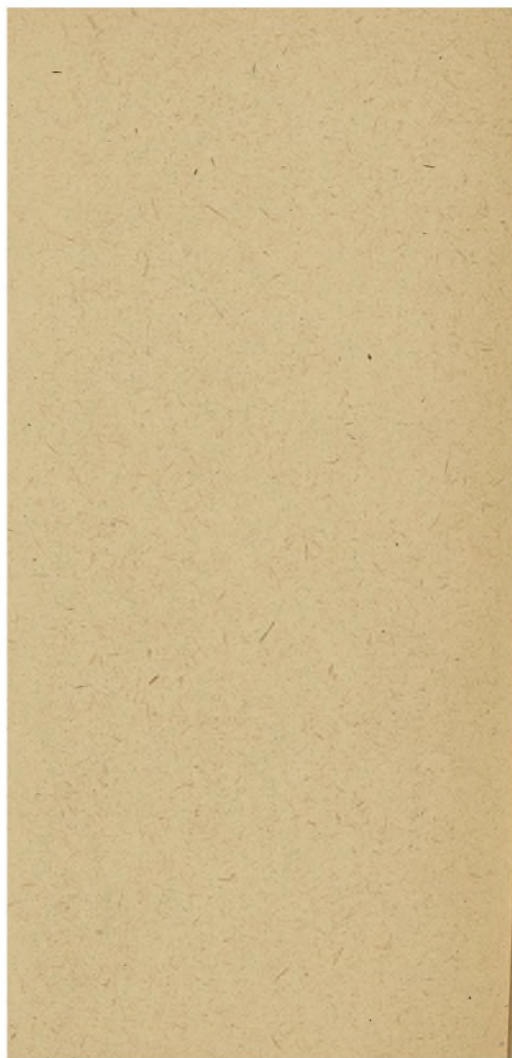


CHIMIE ET FABRICATION
DES
EXPLOSIFS



COLLECTION ARMAND COLIN

1922



~~n° 4797~~ 75/4/25

292206 / -77588

Chimie et Fabrication

des

Explosifs

Bmic52

Tous droits de reproduction,
de traduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

Copyright 1922 by Max Leclerc
et H. Bourrellet.

PRÉFACE

Jusque vers la fin du siècle dernier, il n'existait qu'un explosif : la poudre noire, et sa fabrication, améliorée au cours des âges, avait acquis une perfection telle que cet explosif s'adaptait à tous les besoins.

A cette époque, les plus grandes Poudreries, ensembles de pavillons dispersés dans les bois, au bord d'un cours d'eau, comptaient au plus quelques centaines d'ouvriers appliqués à un travail lent et minutieux.

Puis la Chimie, élargissant l'horizon de toutes les industries, modifie profondément l'industrie des explosifs. Dans notre pays, le changement fut d'abord à peine perceptible; les fabrications nouvelles établies pour de faibles productions s'installaient tant bien que mal dans les vieux ateliers, et si quelque atelier nouveau apparaissait parfois, la vieille Poudrerie gardait quand même son aspect archaïque et pittoresque.

Survient la grande guerre : immédiatement il faut fabriquer par milliers de tonnes ce qui se fabriquait jusqu'alors par milliers de kilogrammes : des usines surgissent dans toutes les régions, hérissent la terre de cheminées aux panaches multicolores, épuisent les ressources en eau, en charbon, en énergie électrique des contrées où elles s'établissent, et ces vastes organismes qui tirent leurs aliments des pays les plus lointains, groupent dans une activité fiévreuse des dizaines de milliers d'ouvriers.

Nous ne pouvons, dans ce livre restreint, décrire par le menu tous les rouages des fabriques modernes d'explosifs; nous nous efforcerons seulement de caractériser les corps qu'elles ont à produire, de montrer comment, par

les matières premières qu'elles mettent en œuvre, par leurs procédés généraux de fabrication, elles s'unissent étroitement à toutes les branches actuelles de l'industrie, d'énumérer enfin les règles tutélaires auxquelles elles doivent s'assujettir et qui relie ces expressions complexes de l'activité moderne aux modestes Poudreries d'autrefois.

Et notre but sera atteint si nous faisons comprendre quel génie d'improvisation, quel effort méthodique et soutenu a dû déployer notre Race pour faire jaillir en temps utile, d'un pays où végétait l'industrie chimique, ces organes essentiels de notre action guerrière.

CHIMIE

ET

FABRICATION DES EXPLOSIFS

CHAPITRE I

DÉFINITION ET CONSTITUTION DES EXPLOSIFS

Définition. — D'après l'expérience courante, un explosif est un corps capable de réaliser, par sa décomposition, un violent déplacement de matériaux; cet effet résulte d'une augmentation considérable du volume de l'explosif qui, pendant sa décomposition, passe brusquement de l'état solide ou liquide à l'état gazeux, en exerçant une forte pression sur les matériaux à déplacer.

De tels corps, capables d'une décomposition brusque, sont naturellement dans un équilibre moléculaire très instable, tandis que leur destruction violente donne naissance à des corps qui sont dans un équilibre moléculaire très stable : or, d'après les principes de thermo-chimie, un tel changement d'équilibre s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur qui, portant à une haute température les gaz produits, augmente énormément leur pression et, par suite, la puissance de l'explosif; nous retrouvons ainsi, en partant de notions de sens commun, la définition classique des explosifs donnée par Sarrau :

« On appelle explosif tout corps capable de se transformer rapidement en gaz à haute température. »

Les explosifs employés au chargement des bouches à feu ou au remplissage des projectiles sont manipulés dans les ateliers par quantités importantes; enfermés dans les projectiles, ils subissent sans se décomposer un choc brusque au départ du coup et n'explosent qu'à leur arrivée au but : pour que leur emploi soit possible, ils doivent donc posséder une certaine stabilité, une certaine inertie à la mise en train de leur décomposition qu'on provoque par celle d'un explosif plus sensible, lui-même fabriqué, manipulé avec de grandes précautions et employé par quantités très faibles; de là deux classes d'explosifs : les *explosifs de chargement* et les *explosifs de détonation* ou *d'amorçage*.

Nous ne nous occuperons dans ce livre que des explosifs de chargement; ils se subdivisent eux-mêmes en deux catégories : les uns, employés dans les bouches à feu à la propulsion des projectiles, développent leurs effets avec une certaine lenteur et sont appelés plus spécialement *poudres*; les autres, employés à la projection des matériaux ou à l'éclatement des projectiles, se décomposent instantanément dans leur totalité et constituent les *explosifs proprement dits*. Il n'y a d'ailleurs pas de différence essentielle entre ces deux catégories, et tel explosif, comme le coton-poudre par exemple, se classe dans l'une ou dans l'autre catégorie, suivant la forme physique qui lui est donnée.

Nous venons de parler de la stabilité relative des explosifs de chargement, mais, quelle que soit la sécurité habituelle de leur emploi, on ne doit jamais oublier en les manipulant qu'un explosif, par sa définition même, est un corps en équilibre instable et dont la moindre imprudence peut provoquer la décomposition.

Nous allons examiner maintenant quels sont les éléments chimiques qui entrent dans la constitution des explosifs.

Éléments chimiques des explosifs. — Puisqu'il s'agit, dans leur emploi, de produire un grand volume de gaz avec dégagement de chaleur, un phénomène bien connu se présente immédiatement à l'esprit : c'est la combustion. Elle produit tous les chauffages d'origine chimique et elle restitue à l'atmosphère, sous forme de gaz, les éléments fixés à l'état solide ou liquide par les animaux et les plantes ; au point de vue chimique, elle est caractérisée par l'union de corps simples à l'oxygène ; quand du bois ou du soufre brûle à l'air, la réaction fondamentale c'est la combinaison à l'oxygène de l'air soit du soufre, soit du carbone contenu dans le bois : ces combustions dégagent beaucoup de chaleur et un grand volume gazeux ; il ne leur manque qu'un caractère, la rapidité, pour en faire des réactions explosives.

Or, il suffit de quelques modifications pour leur donner ce caractère : si, au lieu d'emprunter progressivement l'oxygène à l'air, on le prend à un corps qui en cède facilement, le nitrate de potasse par exemple ; si au lieu d'employer le bois qui contient beaucoup d'eau libre ou combinée au carbone, on transforme par chauffage ce bois en charbon, de façon à éliminer la majeure partie de l'eau ; si on mélange enfin très intimement les trois éléments, soufre, charbon, nitrate de potasse pour que la combustion se propage rapidement dans toute la masse, on aura réalisé précisément le plus ancien des explosifs, la *poudre noire*.

Tous les explosifs usuels de chargement mettent ainsi en jeu le phénomène de la combustion, et on retrouve dans leur constitution des groupes apportant l'oxygène, ou *groupes comburants*, et des groupes des-

tinés à s'unir à l'oxygène, ou *groupes combustibles*.

Association des groupes comburants et des groupes combustibles. — Quant à l'association de ces groupes, on peut la réaliser : 1° *par des moyens physiques* :

a) *La trituration* : c'est une pulvérisation et un mélange intime des matières.

b) *L'enrobage* : on introduit dans l'un des corps fondu le mélange des autres corps en poudre fine; en agitant continuellement pendant cette addition, puis pendant le refroidissement de la matière, on obtient une masse pulvérulente dont les grains sont enduits d'une pellicule mince du corps fondu.

2° *On peut recourir à des procédés chimiques* : par des réactions appropriées, on constitue une molécule dans laquelle sont réunis les groupes comburants et les groupes combustibles.

3° *On peut enfin combiner les deux types de procédés* et mélanger par exemple à un corps combustible un composé défini déjà explosif par lui-même.

Les corps simples qui entrent dans la composition des explosifs de chargement sont donc toujours l'oxygène, puis des éléments combustibles, et enfin des supports plus ou moins inertes qui servent surtout d'armature à l'édifice moléculaire.

Éléments combustibles des explosifs. — Les éléments combustibles utilisés ne sont qu'au nombre de quatre : le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'aluminium; le carbone se trouve dans tous les explosifs, l'hydrogène dans la plupart, le soufre et l'aluminium dans quelques-uns seulement.

Un atome de carbone donne en s'unissant à l'oxygène des produits gazeux, oxyde de carbone ou gaz carbonique, en dégageant respectivement 26 calories ou 94^e,3; un atome d'hydrogène forme de l'eau à l'état

gazeux en dégageant $58^{\circ},3$; le soufre donne du gaz sulfureux en dégageant $69^{\circ},3$; enfin l'oxydation de l'aluminium donne de l'alumine solide en dégageant $380^{\circ},2$: cette dernière réaction dégage une quantité énorme de chaleur, mais elle ne produit pas de gaz, et elle doit être accompagnée d'autres réactions fournissant le dégagement gazeux indispensable.

Supports inertes et éléments comburants. —

1° **Azote.** — Parmi les supports inertes, l'élément fondamental est l'azote : son importance capitale résulte de la faculté qu'il a de s'unir, soit à l'hydrogène dans l'ammoniaque (NH_3), soit à l'oxygène dans le peroxyde d'azote (N_2O_4) ou l'acide nitrique (NO_3H); ces divers composés sont formés avec absorption de chaleur ou, tout au moins, avec un faible dégagement calorifique; il en résulte que l'oxygène du peroxyde d'azote dégage, en brûlant du carbone, autant de chaleur que s'il était à l'état libre au lieu d'être uni à l'azote : or, tandis que l'oxygène libre est inutilisable pour la confection d'explosifs à cause du volume énorme qu'il occupe, le peroxyde d'azote, refroidi au-dessous de 22° , est liquide : il représente donc de l'oxygène condensé.

L'acide nitrique, liquide aux températures ordinaires, est également un puissant générateur d'oxygène.

Enfin, l'ammoniaque, qui forme des sels solides, permet de condenser de l'hydrogène à l'état solide.

L'azote possède encore un autre avantage : aux hautes températures atteintes dans la décomposition des explosifs, il se dégage complètement de toute combinaison et comme son poids moléculaire et, par suite, sa densité sont faibles, il vient augmenter notablement le volume gazeux produit.

2° **Chlore.** — Le second support inerte couramment employé est le chlore; il forme, avec absorption de chaleur, deux composés susceptibles de dégager de

grandes quantités d'oxygène : l'acide chlorique (ClO^3H) et l'acide perchlorique (ClO^4H).

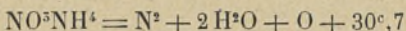
Le peroxyde d'azote n'a reçu d'application que dans les panclastites de Turpin : ce sont des mélanges de peroxyde liquide avec des liquides combustibles comme la nitrobenzine, le sulfure de carbone ou l'essence de pétrole. Ces mélanges, d'une grande puissance, sont très sensibles au choc; de plus un des éléments, le peroxyde, bouillant à 22° , on conçoit qu'il soit tout à fait impossible d'utiliser ces explosifs dans les bouches à feu; tout au plus a-t-on pu les employer dans les bombes d'avions.

Les acides chlorique et perchlorique sont très instables et on ne peut les obtenir qu'à l'état de dissolution étendue; l'acide nitrique, très énergique, attaque violemment la plupart des métaux usuels : pour ces diverses raisons, on ne peut employer ces corps tels quels.

Une première manière de tourner la difficulté, c'est de les unir à des bases et d'employer, non les acides libres, mais leurs sels, en particulier les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque. Cette solution est la seule adoptée pour les acides chlorique et perchlorique qui sont utilisés exclusivement sous forme de chlorates et de perchlorates.

3° Bases métalliques. — L'emploi des bases métalliques, soude et potasse, dont les métaux constituent les derniers supports inertes couramment utilisés, est accompagné de sérieux inconvénients : tout d'abord, la chaleur de formation des sels étant supérieure à celle de l'acide, diminue d'une quantité plus forte la chaleur dégagée par la décomposition de l'explosif; d'autre part, les bases libérées par cette décomposition s'unissent aux radicaux acides formés dans l'oxydation des autres matières combustibles pour donner des sels non volatils, carbonates ou sulfates par exemple, et supprimer les volumes gazeux qu'on pouvait escompter du fait de l'oxydation du carbone ou du soufre.

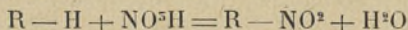
Sels ammoniacaux. — Ces inconvénients n'existent pas avec les sels ammoniacaux qui ne contiennent pas de support métallique et c'est ce qui explique le développement de l'emploi des sels ammoniacaux dans la fabrication des explosifs de guerre; pour le nitrate d'ammoniaque par exemple, la formule schématique de décomposition est :



On conçoit qu'en mélangeant ce sel à des corps combustibles appropriés, on puisse augmenter suffisamment la chaleur de décomposition du mélange pour obtenir un explosif puissant.

Emploi de l'acide nitrique. — Pour l'acide nitrique, les propriétés spéciales de ce corps offrent une seconde solution d'une remarquable fécondité qui, unissant l'acide à la matière combustible elle-même, permet de grouper dans une même molécule à la fois le comburant et le combustible, et de former ainsi des corps explosifs qui sont en même temps des composés chimiques définis.

De nombreux corps de la chimie organique contiennent des atomes d'hydrogène particulièrement sensibles à l'action de l'acide nitrique; si nous désignons ces corps par la notation symbolique $\text{R} - \text{H}$, qui met en évidence l'atome d'hydrogène intéressant, l'action de l'acide nitrique se traduit par l'égalité :



Le résultat fondamental de cette réaction est de substituer à un atome d'hydrogène, combustible, un groupe NO^2 , comburant; on réalise ainsi, par un procédé chimique, le but atteint dans les panclastites par un procédé physique de mélange.

Un autre caractère fondamental de cette réaction est

de produire de l'eau; elle sera donc facilitée par la présence de corps avides d'eau qui s'en empareront au fur et à mesure de sa formation.

Un même corps peut contenir plusieurs atomes d'hydrogène sensibles à l'action de l'acide nitrique; en opérant convenablement, on pourra donc introduire plusieurs groupes comburants dans la molécule.

Cette opération, essentielle dans la fabrication des explosifs modernes, qui permet de fixer sur une molécule combustible les éléments comburants empruntés à l'acide nitrique, s'appelle la *nitration*.

Nous allons maintenant définir les principaux corps susceptibles d'être soumis à la nitration, et étudier le mécanisme de cette opération.

MUSEE
COMMERCIAL
LILLE

CHAPITRE II

LA NITRATION

Corps capables d'être nitrés. — Tous les corps susceptibles d'être nitrés renferment du carbone et appartiennent, par conséquent, à la chimie organique; ils se classent en deux grandes séries : la *série grasse* ou *aliphatique* et la *série aromatique*. Dans chaque série, les corps les plus simples sont les carbures, composés binaires de carbone et d'hydrogène, dont tous les autres corps dérivent par substitution de groupes d'éléments aux atomes d'hydrogène constituant la molécule initiale.

SÉRIE GRASSE

Carbures initiaux. — Rappelons que les termes initiaux sont le méthane CH^4 , l'éthylène C^2H^4 et l'acétylène C^2H^2 .

Le méthane, qui constitue la majeure partie du grisou, ce gaz dont le dégagement naturel provoque avec l'air de terribles explosions dans les mines, est un gaz très stable dans lequel chacune des quatre valences du carbone est satisfaite par un atome d'hydrogène.

L'éthylène a pour formule développée

$$\begin{array}{ccc} & \text{C} = \text{H}^2 & \\ & \parallel & \\ & \text{C} = \text{H}^2 & \end{array} \text{ et}$$

l'acétylène

$$\begin{array}{ccc} & \text{C} - \text{H} & \\ & \parallel & \\ & \text{C} - \text{H} & \end{array} \text{ Dans ces deux carbures, les liaisons multiples qui existent entre les deux atomes de}$$

carbone correspondent à une instabilité de la molécule, instabilité suffisante dans l'acétylène pour que Berthelot ait pu provoquer l'explosion de ce gaz par la détonation d'une amorce de fulminate.

Carbures homologues. — A partir de ces termes initiaux, on forme des homologues successifs en substituant un groupe CH^3 à l'un des hydrogènes de la molécule du terme précédent; on obtient ainsi à partir du

méthane, par exemple, l'éthane de formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, puis le

propane de formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, à partir de l'éthane, et ainsi

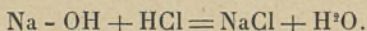
de suite : on allonge ainsi la formule développée du corps obtenu, qui garde toujours le caractère essentiel de se présenter sous la forme d'une chaîne ouverte d'atomes de carbone; les premiers termes sont gazeux à la température ordinaire, les suivants liquides et les derniers solides.

Les carbures homologues supérieurs du méthane sont, comme ce gaz, des corps saturés très stables et sur lesquels il est difficile de faire réagir la plupart des agents chimiques. Les pétroles américains sont constitués par des mélanges de ces carbures; par distillation fractionnée, on les sépare en de nouveaux mélanges : l'éther de pétrole ou ligroïne, qui passe à la distillation entre 40° et 150° , le pétrole lampant, qui passe entre 150° et 300° . Du résidu de la distillation, on extrait la vaseline et la paraffine.

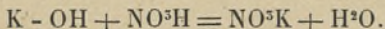
A partir des carbures, on forme de nouveaux composés ternaires contenant carbone; hydrogène et oxygène, en substituant un oxhydrile OH , monovalent, à un atome d'hydrogène, ou un atome d'oxygène O bivalent à deux atomes d'hydrogène fixés sur le même carbone.

Alcools et éthers. — Dans le cas de la première substitution, si on met en évidence dans la formule du carbure l'hydrogène substituable, cette formule s'écrit $R - H$; après introduction de l'oxyhydrile, on obtient un alcool de formule $R - OH$; le groupe R , reste de la formule d'un alcool dont on a enlevé l'oxyhydrile, s'appelle un *alcoyle*.

Or, il existe en chimie minérale tout un ensemble de corps ayant une formule de constitution analogue; ce sont les bases: la potasse par exemple, ayant pour formule $K - OH$, la soude $Na - OH$. Ces corps ont pour propriété essentielle de s'unir aux acides pour former des sels, avec élimination d'eau: ainsi la soude et l'acide chlorhydrique donnent le chlorure de sodium ou sel marin suivant la réaction

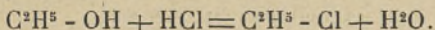


La potasse et l'acide nitrique forment le nitrate de potasse ou salpêtre



Cette propriété, due à la présence de l'oxyhydrile, se retrouve dans les alcools de la chimie organique, et on voit immédiatement qu'elle doit permettre de fixer l'acide nitrique sur des éléments combustibles; toutefois la réaction présente en chimie organique certaines particularités tenant à ce que, dans l'alcool, le métal de la base est remplacé par un alcoyle.

L'alcool ordinaire s'unit à l'acide chlorhydrique suivant la réaction



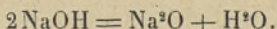
On obtient ainsi un composé analogue au sel marin et appelé *éther-sel*; mais, tandis que la formation du chlorure

de sodium est instantanée et totale, la formation de l'éther-sel est très lente à la température ordinaire et n'est jamais complète; elle s'arrête quand elle atteint une certaine limite dépendant des proportions d'alcool, d'acide et d'eau mises en présence au début : nous avons affaire à une réaction dite *réversible*. Si, une fois l'équilibre réalisé, on ajoute de l'éther ou de l'eau, une partie de l'éther formé se détruit et régénère de l'alcool et de l'acide; au contraire, si on ajoute de l'alcool ou de l'acide, la réaction se remet en marche et on forme de nouvelles quantités d'éther et d'eau; aussi, pratiquement, pour avoir une réaction complète, ajoute-t-on un grand excès soit d'acide, soit d'alcool, et comme, en général, c'est l'alcool qui est le produit précieux, on ajoute un grand excès d'acide.

Souvent, aussi, on emploie un procédé différent pour reculer la limite de l'éthérification : comme la formation d'eau est l'un des freins qui arrêtent la réaction, si on ajoute aux corps en présence un corps avide d'eau, qui s'empare de cette eau lors de sa formation, de l'acide sulfurique par exemple, on hâte l'éthérification et on en recule la limite : naturellement cet emploi n'est possible que si l'acide sulfurique ne s'empare pas de l'alcool au détriment de l'acide à éthérifier.

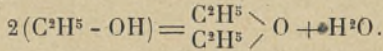
L'éthérification étant une réaction réversible, si on ajoute de l'eau à un éther ou, mieux, si on lui ajoute une base, une dissolution de soude par exemple, qui s'empare de l'acide dès qu'il est libéré, on arrive à détruire complètement l'éther, on le *saponifie*, suivant le terme consacré.

L'analogie entre les alcools et les bases se poursuit encore dans le sens suivant : en chimie minérale, à la soude NaOH, à la potasse KOH correspondent les corps Na²O, K²O qui proviennent des bases par élimination d'eau suivant la réaction

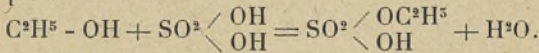


De même les alcools peuvent, par perte d'une molécule d'eau, donner des corps appelés *éthers-oxydes* :

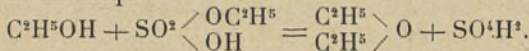
ainsi l'alcool ordinaire donne, par perte d'eau, un éther oxyde qui est l'éther ordinaire



Cette élimination d'eau se réalise pratiquement par l'intermédiaire de l'acide sulfurique : en chauffant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, on obtient d'abord un éther-sel, l'acide éthylsulfurique ou sulfovinique :



Une nouvelle molécule d'alcool réagissant sur l'acide sulfovinique donne alors l'éther ordinaire et régénère l'acide sulfurique :



En chauffant ainsi un mélange d'alcool et d'acide sulfurique vers 130° ou 140°, on recueille l'éther ordinaire en condensant les vapeurs qui se dégagent; c'est un liquide incolore, bouillant à 35°, très facilement inflammable, pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool : un mélange de 9 parties d'éther et de 5 parties d'alcool dit à 95°, c'est-à-dire contenant pour 100 centimètres cubes de liquide 95 centimètres cubes d'alcool absolu, constitue ce qu'on appelle l'éther à 56°, parce qu'il marque 56° à l'aréomètre Baumé. Ce mélange est un dissolvant très employé des celluloses nitrées.

Aldéhydes et cétones. — Lorsque l'introduction de l'oxygène dans un carbure se fait par substitution de O à 2H, on obtient une *aldéhyde* ou une *cétone* suivant que la substitution porte ou non sur un carbone situé à l'extrémité de la chaîne du carbure.

Parmi les cétones, la seule ayant un emploi industriel

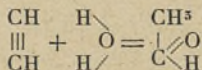
généralisé est l'acétone qui a pour formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$; on

l'extrait des produits de la distillation du bois et elle constitue un dissolvant, également très employé, des celluloses nitrées : c'est un liquide incolore, bouillant à 56°, se mêlant à l'eau en toutes proportions et très inflammable.

Les aldéhydes ont pour formule générale $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ dans laquelle R représente une chaîne de carbone ; par réduction, c'est-à-dire par addition d'hydrogène, ces corps se transforment en alcool ; par oxydation, l'hydrogène lié au carbone terminal se transforme en oxhydrile et on obtient un corps de formule $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ c'est-à-dire un acide. Tout comme les acides minéraux, les acides organiques s'unissent aux bases, potasse, soude par exemple, pour donner des sels, et aux alcools pour donner des éthers-sels.

Les aldéhydes manifestent une aptitude remarquable à donner des produits d'addition, ce qui les rend précieux pour la réalisation des synthèses chimiques.

Nous indiquerons, comme exemple de synthèse réalisée au moyen des aldéhydes, le schéma de la synthèse de l'alcool, entrée récemment dans la pratique industrielle : en traitant au four électrique un mélange de chaux et de charbon, on forme du carbure de calcium C^2Ca ; ce carbure, sous l'action de l'eau, donne l'acétylène C^2H^2 ; l'acétylène, passant dans une solution étendue d'acide sulfurique et en présence de mercure, fixe de l'eau sur sa molécule et donne l'aldéhyde acétique :



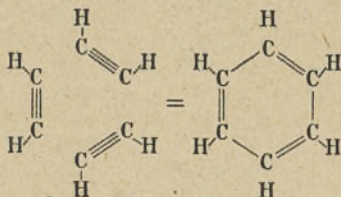
La présence du mercure est indispensable à la réussite de l'opération et pourtant ce métal ne paraît jouer aucun rôle dans la réaction : on dit qu'il agit comme *catalyseur*. L'emploi des catalyseurs se répand de plus en plus dans la chimie industrielle moderne, soit pour faciliter et compléter, soit même pour produire une réaction. Une fois l'aldéhyde obtenu, on passe, soit à l'acide acétique par oxydation, soit à l'alcool par hydrogénation, en électrolysant la solution d'aldéhyde placée au pôle positif du courant dans le premier cas, et au pôle négatif dans le deuxième cas; dans la fabrication de l'alcool, la solution aqueuse obtenue est ensuite rectifiée.

Amines. — De même que l'oxygène, l'azote peut être introduit, à partir de l'ammoniaque, dans les molécules organiques en donnant naissance à une fonction chimique très importante, celle des *amines*. Les amines sont des corps qui dérivent de l'ammoniaque NH_3 par substitution d'alcoyles à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Par substitutions successives, on obtient d'abord une amine primaire, par exemple la monométhylamine $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H}^2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, dérivant de l'alcool méthylique $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H}^3 \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$, puis une amine secondaire, par exemple la diméthylamine $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ et enfin une amine tertiaire, par exemple la triméthylamine $\text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3$. Les amines sont, comme l'ammoniaque, des bases puissantes, parfois même plus fortes que l'ammoniaque.

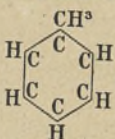
Enfin, l'azote peut s'introduire également dans les molécules organiques à partir des acides nitreux et nitrique, et nous examinerons un peu plus loin en détail le mécanisme de cette opération liée étroitement à la formation des explosifs.

SÉRIE AROMATIQUE

Benzine et homologues. — Le terme initial est la benzine C^6H^6 , dont Berthelot a réalisé la synthèse en condensant trois molécules d'acétylène, réaction représentée par le schéma



La formule de la benzine est donc une chaîne hexagonale fermée de carbones liés chacun à un atome d'hydrogène; on forme à partir de ce carbure des homologues successifs en substituant des groupes CH^3 aux hydrogènes de la molécule du terme précédent; le

toluène, C^7H^8 ou , est l'homologue supérieur

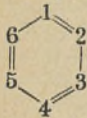
de la benzine ou benzène; le groupe CH^3 constitue ce qu'on appelle une *chaîne latérale*, qui peut s'étendre comme les chaînes de la série grasse et dont les hydrogènes donnent lieu aux mêmes substitutions que celles de la série grasse; l'hexagone constitue le noyau et les hydrogènes qu'il porte sont doués de propriétés spéciales, caractérisant la série aromatique.

Lorsqu'un seul de ces hydrogènes subit une substitution, on obtient toujours un seul et même corps quelles que soient les conditions de l'expérience; mais dès que deux des hydrogènes du noyau sont substitués, on obtient des corps qui, tout en ayant même com-

position centésimale et des propriétés chimiques analogues, sont cependant distincts et se différencient, par exemple, par leurs points de fusion ou leurs points d'ébullition.

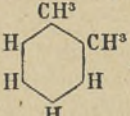
Ainsi, tandis que la substitution d'un CH^3 donne le toluène, toujours identique à lui-même, la substitution de deux CH^3 à deux H du noyau donne trois corps distincts, trois isomères, appelés tous les trois *xylène*. Ce fait résulte des positions réciproques que peuvent occuper sur le noyau les deux H substitués.

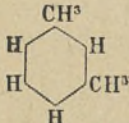
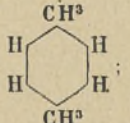
Reprenons, en effet, l'hexagone représentant la benzine



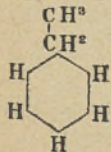
L'un des substituants étant placé par définition à la position 1, si le second se place aux positions 2

ou 6, on obtient un même corps, l'*orthodérivé*; s'il se fixe aux positions 3 ou 5, on obtient un même corps, le *métadérivé*; s'il se fixe à la position 4, on obtient le *paradérivé*.

L'orthoxylène a donc pour formule , le méta-

xylène  et le paraxylène ; tous ces

corps sont d'ailleurs, en même temps, isomères de l'homologue supérieur du toluène, l'éthylbenzène, [de formule



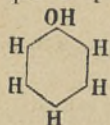
dans lequel le second CH^3 s'est fixé sur la

chaîne latérale. Nous avons donc, au total, quatre carbures distincts de formule C^8H^{10} . Le nombre des isomères augmente à mesure qu'augmente le nombre des substitutions.

Examinons maintenant les caractères des principales substitutions qu'on peut réaliser sur le noyau.

Phénols. — La substitution d'un oxhydrile à un hydrogène qui dans une chaîne latérale donne naissance, comme pour les corps de la série grasse, à un alcool, sur le noyau, donne naissance à un phénol.

Le prototype de ces corps est le phénol ordinaire qui a pour formule C^6H^5OH ou, en développant,



; il possède des propriétés analogues à

celles des alcools, en ce sens qu'avec les acides, l'acide chlorhydrique par exemple, il forme des éthers-sels; mais, en même temps, la présence du noyau aromatique lui donne de nouvelles propriétés: tandis que les alcools ne s'unissent qu'avec difficulté aux alcalis, les phénols possèdent de véritables propriétés acides: avec la soude, le phénol ordinaire donne le phénate de soude C^6H^5ONa . Les phénols ne sont d'ailleurs que des acides faibles dont les sels sont déjà décomposés par l'acide carbonique.

Au phénol C^6H^5OH correspond un groupement C^6H^5 appelé phényle et qui, pour la formation des amines, joue le rôle des alcoyles de la série grasse: c'est ainsi qu'on connaît les trois amines $N \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown H^2 \end{array}$, $N \begin{array}{l} \diagup (C^6H^5)^2 \\ \diagdown H \end{array}$, $N(C^6H^5)^3$, qui sont la monophénylamine ou aniline, la di et la triphénylamine.

L'influence du noyau aromatique augmente avec le nombre des substitutions: la première amine est une

base faible ; la seconde donne encore avec les acides forts des sels qui sont complètement décomposés par l'eau ; quant à la troisième, elle ne s'unit plus aux acides.

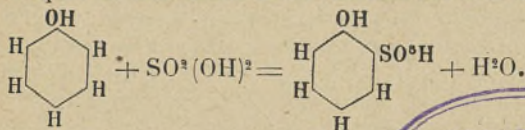
Dans les amines aromatiques primaires, il est possible de substituer aux atomes d'hydrogène des alcoyles : c'est ainsi qu'à partir de l'aniline $\text{NH}^2(\text{C}^6\text{H}^5)$, on peut obtenir la diméthylaniline $\text{N}(\text{CH}^3)^2(\text{C}^6\text{H}^5)$.

La nature spéciale du noyau se manifeste également dans les composés obtenus par substitution d'un atome de chlore, de brome ou d'iode.

Si, par exemple, on fait passer un courant de chlore dans du toluène, on obtient, suivant les conditions de l'expérience, deux genres de composés de propriétés différentes : si le chlore passe dans du toluène bouillant, il se fixe à peu près exclusivement sur la chaîne latérale en donnant le composé $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$, ou chlorure de benzyle, véritable éther chlorhydrique analogue au chlorure de méthyle CH^3Cl , saponifiable par les alcalis.

Au contraire, si le chlore agit sur du toluène froid en présence de traces d'iode agissant comme catalyseur, il se fixe sur le noyau et on obtient trois toluènes chlorés $\text{C}^6\text{H}^4\text{ClCH}^3$, dans lesquels le chlore n'entre plus que très difficilement en réaction, qu'on peut par exemple chauffer en présence d'alcali sans en déplacer le chlore.

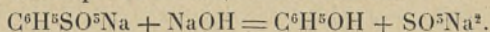
Sulfonation. — Tandis que l'acide chlorhydrique donne des éthers-sels avec les phénols comme avec les alcools, l'acide sulfurique se fixe sur le noyau au lieu d'attaquer l'hydroxyle et donne un composé nouveau qui n'a pas d'équivalent dans la série grasse : un acide sulfonique. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Cette réaction manifeste la mobilité remarquable dont sont doués les hydrogènes fixés sur le noyau, beaucoup plus aptes à réagir que les hydrogènes fixés sur les carbones de la série grasse.

Cette action spéciale de l'acide sulfurique se produit avec les carbures aromatiques eux-mêmes⁸ : ainsi la benzine donne l'acide benzène-sulfonique de formule $C^6H^5(SO^3H)$.

Cette réaction est essentiellement distincte d'une éthérification, car si on traite l'acide benzène-sulfonique par un alcali, au lieu de régénérer la benzine et l'acide sulfonique, on obtient du phénol et de l'acide sulfureux. Ainsi, en traitant le benzène-sulfonate de soude par la soude caustique en fusion, on a la réaction :

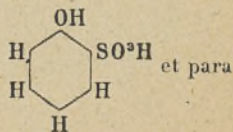


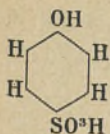
Ce cycle de réactions donne, à partir de la benzine, un procédé de fabrication du phénol que nous décrivons plus loin.

Toutefois, la sulfonation présente avec l'éthérification la propriété commune d'être réversible : à mesure qu'elle se produit, il y a formation d'eau, et elle s'arrête lorsque la benzine est en présence d'un acide sulfurique contenant 18 % d'eau. En soumettant l'acide benzène-sulfonique à l'action prolongée de la vapeur d'eau, on détruit ce corps et on entraîne la benzine ainsi séparée de l'acide sulfurique.

La sulfonation du phénol s'opère de la même manière ; mais la présence de l'oxyhydrile dans le noyau favorise la réaction ; si bien que la fixation d'un premier groupe sulfoné ne s'arrête que lorsque l'acide sulfurique non fixé sur le phénol contient 37 % d'eau ; dans le phénol monosulfoné, il y a deux substitutions : celle de l'oxyhydrile et celle du groupe SO^3H . On peut donc obtenir trois isomères ; en fait il ne se produit que des traces de dérivés méta ; à froid,

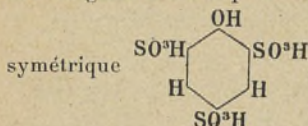
on obtient un mélange de dérivé ortho





Dès 100°, on obtient exclusivement le dérivé

para; si la teneur finale en eau de l'acide sulfurique non fixé est inférieure à 37 %, il se fixe un deuxième groupe SO³H et la disulfonation est complète lorsque la teneur finale en eau de l'acide sulfurique libre est de 14,5 %. Enfin, si la teneur finale en eau est inférieure à 14,5 %, on obtient un dérivé trisulfoné, le dernier groupe SO³H se fixant également en position ortho et donnant le dérivé



Quand on se trouve au-dessus de 100°, la limite de la réaction dépend exclusivement des quantités de phénol, d'acide sulfurique et d'eau en présence, et si on ajoute de l'eau au mélange, une partie de l'acide sulfurique est remise en liberté et une quantité correspondante d'eau est réabsorbée, de telle sorte que la limite de sulfonation est la même que si la quantité totale d'eau avait été ajoutée dès le début. Si au contraire l'addition d'eau se fait au-dessous de 70°, la limite à laquelle on était parvenu ne varie plus; les inerties chimiques sont assez fortes pour que, malgré la rupture d'équilibre, la réaction ne se remette plus en mouvement. La limite de sulfonation est atteinte d'autant plus vite qu'on opère à température plus élevée: pratiquement, deux heures suffisent à 150°. Enfin, si on envoie de la vapeur d'eau dans un sulfophénol maintenu à 150° ou 155°, on détruit complètement le dérivé sulfoné, on entraîne par la vapeur d'eau le phénol reformé et on retrouve dans le ballon où se fait l'opération, le monohydrate sulfurique initial; on peut donc baser sur ce mode opératoire un procédé de dosage des sulfophénols.

Les dérivés sulfonés sont des acides forts qui ne conservent plus que l'un des deux oxyhydriles de l'acide sul-

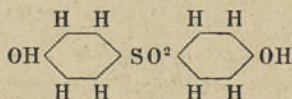
furique : une molécule d'acide sulfurique, se fixant sur la benzine ou le phénol, ne sature plus, après cette fixation que la moitié de la quantité de soude qu'elle aurait saturée auparavant. On peut baser sur cette remarque un procédé simple pour doser la quantité d'acide sulfurique fixée sur la benzine ou le phénol dans une sulfonation déterminée.

Les acides sulfoniques sont des corps liquides à la température ordinaire, solubles dans l'eau et dans l'acide sulfurique.

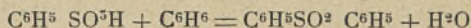
Signalons qu'à haute température, et en présence d'acide sulfurique très concentré, on obtient, tant pour la benzine que pour le phénol, en même temps que les acides sulfoniques, des corps appelés *sulfones*; avec la benzine, on

obtient la benzène-sulfone $\text{H} \begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \text{ H} \end{array} \text{SO}^2 \begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \text{ H} \end{array} \text{H}$, et avec

le phénol, la dioxybenzène-sulfone



Ces sulfones sont des corps solides, fondant à haute température et qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, d'une molécule de benzène ou de phénol sur l'acide monosulfonique; on a, par exemple,



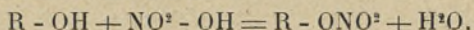
Les trois xylènes se comportent de façon différente sous l'action de l'acide sulfurique : seuls l'ortho et le métaxylène se sulfonent, et ces corps qui, auparavant, n'étaient solubles ni dans l'acide sulfurique, ni dans l'eau, s'y dissolvent dès qu'ils sont sulfonés. Cette sulfonation, qui s'opère en 4 ou 5 heures à 50-55°, permet ainsi de séparer le paraxylène d'un mélange des trois isomères; puis, si, dans le mélange d'ortho et de métaxylène sulfonés, on fait passer à 128° ou 130° un courant de vapeur d'eau, on désulfone intégralement le métaxylène sans que l'orthoxylène se désulfone

sensiblement ; la désulfonation progresse à la vitesse maxima et s'achève en trois heures si, pendant cette opération, on maintient une teneur de 38 % d'eau dans l'acide sulfurique libre : à des teneurs plus faibles ou plus fortes, cette vitesse est moindre. Le métaxylène désulfoné se sépare de l'acide sulfurique dans lequel l'ortho reste dissous à l'état sulfoné. C'est sur ce cycle de réactions qu'est basé le procédé Lepers-Simon pour la séparation des différents xylènes.

Nous nous sommes étendus un peu longuement sur la sulfonation, parce que, dans la série aromatique, c'est une opération qui est intimement liée à la nitration.

MÉCANISME DE LA NITRATION

Éthers nitriques et dérivés nitrés. — Nous avons vu que les éthers s'obtiennent par l'action d'un acide sur un alcool ; ces corps fournissent donc un premier moyen de lier l'acide nitrique à une molécule combustible suivant le mécanisme :



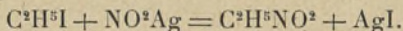
Le groupe NO^2 , remplaçant l'hydrogène de l'oxydure alcoolique, se fixe sur un atome d'oxygène lié lui-même à un carbone de la chaîne. L'éther nitrique est donc caractérisé par le groupement $\equiv C - O - NO^2$.

Comme tous les éthers, les éthers nitriques sont des corps essentiellement instables qui, sous l'action des alcalis, de la soude par exemple, régénèrent l'alcool initial et du nitrate de soude. Cette instabilité est corrélatrice d'un faible dégagement de chaleur dans la formation de l'éther : 5 calories environ par groupe NO^2 fixé.

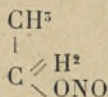
Le premier terme de la série est le nitrate de méthyle CH^3ONO^2 , obtenu en traitant l'alcool méthylique ou esprit de bois, par un mélange de nitrate de potasse et d'acide sulfurique donnant, par double décomposition du sulfate de potasse et l'acide nitrique nécessaire à l'éthérification.

C'est un liquide incolore bouillant à 60° et dont la vapeur détone avec violence quand on la surchauffe : c'est un explosif puissant, mais qui, en raison de son état liquide et de son instabilité, n'a pas reçu d'application, pas plus d'ailleurs que ses homologues supérieurs : au surplus, remarquons que, pour ces homologues supérieurs, plus la chaîne des carbones s'allonge, plus la puissance explosive de l'éther diminue, car un seul groupe NO² introduit ne suffit plus à assurer convenablement la combustion des éléments ; on est alors obligé de s'adresser à des corps possédant plusieurs fois la fonction alcool et susceptibles par suite de s'éthériser plusieurs fois. En fait, les seuls éthers nitriques employés dans les arts militaires sont les nitrates de la glycérine et de la cellulose.

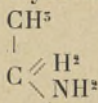
Mais le groupe NO² peut s'introduire encore d'une autre façon dans les molécules organiques : considérons, par exemple, l'iodure d'éthyle C²H⁵I, résultant de l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool ordinaire, et faisons-le réagir sur du nitrite d'argent NO²Ag, sel d'argent de l'acide nitreux NO²H. On a la réaction suivante :



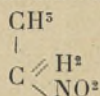
On obtient en même temps que l'iodure d'argent solide, un liquide qui, par distillation, se sépare en deux fractions, l'une bouillant à 17°, l'autre à 113° ou 114°. Ces deux corps ont même formule brute C²H⁵NO² ; ce sont deux isomères. Le premier a tous les caractères d'un éther : traité par un alcali, il redonne de l'alcool et un nitrite alcalin ; traité par un réducteur, il redonne également de l'alcool et le produit de la réduction de l'acide nitreux, c'est-à-dire de l'ammoniaque. Cet éther a pour formule développée :



Dérivés nitrés. — Le second corps a des propriétés différentes : en présence d'un alcali, il ne redonne ni alcool, ni nitrite; sous l'influence d'un agent réducteur, il ne se résout pas non plus en ses éléments composants, mais donne de l'éthylamine



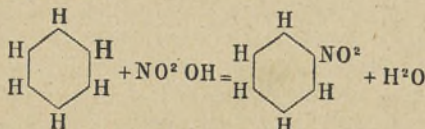
on est alors conduit à lui attribuer la formule



Il a été obtenu en partant de son isomère, l'éther nitreux, par la transposition d'un atome d'oxygène permettant à l'azote de se fixer directement sur le carbone de la chaîne; les corps caractérisés ainsi par le groupement $\equiv \text{C} - \text{NO}^2$ sont appelés *dérivés nitrés*.

Les dérivés nitrés de la série grasse, difficiles à obtenir, ne jouent pratiquement aucun rôle dans l'industrie des explosifs. Au contraire, les dérivés nitrés de la série aromatique constituent le groupe le plus important et le plus développé des explosifs organiques.

Nous avons déjà signalé (p. 20) l'aptitude à réagir que possèdent les atomes d'hydrogène fixés au noyau, aptitude qui, dans le phénol et en présence d'acide sulfurique, est supérieure à celle de l'hydrogène de l'hydroxyde. En présence d'acide nitrique, ils manifestent la même aptitude réactionnelle qu'on peut schématiser ainsi :

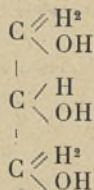


On obtient de cette façon un corps dans lequel le groupe NO^2 est fixé directement sur un carbone du noyau, un dérivé nitré par conséquent, formé non à partir de l'acide nitreux et d'une fonction alcoolique, mais à partir du carbure même et de l'acide nitrique.

Les dérivés nitrés sont beaucoup plus stables que les éthers nitriques : leur décomposition sous l'influence de la chaleur commence à une température notablement plus élevée : ainsi les nitrates de cellulose se décomposent dès la température ordinaire, la nitroglycérine à partir de 70° ; les dérivés aromatiques, nitrés exclusivement dans le noyau, ne se décomposent qu'au-dessus de 150° ; corrélativement, leur chaleur de formation atteint 36 calories par groupe NO^2 introduit.

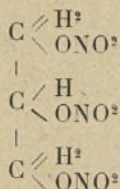
ÉTHERS NITRIQUES DE LA SÉRIE GRASSE

Glycérine. — La glycérine a pour formule :



C'est un liquide clair, visqueux, sans odeur, d'une saveur douceâtre, très hygroscopique et ayant pour densité 1,269. La glycérine bout à 290° et s'oxyde partiellement, à cette température, en acroléine à odeur irritante; elle distille dans le vide sans décomposition; elle est soluble en toute proportion dans l'eau et l'alcool, mais peu soluble dans la benzine, l'éther et le chloroforme. Elle peut fixer jusqu'à trois molécules

d'acide nitrique, donnant ainsi un éther trinitré, la nitroglycérine qui a pour formule :



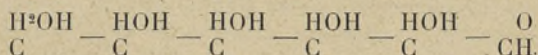
La nitroglycérine est un liquide huileux, incolore, insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et la benzine; quand elle est très pure, elle se présente, d'après Hibbert, sous deux formes isomères, l'une, stable, fondant à 13^o,2, l'autre, instable, fondant à 2^o; elle présente habituellement le phénomène de la surfusion et peut être refroidie avec précaution jusqu'à 70^o, sans se congeler; elle émet, à la température ordinaire, des vapeurs dont l'absorption provoque de violents maux de tête sur les organismes qui n'y sont pas habitués; c'est, avec le nitrate d'ammoniaque, le seul explosif usuel renfermant plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour la combustion de ses éléments.

Pratiquement, la nitration de la glycérine s'effectue avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés : c'est une opération simple, car on part d'un corps bien défini pour aboutir à un corps également bien défini : il n'en est pas de même de la nitration de la cellulose.

Cellulose. — La cellulose est une matière complexe qui constitue les parois des jeunes cellules et des fibres des végétaux : on la trouve à peu près pure dans la moelle du sureau, dans le coton, dans le papier, dans le vieux linge et, d'une façon générale, dans toutes les fibres végétales qui ont subi de nombreux lavages; sa composition centésimale, parfaitement définie, corres-

pond à la formule $C^6H^{10}O^5$; mais sa constitution exacte et, par conséquent, sa formule développée ne sont pas encore connues d'une façon certaine : sa formule est un multiple de la formule $C^6H^{10}O^5$, dont le facteur de multiplication est au moins égal à 4, soit $C^{24}H^{40}O^{20}$, au minimum.

Par l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré, elle fixe de l'eau et donne un sucre, du glucose, dont la formule développée est



possédant cinq fonctions alcooliques et une fonction aldéhyde; il est donc vraisemblable que la cellulose possède elle-même de nombreuses fonctions alcooliques et, de fait, si on lui attribue la formule $C^{24}H^{40}O^{20}$, elle peut fixer jusqu'à 12 molécules d'acide nitrique, donnant ainsi toute une gamme de composés jusqu'à la cellulose dodécannitrique : les cotons-poudres sont formés de cellulose ayant fixé 9, 10 ou 11 molécules d'acide nitrique.

Cotons-poudres. — La matière de choix pour la fabrication de la nitrocellulose est le coton; la fibre de coton est constituée par les poils de la graine : ces poils sont des tubes creux, dont la paroi renferme de nombreux amas de granules.

La cellulose est insoluble dans les dissolvants usuels : en présence de certains composés, elle se combine avec l'eau en formant des hydrates gélatineux qui entrent ensuite en solution. Il existe trois dissolvants de ce genre : 1° le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée et chaude; 2° le chlorure de zinc en solution dans l'acide chlorhydrique à froid; 3° l'oxyde de cuivre en solution dans l'ammoniaque. Cette dernière solution, la plus employée, constitue le *réactif de Schweitzer*

Sous l'action de ce réactif, les parois de la fibre se gonflent et se déchirent, et les granules microscopiques se répandent dans la solution; on n'arrive pas ainsi à dissoudre réellement le coton, et si on essaie de faire passer le liquide obtenu à travers un filtre de parchemin dont l'autre face est en contact avec de l'eau pure, une grande quantité d'eau ammoniacale et de sel de cuivre traverse le filtre, mais il reste en deçà du filtre, même après une semaine, du sel de cuivre et la totalité de la cellulose; le dissolvant n'a donc pas débité la cellulose en éléments assez petits pour en faire un véritable liquide; on a, en réalité, une suspension de particules solides microscopiques dans un liquide: c'est ce qu'on appelle une *solution colloïdale*. Ces considérations qui montrent combien est complexe la nature du coton, ne permettent pas d'espérer la formation de composés définis dans sa nitration.

Avec de l'acide nitrique seul, on peut fixer jusqu'à 10 groupes NO^2 sur la molécule $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{30}$; encore faut-il un excès considérable d'acide nitrique pour qu'à la fin de la nitration, cet acide demeure assez concentré, malgré la formation d'eau résultant de cette nitration: pratiquement, toutes les nitrations industrielles se font avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique: le bain nitrant pénètre dans la fibre par osmose et vient ensuite baigner les granules. On conçoit que par suite de cette action progressive, même si le coton est constitué en majeure partie par une substance chimique bien déterminée, on obtienne, en moyenne, des produits dont le degré de nitration varie d'une façon continue, sans qu'il soit possible d'en isoler des corps contenant exclusivement un nombre entier de groupes NO^2 .

Le degré de nitration du coton-poudre s'exprime soit par le taux pour cent d'azote qu'il contient, soit

par le volume de bioxyde d'azote NO, supposé ramené à la température de zéro et à la pression de 760 mm. de mercure, qu'il est susceptible de dégager : un cmc. de bioxyde équivalent à 0 mmg. 627 d'azote. Cette détermination se fait dans le nitromètre de Lunge : on dissout le coton-poudre dans l'acide sulfurique concentré, en présence de mercure; celui-ci se combine à l'acide sulfurique en donnant du sulfate de mercure, après avoir réduit le groupe NO² à l'état de bioxyde NO qui se dégage.

En principe, quand on traite le coton vers 20° par un mélange approprié d'acide sulfurique ordinaire (densité 1,832) et d'acide nitrique ordinaire (densité 1,316), les produits obtenus se classent d'après le nombre *n* de groupes NO² fixés, suivant le tableau :

<i>n</i>	TAUX d'azote	VOLUME NO correspondant	PROPRIÉTÉS
12	14.14	225 cmc.	Maximum théorique non réalisé.
11	13.47	214 »	Cotons-poudres militaires, forts, appelés cotons insolubles ou C.P ₁ , solubles dans l'éther acétique et l'acétone, mais insolubles dans le mélange d'éther-alcool appelé éther à 56° B.
10	12.75	203 »	
9	11.97	190 »	Coton-poudre militaire, appelé coton soluble ou CP ₂ , soluble dans l'éther à 56° et dans les autres dissolvants.
7	10.58	162 »	Devient gélatineux dans les dissolvants, sans s'y dissoudre.

Au-dessous de ce dernier degré de nitration, les produits, qui ne présentent plus d'ailleurs aucun intérêt industriel, sont de moins en moins sensibles à l'action des dissolvants.

Les cotons-poudres militaires se classent donc en deux catégories : ceux ayant un taux d'azote au moins égal à 12,6 % et qui sont insolubles dans l'éther à 56°, et ceux ayant un taux d'azote compris entre 11,9 et 12,6, et qui sont solubles dans l'éther à 56°.

En fait, la solubilité n'est pas exclusivement fonction du taux d'azote, et la classification que nous venons de donner n'est valable que pour des bains nitrants contenant moins de 45 % ou plus de 55 % d'acide sulfurique.

Lunge a obtenu un coton-poudre titrant 12,02 d'azote et pourtant complètement soluble, en employant un bain de nitration contenant :

SO ³ H ²	50,7
NO ² H	32,5
H ² O	16,8

En outre, il a pu dépasser le taux d'azote de 13,47, correspondant à l'ennéanitrocellulose, en employant un bain de nitration contenant :

SO ³ H ²	63
NO ² H	24
H ² O	12

La nitrocellulose ainsi obtenue titrait 13,83 % d'azote ; mais le produit n'était pas stable et, après quelques jours de repos, son taux d'azote retombait à 13,5 %, correspondant à la fixation de 11 groupes NO² sur la molécule.

Sans insister sur ces produits exceptionnels, nous allons résumer les principales conclusions auxquelles Lunge a été conduit par ses recherches.

Conclusions de Lunge. — 1° Pour préparer un C.P. à haute teneur en azote, il est inutile d'employer un mélange acide ne contenant que quelques centièmes

d'eau; s'il renferme des poids égaux de SO^4H^2 et de NO^5H , on peut opérer en présence de 10 % d'eau; s'il renferme trois fois plus de SO^4H^2 que de NO^5H , la teneur en eau peut être poussée à 12 %. Or, Will, dans ses recherches sur la stabilité des nitrocelluloses à 135°, a démontré que, toutes choses égales d'ailleurs, leur décomposition est d'autant moins rapide qu'il y a plus d'eau dans le bain de nitration : donc, tant au point de vue du prix des bains que de la stabilité des produits, il y a intérêt à employer les bains contenant le maximum d'eau.

2° La vitesse de nitration augmente quand la température augmente; mais le rendement diminue et il y a destruction de plus en plus forte du coton : on doit autant que possible ne pas dépasser une température de 30° environ.

3° L'augmentation de la proportion d'acide sulfurique diminue la vitesse de réaction; si le rapport des monohydrates ne dépasse pas 1/1, la nitration est terminée en une demi-heure; si l'augmentation d'acide sulfurique fait passer ce rapport à 8/1, la nitration n'est pas finie au bout de huit jours; la teneur maxima en azote est obtenue quand ce rapport est compris entre 0,25/1 et 3/1; un excès trop considérable d'acide sulfurique laisse de la cellulose non transformée et altère la structure de la nitrocellulose produite.

4° La présence de quantités, même importantes (jusqu'à 6 % du poids du bain de nitration), de peroxyde d'azote N^2O^4 ne modifie en rien le résultat de la nitration, il n'y a donc pas lieu de s'inquiéter des petites quantités de peroxyde que contient toujours l'acide nitrique industriel.

Ces constatations démontrent combien la nitration de la cellulose est un problème complexe; en particulier, il semble certain que le rôle de l'acide sulfurique

n'y soit pas seulement de s'emparer de l'eau produite par la nitration, mais encore de former des composés intermédiaires, orientant la fixation des groupes NO^2 sur les molécules.

La nitration produit très peu de changements dans l'aspect de la fibre de coton : le tube s'affaisse un peu et prend l'aspect d'un ruban; les granules deviennent un peu plus gros; or il est indispensable, pour obtenir un coton poudre stable, de le débarrasser complètement des acides qui l'ont imprégné pendant la nitration et de détruire les traces de produits accessoires instables qui se sont formés en même temps dans la fibre : la structure compliquée de cette fibre justifie la complexité des traitements qu'on doit faire subir au coton-poudre pour le purifier et le stabiliser.

DÉRIVÉS NITRÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Généralités. — En général, dans la série aromatique, le degré maximum de nitration qu'on peut réaliser pratiquement est la trinitration : cela provient de ce que les groupes NO^2 exercent une répulsion les uns sur les autres, et ce n'est que par des moyens détournés qu'on peut en substituer sur deux carbonés voisins en produisant une quantité appréciable du corps correspondant. D'habitude, les trois groupes NO^2 sont distribués symétriquement sur le noyau. Toutes ces nitrations se font au moyen de mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique, appelés mélanges sulfonitriques; pour la nitration des phénols seulement qui, facilitée par la présence de l'oxyhydrile, n'exige pas un mélange nitrant concentré, on remplace fréquemment encore la plus grande partie de l'acide nitrique par du nitrate de soude qui est décomposé au cours de l'opération par l'acide

sulfurique, et donne ainsi le complément d'acide nitrique nécessaire.

Si l'on met à part les phénols, la trinitration n'est réalisée que par des acides sulfonitriques contenant peu d'eau; si la quantité d'eau augmente ou si la quantité d'acide sulfurique diminue, l'opération s'arrête à la di et même à la mononitration. Bien que l'acide sulfurique puisse donner avec les corps traités des dérivés sulfonés, il semble n'avoir pour rôle que de compenser la production d'eau résultant de la nitration elle-même.

Comme les corps dont on part et tous ceux que l'on obtient sont des composés à molécule peu compliquée, parfaitement définis, il est possible d'exécuter la nitration en plusieurs étapes, en trois étapes par exemple, de façon à introduire successivement les trois groupes nitrés: ce mode opératoire compliqué évidemment l'appareillage puisqu'on doit exécuter trois réactions au lieu d'une; mais il a l'avantage d'exiger des bains moins concentrés, et même, dans certaines conditions, une quantité moindre de bain.

En effet, si la nitration se fait en une phase, la concentration initiale doit être telle, pour tout l'acide nitrique et tout l'acide sulfurique employés, que la concentration finale corresponde encore à la trinitration, malgré la triple formation d'eau résultant de la réalisation des trois phases; tandis que si la nitration est faite en trois phases, les concentrations sont beaucoup plus faibles pour les deux premières, et la concentration finale, pour la troisième, doit être réalisée en ne tenant compte que d'une simple formation d'eau; en outre, la plupart du temps, la majeure partie des acides résiduaux de la trinitration peut être employée à la binitration, avec simple surdosage en acide nitrique; de même, les acides résiduaux de la binitration peuvent être employés à la mononitration, de telle façon qu'on n'est obligé d'employer de l'acide sulfurique neuf que pour la formation du dérivé trinitré. Au total, malgré la complica-

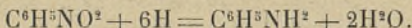
tion de l'appareillage, ce procédé est notablement plus économique; d'autre part, la réaction étant progressive est beaucoup moins brutale et, partant, moins dangereuse : aussi doit-il être employé toutes les fois que la chose est possible.

Ces nitrations conduisent presque exclusivement à un composé unique, le dérivé nitré symétrique; toutefois, on a en même temps des traces d'isomères et de produits secondaires résultant d'une oxydation de la molécule; aussi, en général, la nitration doit-elle être suivie d'une purification.

Nous allons maintenant passer en revue les divers composés aromatiques qui jouent un rôle dans la fabrication des explosifs.

Benzine. — La benzine ou benzène est un liquide incolore, d'une odeur agréable quand il est pur et, en particulier, lorsqu'il est débarrassé de toute trace de thiophène. Sa densité à 15° est égale à 0,877; il se solidifie à 0°, mais ne refond plus qu'à 6°; il bout à 80°,4; ses vapeurs, plus lourdes que l'air, forment avec l'air des mélanges détonants extrêmement dangereux; il est insoluble dans l'eau.

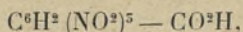
La benzine se nitre facilement en donnant la mononitrobenzine $C^6H^5NO^2$, liquide de densité 1,2 qui se solidifie à 3° et bout à 205°. La mononitrobenzine a l'odeur de l'essence d'amandes amères et s'emploie en parfumerie sous le nom d'*essence de mirbane*; mais son rôle industriel résulte surtout de son emploi dans la fabrication de l'aniline $C^6H^5NH^2$: Sous l'action de l'hydrogène dégagé dans l'attaque de la tournure de fonte par l'acide chlorhydrique, le groupe NO^2 est, en effet, réduit suivant la réaction



Sous l'action d'un mélange sulfonitrique concentré,

la benzine se transforme en métadinitrobenzine, corps solide, jaune, fusible à 83°, très soluble dans l'alcool chaud; non explosible par lui-même, il a été employé dans la composition d'explosifs par mélange avec le nitrate d'ammoniaque.

La dinitrobenzine traitée par un mélange sulfonitrique concentré, même pendant plusieurs jours, ne donne que des traces de trinitrobenzine. Ce fait s'explique par la répulsion réciproque des groupes NO_2 , répulsion contre laquelle les H restant fixés sur le noyau sont des écrans insuffisants. La trinitrobenzine n'a pu être obtenue jusqu'ici en quantité industrielle que par une voie indirecte : on part du trinitrotoluène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 - \text{CH}_3$; on oxyde la chaîne latérale, soit à 70° par un mélange de bichromate de soude et d'acide sulfurique, soit, vers 180°, par un mélange sulfonitrique très concentré. On obtient ainsi l'acide trinitrobenzoïque



soluble dans l'eau; sa dissolution, soumise à l'ébullition, dégage du gaz carbonique CO_2 , et le trinitrobenzène restant se précipite petit à petit; c'est un corps légèrement jaunâtre, fusible à 122°, insoluble dans l'eau. Le trinitrobenzène est un explosif un peu plus puissant que le trinitrotoluène, mais comme les réactions qui permettent de passer de l'un à l'autre sont coûteuses ou dangereuses et qu'elles produisent finalement une perte d'explosif, l'emploi du trinitrobenzène ne s'est pas répandu.

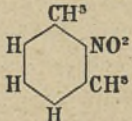
Toluène. — Le toluène est un liquide odorant, bouillant à 111°. Une nitration ménagée donne d'abord un mélange des trois mononitrotoluènes contenant 56,8 % du dérivé ortho, 40 % du dérivé para et seulement 3,2 % du dérivé méta; ces proportions varient très peu quand la température varie.

L'ortho est liquide; le para et le méta sont solides et fondent, le premier à 54^o,4, le second à 16^o. De ces trois dérivés, seuls l'ortho et le para conduisent par de nouvelles nitrations au dérivé trinitré symétrique, employé dans les arts militaires sous le nom de *tolite* ou *trotyl* :

On connaît six dérivés binitrés; tous sont des corps solides; le premier, nitré en 2—4, fond à 70^o,5; le second, en 2—6, à 66^o; le troisième, en 3—4, à 61^o; le quatrième, en 3—5, à 92^o, et le dernier en 2—5. De ces six corps, les deux premiers constituent la presque totalité du produit obtenu par la binitration du toluène; les autres ne sont que des curiosités de laboratoire, et on ne peut les obtenir en quantité appréciable que par des moyens détournés.

Enfin, on connaît trois dérivés trinitrés : le symétrique, fondant à 80^o,8; celui nitré en 2—3—4, fondant à 112^o, et celui nitré en 2—4—5, fondant à 104^o. Le produit brut de la trinitration est constitué presque exclusivement par le dérivé symétrique.

Xylènes. — Des trois xylènes, seul le métaxylène peut donner un dérivé trinitré symétrique; par nitration directe, il donne deux dérivés mononitrés : l'un,

nitré en 2, de formule , liquide bouillant à

225^o; l'autre, nitré en 4, liquide bouillant à 243^o. On connaît également le dérivé nitré en 5, solide fusible à 74^o.

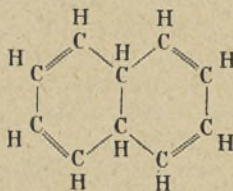
La binitration donne deux dérivés : l'un, nitré en 2—4, solide, fondant à 82^o; l'autre, nitré en 4—6, solide, fondant à 93^o.

La trinitration conduit exclusivement au dérivé symétrique fondant à 182^o.

Le paraxylène ne donne qu'un mononitro, nitré en 2, liquide bouillant à 239°; par binitration, il donne surtout les composés nitrés en 2 — 6 et fondant à 123°,5, et en 2 — 3, fondant à 93°, avec une petite quantité du dérivé nitré en 2 — 5, fondant à 148°; enfin, en complétant la nitration, on obtient le dérivé trinitré en 2 — 3 — 5, fondant à 140°.

L'orthoxylyène, dont la nitration a été peu étudiée, donne deux dérivés mononitrés, liquides, à point d'ébullition voisin de 258°; par une nitration très énergique on parvient à un mélange de deux dérivés trinitrés solides, l'un fondant à 71° et l'autre à 115°.

Naphtaline. — La naphtaline ou naphtène, $C^{10}H^8$, est un carbure résultant de la soudure de deux molécules de benzine et a pour formule de constitution



C'est un corps solide, blanc, très odorant, fondant à 79° et bouillant à 220°. La complexité de la formule rend possible la formation simultanée de plusieurs isomères : aussi, les corps obtenus dans la nitration sont-ils toujours des mélanges d'isomères dont les propriétés physiques varient avec les procédés de nitration employés; les propriétés explosives et, en particulier, la puissance à la bombe, ne dépendent au contraire que du nombre de groupes NO^2 fixés et augmentent avec ce nombre.

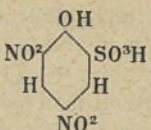
La mononitronaphtaline industrielle est un corps jaune, fondant à 58° quand il est purifié suffisamment ;

La dinitronaphtaline industrielle est un corps brun dont le point de fusion varie de 115 à 235°, suivant la préparation; la trinitronaphtaline est un corps brun fondant vers 116 ou 120°; enfin, on peut parvenir à des mélanges de tri et de tétranitronaphtaline par une nitration très énergique.

La mononitronaphtaline s'emploie, après fusion avec des explosifs et, en particulier, avec le trinitrophénol, sous forme de mélanges fondant au-dessous de 100°; la dinitro mélangée au nitrate d'ammoniaque constitue un explosif puissant (*schneidélite*); enfin la tri et la tétranitronaphtaline sont déjà elles-mêmes des explosifs. Les naphtalines polynitrées ont une assez grande sensibilité au choc et augmentent l'aptitude à la détonation des explosifs auxquels on les incorpore.

Phénol. — Le phénol est un corps solide, blanc, fondant à 41° et bouillant à 185°. Si on essaie de traiter directement, sans précautions, le phénol par de l'acide nitrique ou un mélange sulfonitrique, il se produit une oxydation violente avec formation de goudrons et d'acide oxalique; il est donc indispensable de protéger au préalable la molécule de phénol. Cette protection est réalisée parfois en incorporant au phénol un corps inerte: on le dissout, par exemple, dans du tétrachlorure de carbone ou encore dans de l'eau, et on émulsionne cette dernière dissolution avec un excès d'eau dans laquelle elle n'est pas soluble. Le plus souvent, on traite vers 100° le phénol par l'acide sulfurique, en formant un dérivé sulfoné; les proportions employées conduisent en général à un mélange de dérivé monosulfoné et disulfoné en ortho et para, et c'est ce mélange que l'on nitre.

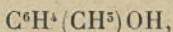
Les recherches de MM. Marquoyrol et Lorientte ont établi qu'il se forme dans cette nitration, en même temps que le trinitrophénol symétrique ou acide picrique, un acide

dinitroorthosulfonique . Sa formation pré-

cède vraisemblablement celle de l'acide picrique; cet acide reste dissous dans les eaux-mères de l'opération et provoque ainsi une perte de rendement; en présence d'acide nitrique dilué, il ne se transforme complètement en trinitrophénol qu'à la température de 110°. On a donc intérêt à maintenir l'opération à cette température, jusqu'à ce que les analyses d'eaux-mères ne manifestent plus que la présence de quantités insignifiantes de ce dérivé dinitrosulfoné.

L'acide picrique est un corps jaune, fondant à 121°; il est légèrement soluble dans l'eau, 5 % à l'ébullition, et lui communique une intense coloration jaune; c'est un explosif puissant employé en France sous le nom de *mélinite*. Tandis que le phénol est un acide faible, déplacé de ses sels par le gaz carbonique, l'acide picrique est un acide d'une force comparable à celle de l'acide nitrique; il attaque les divers métaux à l'exception de l'étain; il forme ainsi des sels appelés picrates, corps explosifs beaucoup plus sensibles au choc et à la chaleur que l'acide picrique lui-même. Les sels de plomb sont particulièrement dangereux; aussi le plomb doit-il être proscrit de toutes les installations où l'acide picrique est fabriqué ou manipulé. La formation de ces picrates est un grave inconvénient dans l'emploi de l'acide picrique; le trinitrotoluène, corps non acide, ne présente pas cet inconvénient au même degré; c'est ce qui explique la vogue rapide dont a bénéficié ce dernier explosif, bien que sa puissance explosive soit légèrement inférieure à celle de l'acide picrique.

Crésols. — Les crésols, de formule brute

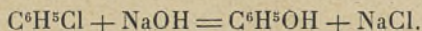


sont les homologues supérieurs du phénol. Le crésol commercial, mélange des trois isomères, contient d'ordinaire 40 % de méta, 25 % de para et 35 % d'ortho. Seul le métacrésol donne directement un dérivé trinitré fondant à 112°; dans les mêmes conditions l'ortho et le para s'oxydent en donnant de l'acide oxalique. La nitration du crésol commercial donne un dérivé trinitré, fondant de 104 à 110°, suivant la composition du crésol initial, et qui constitue un explosif d'une puissance analogue à celle du trinitrotoluène.

On peut enrichir le crésol commercial en dérivé méta par une distillation fractionnée très serrée qui élimine l'ortho bouillant à 188°, tandis que le méta et le para entrent en ébullition respectivement à 200° et 199°,5 : on améliore ainsi la qualité du produit obtenu à la nitration.

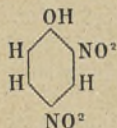
Chlorbenzène. — Quand on fait passer un courant de chlore sec dans de la benzine, à une température inférieure à 30°, en présence de copeaux de fer qui jouent un rôle catalytique, le chlore se fixe sur le noyau et l'hydrogène dégagé, se combinant au chlore en excès, donne de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi du monochlorbenzène, corps liquide, bouillant à 136°, et de 4 à 15 % de dérivés polychlorés, contenant surtout du paradichlorbenzène. Le monochlorbenzène est purifié par distillation.

Ce corps, qui peut être considéré comme l'éther chlorhydrique du phénol, est précieux pour la synthèse d'un grand nombre de composés organiques à cause de l'aptitude à réagir qu'y possède le chlore : par l'action d'une solution de soude à chaud, en autoclave, il est hydrolysé en donnant du phénol et du chlorure de sodium :



Soumis à l'action d'un mélange sulfonitrique, il

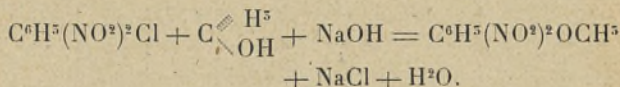
donne des dérivés nitrés et, en particulier, le dinitrochlorbenzène nitré en ortho et para; dans ce dérivé, la présence des groupes nitrés favorise le départ du chlore; si bien que la saponification par la soude se fait à l'ébullition sans qu'il soit nécessaire de recourir à la réaction en autoclave; on obtient ainsi le dinitrophénol 2-4



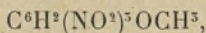
qui peut être employé tel quel pour la

préparation de mélanges explosifs ou qui, par une nitration nouvelle, donne l'acide picrique; on arrive ainsi à l'acide picrique à partir de la benzine sans passer par le phénol; mais ce procédé est plus coûteux, et il exige la préparation intermédiaire du dinitrophénol, corps très toxique.

Le dinitrochlorbenzène, éther dans lequel le dinitrophénol joue le rôle d'un alcool, permet de préparer plusieurs éthers nouveaux dans lesquels le dinitrophénol joue le rôle d'un acide: c'est ainsi qu'en le traitant par une solution de soude dans l'alcool méthylique $\text{C} \begin{array}{l} \text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, on forme le dinitroanisole $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2)^2\text{OCH}^5$, suivant la réaction



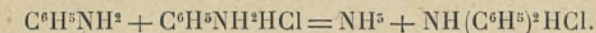
En soumettant le nouvel éther à une surnitration, on obtient le trinitroanisole ou picrate de méthyle



corps solide, fondant à 65°. Cet explosif, neutre comme le trinitrotoluène, à peu près de même puissance, a été

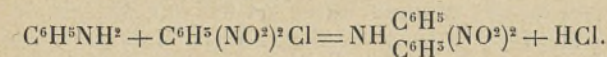
fort employé par l'Allemagne qui, ayant d'importantes distilleries de bois, dispose de quantités abondantes d'alcool méthylique.

Aniline. — Nous avons déjà vu (p. 35) comment on passe du nitrobenzène à l'aniline $C^6H^5NH^2$: c'est un liquide incolore, bouillant à 184^0 , soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; c'est une base puissante qui, avec l'acide chlorhydrique, donne le chlorhydrate d'aniline (C^6H^5) NH^2HCl , analogue au chlorhydrate d'ammoniaque NH^3HCl ; en chauffant sous pression à 280^0 un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline on obtient le chlorhydrate de diphénylamine



Le chlorhydrate, en présence d'un excès d'eau, libère l'acide chlorhydrique, car la diphénylamine est une base très faible. Ce corps est employé pour la stabilisation des poudres à la nitrocellulose.

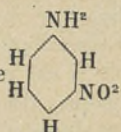
Il est capable de fixer trois groupes nitrés dans chacun des deux noyaux benzéniques qu'il possède : on obtient ainsi l'hexanitrodiphénylamine, fondant vers 240^0 , déjà employée comme matière colorante sous le nom de *jaune aurantia*, et utilisée par les Allemands pour le chargement de bombes d'avions et de torpilles : en réalité, on prépare cet explosif à partir du dinitrochlorbenzène et de l'aniline :



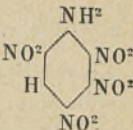
On forme ainsi le dérivé dinitré qu'on surnitre ensuite.

L'aniline elle-même donne des dérivés nitrés et, en particulier, un dérivé trinitré. On peut, en outre, et c'est un cas tout à fait exceptionnel, obtenir par une voie indirecte un dérivé tétranitré; cet explosif, breveté

par Flurschheim, en Angleterre, dès 1910, s'obtient à partir de la métadinitrobenzine produite par nitration directe de la benzine; une réduction partielle, sous l'action d'un bisulfure alcalin en solution aqueuse, la

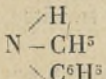
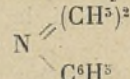
transforme en métanitraniiline , tandis que par

nitration directe de l'aniline on aurait surtout les dérivés ortho et para. La métanitraniiline, sous l'action d'un mélange sulfonitrique concentré, fixe trois nouveaux

groupes nitrés et donne la tétranitraniiline 

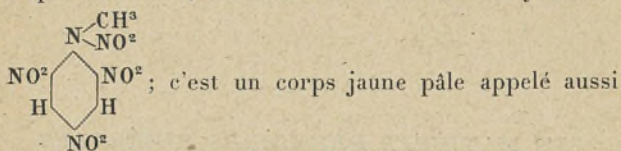
C'est naturellement un explosif très puissant, supérieur à l'acide picrique et pourtant moins sensible au choc. Toutefois son emploi ne s'est pas développé à cause de la complexité de sa fabrication et des quantités considérables d'acide nitrique qu'elle exige.

Tétryl. — Nous allons exposer, en terminant cet examen rapide des dérivés nitrés de la série aromatique, le schéma de la fabrication d'un second dérivé tétranitré possédant un seul noyau benzénique, et dans lequel un des groupes nitrés est fixé sur une chaîne latérale. Pour cette fabrication, on part de la méthylaniline commerciale, mélange de monométhylaniline

 et de diméthylaniline  obtenu en

chauffant en autoclave, entre 200° et 220°, poids égaux d'aniline, d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique. En nitrant cette méthylaniline par un mélange sulfoni-

trique concentré, on obtient la tétranitrométhylaniline



tétryl, insoluble dans l'eau et fondant à 128°; il est plus puissant que l'acide picrique, assez sensible au choc et a été employé en Angleterre et en Allemagne pour constituer l'amorçage de certains détonateurs secondaires.

CHAPITRE III

LES MATIÈRES PREMIÈRES MINÉRALES

Charbon. — Le charbon est l'une des matières premières de la poudre noire; sa qualité, qui a une influence notable sur les propriétés de la poudre, dépend des essences de bois dont il provient et de la façon dont il a été cuit. En France, l'essence exclusivement employée pour la fabrication des poudres de guerre, est la bourdaine. A l'étranger, on emploie communément le saule et l'aune.

Le bois contient des quantités importantes d'eau, variables suivant l'époque de l'année, et pouvant atteindre 60 % du poids total. La présence de cette eau pendant la carbonisation oblige à une dépense supplémentaire de combustible pour en assurer l'élimination : on a donc intérêt à ramener au préalable sa teneur au minimum; c'est une des raisons pour lesquelles le bois doit être coupé hors sève, en hiver, à l'époque où sa teneur en eau est minima; on le décortique, car l'écorce s'oppose énergiquement au départ de l'eau, et on le laisse empilé à l'air pendant un ou deux ans, en posant les piles sur des madriers qui les isolent du sol; sa teneur en eau est ainsi ramenée aux environs de 20 %.

Sous-produits. — La carbonisation s'effectue en vase clos; elle provoque le départ de matières volatiles qui, dès le début du chauffage, s'échappent en même temps que l'humidité résiduelle. Ce distillatum est formé de gaz (CO_2 , CO , CH_4 , H , N), d'un liquide aqueux, le vinaigre de bois (mélange extrêmement complexe, contenant en particulier de l'acide acétique, de l'acétone,

de Falcool méthylique), et de goudron contenant, notamment, des carbures aromatiques et des phénols.

Dans la carbonisation ordinaire, conduite pour tirer le meilleur parti du bois, le chauffage atteint et dépasse 400° afin d'obtenir le maximum de sous-produits. Au contraire, dans la préparation du charbon destiné à la

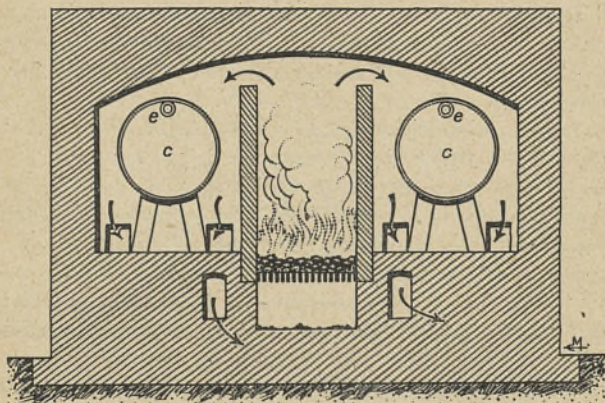


FIG. 1. — FOUR A DEUX CORNUES POUR LA CARBONISATION DU BOIS.

c, c, cornues. — *e, e*, tubes à dégagement pour les gaz de la distillation.

fabrication des explosifs, l'opération est conduite de façon à laisser dans le charbon une quantité déterminée de matières volatiles; en cuisant entre 270° et 300° , on obtient le charbon roux, employé pour les poudres de chasse.

Le charbon noir, pour poudres de guerre, est cuit entre 300° et 350° . Sa composition centésimale est approximativement la suivante : carbone 73,5%; hydro-

gène 3,8%; oxygène, azote, pertes 22%; cendres, 0,7%. 100 kilogrammes de bois sec donnent de 28 à 37 % de charbon noir.

Carbonisation. — Le bois est chauffé dans des cornues horizontales groupées par deux dans un même four; on groupe tous les fours en un même bloc de maçonnerie afin de diminuer les pertes de chaleur.

La plupart du temps, les cornues sont fixes; elles ont un diamètre variant de 0 m. 70 à 1 mètre et une longueur de 1 m. 50 à 3 mètres. Elles sont en fonte ou en tôle de fer.

Dans la disposition la plus rationnelle de chauffage (fig. 1), le foyer dans lequel on brûle les gaz de la distillation avec une certaine quantité de combustible étranger est situé entre les deux cornues qui sont protégées des flammes par deux parois en maçonnerie.

On emploie quelquefois également des cornues mobiles; ces cornues sont en tôle et munies de galets de roulement; le four porte des rails sur lesquels roulent ces galets et une vaste porte par laquelle on introduit la cornue chargée au préalable de bois. A son extrémité postérieure, la cornue a également une tubulure garnie à l'intérieur de terre glaise et s'engageant dans le tuyau d'évacuation des gaz. L'ouverture du four est munie d'une porte.

Quand la cuisson est terminée, on amène en face du four un chariot sur lequel on tire la cornue et qui sert à la transporter sur des tréteaux où le charbon se refroidit. On a soin d'enflammer les gaz qui sortent de la tubulure pendant les premiers moments du refroidissement, pour transformer l'oxyde de carbone toxique, en gaz carbonique inoffensif. Avec ces appareils, il est plus difficile d'avoir des produits réguliers, mais leur emploi rend le travail beaucoup moins pénible.

Le charbon, refroidi en vase clos, est ensuite trié afin

d'éliminer les parties mal cuites, les pierres et autres impuretés, provenant du bois; puis il est de nouveau mis en étouffoir. Le charbon fraîchement préparé peut donner des inflammations spontanées, surtout au moment où on le pulvérise; il ne doit être employé à la fabrication qu'après quatre jours au moins de repos.

Soufre. — Le soufre employé dans la fabrication des poudres noires provient, pour la presque totalité du soufre brut extrait de Sicile ou de Louisiane; on en extrait également des masses qui ont servi à l'épuration du gaz d'éclairage et des marcs provenant de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc.

Le minerai de Sicile, exploité dans des carrières à ciel ouvert, contient de 20 à 40 % de soufre mélangé à du calcaire, à du gypse et à des matières bitumineuses. On sépare le soufre d'une partie de ses impuretés en chauffant le minerai à une température suffisante pour faire fondre le soufre.

Le soufre de Louisiane se trouve dans des terrains pétrolifères à une profondeur de 100 mètres environ. On l'extrait par le procédé Frasch, en enfonçant une sonde jusqu'à la nappe et en introduisant dans cette sonde un tuyau qui amène de la vapeur surchauffée, qui liquéfie le soufre, et de l'air comprimé qui ramène le soufre liquide à la surface. Ce soufre, qui contient très peu de cendres, possède souvent une odeur bitumineuse qui lui est donnée par des traces d'hydrocarbures. Le soufre brut de Sicile a, suivant les qualités, de 2 à 5 % d'impuretés.

Raffinage du soufre. — Le soufre brut est purifié par distillation dans des cornues en fonte, chauffées à feu nu vers 400°, et alimentées en soufre fondu par un chaudron placé dans le même massif de maçonnerie et chauffé lui-même par les gaz qui ont déjà chauffé la cornue. La condensation du soufre en vapeur se fait

dans des chambres en maçonnerie. Si les opérations sont arrêtées assez fréquemment pour que la paroi des chambres n'atteigne pas 100°, le soufre s'y dépose à l'état de poussière : on a ainsi la fleur de soufre qui contient toujours des traces d'acide sulfurique. Si, au contraire, les opérations sont poursuivies sans interruption, la température des chambres s'élève au dessus de 115°, et la vapeur de soufre s'y condense à l'état liquide; dans ce dernier cas, on le recueille en dehors de la chambre par une tubulure qui le conduit dans des récipients en fonte où il se solidifie : on obtient ainsi le soufre en canon, le plus pur et le seul employé pour la fabrication des poudres de guerre.

Nitrates. — Le nitrate qui joue un rôle prépondérant dans la fabrication des explosifs est le nitrate de soude; c'est à partir de ce corps qu'on prépare généralement les autres nitrates et l'acide nitrique.

1° **Nitrate de soude.** — Le nitrate de soude provient exclusivement du Chili où on l'extrait de gisements situés dans un véritable désert, au Sud de la frontière du Pérou. Ces gisements sont placés sous une couche de 1 à 3 mètres d'épaisseur, constituée par du calcaire en nodules mêlé à du sable fin, et terminée par une croûte formée d'un magma de terre et de sel ordinaire. Le gisement de nitrate, appelé *caliche*, a une épaisseur de 3 mètres et contient de 20 à 25 % de nitrate pur.

Le nitrate, extrait du minerai par un lessivage suivi d'une concentration des eaux qui laissent cristalliser le sel par refroidissement, contient en général 95 % de nitrate pur, de 1 à 2 % de chlorure de sodium et de sulfate, et de 2 à 3 % d'eau; il est expédié du Chili dans des sacs en sparterie qui en restent imprégnés. Les sacs vides et abandonnés en tas sont sujets à des inflammations spontanées; aussi ne doit-on les entreposer qu'après un brossage soigné, permettant de

récupérer un pourcentage notable de nitrate, et suivi d'un lessivage débarrassant la fibre du nitrate qui l'imprègne.

2° *Salpêtre*. — On trouve du salpêtre sur les matériaux de démolition, sur les vieux murs exposés à l'humidité; dans certaines régions de l'Inde et de Ceylan, où la terre reçoit la nuit d'abondantes rosées que le soleil évapore dans la journée, le salpêtre se forme abondamment et produit des efflorescences sur le sol. Le lessivage des terres ou des matériaux salpêtrés, donne, après concentration et refroidissement des eaux mères, le salpêtre brut qui contient encore jusqu'à 20% de matières étrangères.

On peut l'obtenir également à partir du nitrate de soude par double décomposition de ce sel avec le chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium provenait exclusivement, avant la guerre, de gisements situés près de Stassfurt en Prusse où il existe sous forme de chlorure de potassium et de magnésium, appelé *carnallite*; des gisements analogues ont été découverts, peu de temps avant la guerre, en Alsace.

Pour la fabrication du salpêtre, on dissout le nitrate de soude dans son poids d'eau bouillante, et on y ajoute progressivement la quantité correspondante de chlorure de potassium: il se forme du salpêtre, très soluble dans l'eau bouillante, et du chlorure de sodium qui, n'étant guère plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose. La dissolution de salpêtre, débarrassée du sel ordinaire, est refroidie; elle abandonne alors la majeure partie du salpêtre dissous.

Ce salpêtre, appelé *salpêtre de conversion*, est plus pur que le salpêtre des Indes; il contient environ 5% de matières étrangères, chlorure, eau, chlorates et perchlorates. Tel quel, il est encore trop impur pour

être employé à la fabrication de la poudre noire : en particulier, les chlorures qu'il renferme encore, le rendent hygroscopique, ce qui nuit à la bonne conservation de la poudre. Quelle que soit sa provenance, le salpêtre brut doit donc être raffiné. S'il est trop impur, on l'arrose d'abord avec de l'eau saturée de salpêtre qui entraîne une grande partie des chlorures. Le raffinage s'opère ensuite par dissolution dans l'eau bouillante, écumage et cristallisation.

Le salpêtre raffiné pour la fabrication des poudres de guerre est à peu près chimiquement pur : il ne renferme pas plus de 1/1000 de chlorure, 1/10000 de chlorate et 3/1000 de perchlorate.

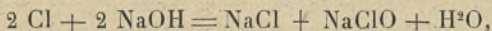
3° *Nitrate d'ammoniaque.* — Le nitrate d'ammoniaque, qui entre dans la composition de nombreux explosifs dans lesquels il est mélangé intimement à des corps nitrés, s'obtient, le plus généralement, par l'action directe de l'acide nitrique sur l'ammoniaque. Quelquefois, également, on le fabrique par double décomposition entre le nitrate de soude et le sulfate d'ammoniaque résultant de la saturation d'acide sulfurique étendu par les vapeurs ammoniacales dégagées dans la fabrication du gaz d'éclairage ou dans la fabrication du coke. Quel que soit le procédé employé, on obtient une dissolution de nitrate d'ammoniaque qu'il faut concentrer à chaud pour en précipiter le sel par refroidissement. Pendant cette concentration qui s'effectue soit dans la fonte, soit dans l'aluminium, le nitrate peut se décomposer légèrement et libérer une petite quantité d'acide nitrique qui attaque les appareils ; on combat les effets de cette décomposition en ajoutant au liquide une petite quantité d'ammoniaque.

Chlore, chlorates et perchlorates. — Les procédés chimiques de fabrication du chlore et de ses dérivés qui sont décrits dans tous les traités élémentaires de

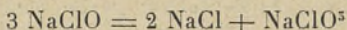
chimie, sont à peu près complètement abandonnés maintenant et remplacés par des procédés électrolytiques qui donnent du chlore pur avec un bon prix de revient.

On part du chlorure de sodium ou sel ordinaire; lorsque la dissolution est traversée par le courant électrique, le sel est décomposé en chlore qui se dégage à l'électrode amenant le courant dans la dissolution, ou *anode*, et en sodium qui se dégage à l'électrode par où sort le courant, ou *cathode*.

Le sodium dégagé réagit immédiatement sur l'eau de la solution en donnant de la soude et de l'hydrogène. Si l'appareil est organisé de telle façon que le chlore, se dégageant au sein du liquide, entre en contact avec la soude, on obtient d'abord la réaction suivante



il se reforme du chlorure de sodium et on a en même temps de l'hypochlorite de soude NaClO , dont la solution constitue l'eau de Javel employée pour le blanchiment; avec du Cl en excès, en présence d'agents auxiliaires d'oxydation (solution de bichromate de soude, additionnée d'acide chlorhydrique) et à 60° - 80° , l'hypochlorite se décompose à son tour :



on obtient ainsi le chlorate de soude NaClO^3 . En électrolysant le chlorate à la température ordinaire, avec de fortes densités de courant, en milieu non alcalin, on obtient le perchlorate NaClO^4 .

Pour la préparation des chlorates et perchlorates de potasse, on part du chlorure de potassium. Quant au perchlorate d'ammoniaque, il s'obtient par double décomposition entre le sulfate d'ammoniaque et le per-

chlorate de soude. On obtient par ces procédés des solutions de chlorate ou de perchlorate exemptes de chlore, ce qui facilite les manipulations ultérieures permettant l'extraction de ces sels.

La fabrication des chlorates et perchlorates s'effectue en France à Chedde (Haute-Savoie), par des procédés basés sur les brevets Lederlin et Corbin.

Les explosifs de mine préparés avec ces sels ont été mis en vente dans le commerce sous le nom de *cheddites*.

Si on veut par l'électrolyse obtenir du chlore, et non ses produits de réaction sur la soude, on doit l'empêcher d'entrer en contact avec la dissolution de soude qui se forme à la cathode.

Les brevets nombreux pris pour la réalisation de cet objet, mettent en œuvre deux dispositions générales : dans la première, employée au début dans le procédé Hargreaves et Bird, le bac où se fait l'électrolyse est divisé par un diaphragme poreux en deux compartiments contenant, l'un l'anode, l'autre la cathode. Ce diaphragme constamment imbibé de liquide, permet le passage du courant; mais il s'oppose à la diffusion de la soude vers l'anode. Dans les appareils les plus récents, l'anode est en graphite comprimé, la cathode en fer, le diaphragme est constitué essentiellement par des toiles d'amiante. L'eau salée, contenant environ 25 % de NaCl, est débarrassée au préalable des petites quantités de sulfate qu'elle contient, par un traitement au chlorure de baryum. L'électrolyse se fait à la température de 70°, sous un voltage de 3 à 3,5 volts et avec une densité de courant de 5 ampères par décimètre carré d'anode; on obtient ainsi, par kilowatt-heure, 280 gr. de chlore et environ 100 litres d'hydrogène. Le chlore obtenu est très pur; il a moins de 5 % d'impuretés, constituées par du gaz carbonique, de l'air et moins de 1 % d'hydrogène. La solution qui s'écoule constamment du bac ne contient que des traces de chlorate; elle renferme 4 à 5 % de soude et 17 à 20 % de NaCl non décomposé; cette

solution est évaporée, et le chlorure se dépose en majeure partie; on le lave sur un filtre à vide et on le remet en solution pour le repasser à l'électrolyse. La solution finale, qui représente de la soude commerciale à 45° Baumé, titre environ 50 % de soude et de 1 à 2 % de chlorure.

Dans la deuxième disposition générale adoptée pour isoler le chlore de la soude, et qui a été employée tout d'abord dans le procédé Castner-Kellner, la cathode est constituée par du mercure; le sodium, au lieu de se dégager dans la solution, se combine au mercure en donnant un amalgame.

L'électrolyse se fait vers 40°; on met en œuvre environ 1500 kg. de mercure pour une production quotidienne de 200 kg. de chlore. L'avantage de ce procédé est de donner immédiatement une lessive de soude exempte de chlorure.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique joue un rôle capital dans la fabrication des explosifs, non parce qu'il rentre dans la constitution de ces substances, mais parce qu'il est employé comme auxiliaire dans la nitration : la fabrication d'une tonne d'acide picrique consomme 2900 kilogrammes d'acide sulfurique.

Grillage des pyrites. — Cet acide se prépare actuellement à peu près exclusivement à partir de minerais sulfurés, pyrite de fer FeS_2 ou blende ZnS , dans lesquels le soufre est meilleur marché que le soufre natif de Sicile ou d'Amérique. Ces minerais sont grillés dans un courant d'air qui transforme le soufre en gaz sulfureux SO_2 et le métal en oxyde. Ce grillage s'effectue méthodiquement, l'air circulant en sens inverse du minerai, soit dans des fours à bras, soit dans des fours mécaniques où des rateaux entraînés par un arbre remuent et font progresser la matière.

La blende ne contient que 25 à 30 % de soufre; l'extraction du zinc oblige à la griller et ce n'est qu'accessoirement qu'on utilise le gaz sulfureux formé à la fabrication de l'acide sulfurique; la chaleur dégagée par la combustion

du soufre contenu dans la blende est insuffisante pour assurer le grillage et on doit chauffer le four par un foyer indépendant.

La pyrite contient de 40 à 50 % de soufre utilisable : c'est le minerai normalement employé pour cette fabrication ; le grillage du minerai, beaucoup plus riche en soufre que la blende, dégage assez de chaleur pour que le four, une fois allumé, continue à brûler sans le secours de matières combustibles étrangères.

Les fours à bras les plus répandus sont les fours Maletta ; ils sont constitués par une série de soles, ou étages, superposées, en dalles réfractaires : le minerai est introduit en haut du four et l'ouvrier, dont le travail est assez pénible, le brasse, le fait avancer et tomber sur la sole suivante avec un ringard introduit dans le four par des regards convenablement distribués ; des registres permettent de régler l'introduction de l'air dans le four. Chaque four brûle 300 kg. de pyrite par 24 heures.

Les fours mécaniques sont constitués par de vastes cylindres en tôle, munis d'un garnissage réfractaire, et portant des étages en briques réfractaires ; un arbre vertical porte des bras en fonte munis de rateaux qui brassent la matière à chaque étage la faisant, pour l'un d'eux, avancer de la périphérie au centre où elle tombe à l'étage inférieur par un orifice convenablement ménagé, et, pour le suivant, avancer du centre à la périphérie où se trouve disposé l'orifice d'écoulement ; les mêmes orifices servent au passage de l'air qui circule en sens inverse. Ces fours, construits, en général, pour brûler 10 tonnes de pyrites, diminuent considérablement la main d'œuvre ; mais on leur reproche de produire plus de poussière que les fours à bras. Comme la température des gaz dépasse 400°, la difficulté est d'empêcher l'attaque de la fonte de l'appareillage qui a tendance à se sulfurer, et les divers types de fours se différencient par les procédés employés pour assurer le refroidissement de l'arbre et des bras, obtenu par une circulation d'air froid ou d'eau à leur intérieur.

Signalons enfin le four Bracq-Laurent, assez différent des précédents, et constitué par une seule sole hélicoïdale

sur laquelle la matière descend d'une façon continue; l'arbre est animé d'un mouvement complexe de rotation et de translation, faisant piocher la matière par les râteaux : ce four mécanique doit, d'après son inventeur, donner moins de poussière que les autres types.

Les gaz qui sortent des divers systèmes de fours contiennent de 5 à 8 % de gaz sulfureux, de l'azote, de l'oxygène en excès, des traces d'anhydride sulfurique, de produits arsenicaux et des poussières : les poussières sont enlevées en forçant les gaz à traverser des chambres en maçonnerie disposées en chicanes, où ces poussières se déposent. Il s'agit ensuite de réaliser l'oxydation du gaz sulfureux en anhydride sulfurique; bien que cette oxydation dégage 32 calories, elle ne peut être réalisée sans l'emploi d'un catalyseur; deux procédés généraux sont mis en œuvre.

Oxydation du gaz sulfureux. — Le premier procédé, ou *procédé des chambres*, qui emploie comme catalyseur les oxydes de l'azote, est décrit dans tous les traités élémentaires de chimie.

Son appareillage comporte : 1° Une tour, appelée *Glover*, située immédiatement après les chambres à poussière, et dans laquelle les gaz, rencontrant de l'acide sulfurique étendu, chargé de vapeurs nitreuses, se refroidissent et concentrent l'acide jusqu'à 60° B. Dans le Glover, la réaction commence déjà et on y réalise 15 à 20 % de la production totale.

2° Les chambres cubiques, dont les parois sont constituées par des feuilles de plomb et suspendues à l'intérieur de cuvettes également de plomb et pleines d'acide. Un appareil comporte, en général, trois chambres, la première ayant une capacité de 3000 à 6000 mc. et chacune des autres ayant une capacité de moitié inférieure à celle de la précédente. Les trois-quarts de la réaction sont terminés à la sortie de la première chambre.

On pulvérise au sommet de ces chambres l'eau nécessaire à la réaction.

3° Un ventilateur en plomb assurant la circulation des gaz.

4° Enfin, une ou deux tours, appelées *Gay-Lussac*, garnies d'un remplissage en coke; on injecte à leur sommet une partie de l'acide provenant du Glover. Cet acide extrait des gaz résiduels les produits nitreux; on le renvoie ensuite au Glover où il réintroduit ces produits nitreux dans le circuit gazeux.

Le Glover est alimenté, en outre, par une partie de l'acide formé dans les chambres et recueilli dans les cuvettes. On y ajoute également l'appoint d'acide nitrique correspondant aux pertes inévitables de la récupération.

On consomme 2 kg. 250 d'eau par kilogramme de soufre brûlé. On compte d'ordinaire une production de 2 kg. 5 à 3 kg. de monohydrate sulfurique par 24 heures et par mètre cube de chambre; la consommation d'acide nitrique évaluée en nitrate est alors de 2 à 2,5 % du poids de soufre brûlé dans la pyrite et la température de la chambre de tête, de 60° à 65°.

Dans certaines installations (brevets Mille Packard) les chambres ont la forme de troncs de cône, et on active le refroidissement des parois en les arrosant d'eau à l'extérieur. On peut alors augmenter la production par mètre cube de chambre sans crainte d'attaquer le plomb qui les constitue. La puissance des *Gay-Lussac* doit être alors augmentée de façon à maintenir une récupération suffisante.

Les gaz, au sortir des fours, contiennent de 7 à 8 % de gaz sulfureux et un excès d'air tel qu'il reste encore 7 à 8 % d'oxygène à la sortie du *Gay-Lussac*.

Ce procédé donne : 1° De l'acide des chambres titrant de 50 à 55° Baumé; l'acide des deux dernières chambres est nitreux et il passe dans la première chambre où il se dénitre. 2° De l'acide du Glover titrant de 60° à 62° Baumé. Cet acide, qui a débarrassé les gaz des poussières qui ne se sont pas déposées dans la chambre à poussière, est assez impur; il contient en particulier de notables quantités d'arsenic. L'acide employé dans la fabrication des explosifs

étant de l'acide à 66° B., titrant de 92 à 93 % de monohydrate, il est nécessaire d'employer, pour arriver à ce titre, des appareils de concentration dont nous verrons un peu plus loin le fonctionnement.

Procédé de contact pour l'oxydation du gaz sulfureux. — Dans le deuxième procédé employé pour réaliser l'oxydation du gaz sulfureux, procédé dit de contact, on emploie comme catalyseur du platine finement divisé.

La caractéristique de ce procédé est de réaliser l'oxydation en l'absence d'eau et, par conséquent, de donner non de l'acide sulfurique plus ou moins hydraté, mais de l'anhydride SO_3 : cet anhydride, absorbé par de l'acide sulfurique, peut donner des mélanges contenant encore de l'anhydride libre dissous dans le monohydrate sulfurique et appelés *oléum*.

L'oléum est un puissant agent de déshydratation ; il permet de remonter à leur titre primitif des eaux-mères dans lesquelles la nitration a introduit de l'eau ; il permet également, avec l'acide nitrique concentré ordinaire, titrant de 6 à 8 % d'eau, de préparer des mélanges sulfonitriques ne contenant plus que de 1 à 2 % d'eau. L'oléum, qui est une huile visqueuse, émettant à l'air d'abondantes fumées, est caractérisé par la quantité d'anhydride libre qu'il renferme : l'oléum à 20 % contient 20 % d'anhydride libre.

Le premier brevet concernant cette fabrication a été pris par Philipps, de Bristol, en 1832 ; mais c'est la *Badische Anilin und Soda Fabrik* qui a mis le procédé au point en déterminant la température optima de la réaction et l'influence prépondérante, sur la baisse du rendement, d'impuretés contenues dans les gaz, surtout de l'arsenic sous forme d'hydrogène arsénié, AsH_3 .

Les divers procédés employés actuellement diffèrent

par l'appareillage employé pour la purification des gaz, par la façon dont sont constituées les masses catalytiques et par le procédé d'absorption. L'installation que nous allons décrire telle que la construit la Société d'entreprises Simon Carves, dérive du procédé Grillo.

Installation Simon-Carves (fig. 2). — La combustion des pyrites se fait au moyen des mêmes fours que ceux employés dans le procédé des chambres; toutefois, les usines de contact étant des usines récentes, emploient exclusivement des fours mécaniques; les gaz sortant des fours sont débarrassés dans des chambres en maçonnerie de la majeure partie des poussières entraînées; ils contiennent encore de la vapeur d'eau provenant de l'air ou de l'humidité des pyrites, un peu d'acide sulfurique (5 % environ), et de l'acide arsénieux. Pour continuer la purification, on doit tout d'abord refroidir les gaz: on y parvient en les envoyant dans de grandes tours, analogues aux Glovers du procédé des chambres, arrosées avec de l'acide à 55-60° B. Cet acide, recueilli à la base des tours, circule dans une coulote en plomb entourée d'eau froide, s'y refroidit et est renvoyé au sommet du Glover. Dans cette tour, on recueille également la majeure partie de l'acide sulfurique déjà contenu dans les gaz; le poids de l'acide sulfurique de circulation augmente donc et il se charge d'acide arsénieux extrait des gaz. On le renouvelle par un apport d'acide concentré, prélevé aux colonnes séchantes, compensé par l'élimination d'une quantité correspondante d'acide usé. Les gaz entrent dans ces tours à une température de 250°-300° et en sortent à une température de 40 à 60°.

Les Glovers sont fréquemment obstrués par des dépôts de poussières: on les dégage en y envoyant des chasses d'eau ou d'acide faible; ces opérations abaissent le degré de l'acide qui, sans cela, aurait tendance à se concentrer.

Les gaz pénètrent ensuite dans les tours de lavage qui, comme les Glovers, sont des tours en plomb garnies de briques vitrifiées; elles ont 9 mètres de hauteur et 3 m. 50 de diamètre. Ces tours sont arrosées toutes les 20 minutes par des chasses de 1000 litres d'acide titrant de 30 à 40°

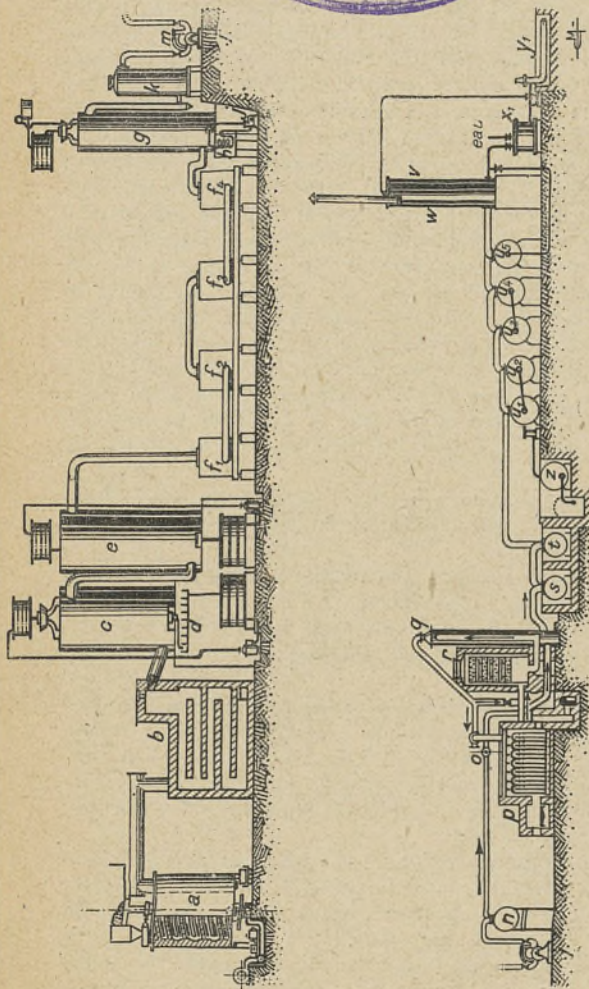


FIG. 2. — FABRICATION DE L'OLÉUM : APPAREILLAGE SIMON-CARVÉS.

a, Four à pyrite. — *b*, Chambre à poussière. — *c*, Glover. — *e*, Tour de lavage. — *f*, Filtrés à coke. — *g*, Tour de séchage. — *k*, Scrubber. — *m*, Ventilateur. — *n*, Scrubber. — *p*, Séchauffeur. — *q*, Échangeur de chaleur. — *r*, Chambre de contact. — *s*, *t*, Refroidisseurs. — *u*, Absorbours horizontaux. — *v*, Absorbours verticaux. — *x*, Mélangeurs.

Baumé ; c'est, en effet, à cette concentration que l'acide sulfurique dissout le mieux l'acide arsénieux. Cet acide tend à se concentrer et à se charger d'arsenic ; on le renouvelle par addition d'eau et d'acide dilué.

Les gaz passent ensuite dans une série de filtres à coke, constitués par de grandes caisses en plomb remplies de coke ; ils s'y débarrassent de leurs dernières poussières et des vésicules d'eau qu'ils ont entraînées. A la sortie des filtres, ils doivent être complètement limpides. On procède alors à leur séchage dans des tours analogues aux tours de lavages, mais qui sont arrosées avec de l'acide concentré, titrant 65^o,5 Baumé environ, qui absorbe leur humidité. Ce dernier lavage introduit dans les gaz des vésicules d'acide nuisibles à la bonne tenue des masses de contact et qui sont éliminées dans un épurateur constitué par une ou plusieurs chambres en tôle, remplies de débris de silex, de briques vitrifiées ou de coke. A partir de ce moment, les gaz étant secs, tout l'appareillage est en tôle ou en fonte.

Ainsi l'épuration comprend les phases suivantes : dépôt des poussières, refroidissement, lavage, filtration, séchage, nouvelle filtration.

Les gaz arrivent alors aux ventilateurs qui assurent leur circulation dans l'appareillage, et qui sont des appareils rotatifs en fonte, débitant un volume sensiblement constant, même pour des variations notables de la résistance du circuit.

Ils donnent à l'entrée une dépression de 40 à 60 millimètres d'eau et, au refoulement, une pression de 1 mètre d'eau. A la suite du ventilateur se trouve un épurateur analogue à l'épurateur qui suit la tour de séchage, et destiné à arrêter éventuellement l'huile de graissage du ventilateur entraînée par les gaz.

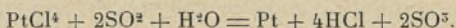
Réchauffement des gaz. — La température la plus favorable à la catalyse se trouve vers 450^o : on doit donc porter les gaz à cette température avant de les envoyer à la chambre de contact : on y parvient, à la mise en route de l'usine, en les faisant passer dans un réchauffeur constitué par une série de tuyaux de fonte chauffés, soit directement

par un foyer, soit par un gazogène. Quand l'appareil est en marche, on évite généralement cette consommation de combustible en utilisant, pour réchauffer les gaz avant leur arrivée sur la masse de contact, la chaleur dégagée par l'oxydation du gaz sulfureux. Dans ce but, les gaz qui vont à la masse et ceux qui en proviennent passent dans un échangeur tubulaire de température, constitué essentiellement par un faisceau de tubes d'acier à l'intérieur desquels passent, par exemple, les gaz à réchauffer, et autour desquels passent les gaz chauds. En calorifugeant soigneusement la chambre de contact, l'échangeur et les tuyaux de jonction, on obtient une température suffisante à l'entrée de la chambre de contact, sans dépense de combustible. Dans certaines installations employant des fours à soufre, et dans lesquelles les chambres à poussières sont réduites au minimum; le réchauffage des gaz avant la catalyse se fait en empruntant les calories nécessaires aux gaz sortant des fours à pyrites. L'installation doit alors être organisée de façon telle que les chambres de contact soient à proximité des fours à pyrites et des Glovers.

Chambre de contact et catalyse. — Les gaz réchauffés vers 280-300° pénètrent ensuite dans la chambre de contact où s'opère la catalyse. Cette chambre est constituée par un cylindre en tôle de 2 mètres de diamètre, à double paroi : les gaz arrivent par le bas, montent par l'espace annulaire compris entre les deux parois et redescendent au centre de la chambre en traversant la masse de contact répartie sur plusieurs plaques de tôle perforée.

La masse de contact est constituée par du platine divisé, déposé à la surface d'un support inerte (amiante ou sulfate de magnésie anhydre). Quand le support employé est du sulfate de magnésie, la masse est préparée de la façon suivante : le sulfate hydraté du commerce est calciné à 400°; on le tamise ensuite de façon à ne garder que les grains ayant un diamètre de 5 à 20 mm; on arrose ces grains avec une solution aqueuse d'acide chloroplatinique contenant, par litre, de 10 à 20 grammes de platine; la grenaille platinée est séchée dix minutes à 350° ou 400°, de façon à ne lui laisser que 3 % d'eau, et on l'introduit dans la chambre

de contact. Sous l'action des premières quantités de gaz sulfureux, la réaction suivante se produit :



L'acide chlorhydrique et l'anhydride sulfurique s'en vont, laissant un enduit de platine à la surface des grains.

10 kilogrammes de platine portés par 1000 kilogrammes de sulfate de magnésie permettent d'oxyder, avec un bon rendement, par 24 heures, le gaz sulfureux produit par la combustion de 7 tonnes de pyrites à 49 % de soufre; la température est maintenue aux environs de 480° sur la première couche de masse platinée, en haut de la chambre de contact, et elle est encore de 340 à 360° à la partie inférieure de la chambre.

Refroidissement des gaz. — Les gaz passent ensuite dans l'échangeur de température où leur température s'abaisse de 200° environ. On achève de les refroidir à 70° dans des refroidisseurs, récipients en tôle placés dans l'eau froide; on ne doit jamais, en tout cas, descendre au-dessous de 41°, sinon de l'anhydride solide pourrait se déposer et obstruer les tuyauteries.

Extraction de l'anhydride. — Il s'agit maintenant d'extraire des gaz l'anhydride qu'ils contiennent : bien que ce corps dégage avec l'eau une grande quantité de chaleur lorsque il est à l'état de vapeur, l'eau l'absorbe très mal, tandis que l'acide sulfurique contenant de 97 à 100 % de monohydrate le retient avec une grande énergie; l'absorption est donc réalisée en mettant le courant gazeux en contact avec de l'acide sulfurique circulant en sens inverse de ce courant et qui, partant d'un titre de 97 à 99 %, se charge progressivement en anhydride; de telle sorte qu'à sa sortie du circuit, il contienne de 20 à 25 % d'anhydride libre. Cette absorption est réalisée, d'abord dans des absorbeurs horizontaux, grands cylindres en tôle d'une douzaine de mètres cubes de capacité où les gaz sont amenés au contact de l'acide. La grande capacité de ces absorbeurs permet de disposer d'un grand volant d'acide dont le titre ne peut varier que lentement et, par conséquent, se règle assez facilement.

L'absorption est terminée dans des absorbeurs verticaux, tours verticales en tôle, remplies de chicanes en grès, et où des pompes font circuler constamment de l'acide à 97-99 % de monohydrate. Les gaz passent ensuite dans un dernier épurateur, analogue à ceux qui suivent les tours de séchage, et ils sont enfin évacués dans l'atmosphère.

Dans cette fabrication, une quantité notable d'anhydride est transformée en acide, ce qui exige une addition d'eau. Cette addition se fait en prélevant continuellement de l'acide dans les absorbeurs où il est à un titre voisin de 100 %, mais inférieur à 100 %, et en mélangeant cet acide à de l'eau dans une cuve de dilution, de façon à abaisser son titre à 97-98 %.

L'acide ainsi dilué est refroidi dans des serpentins entourés d'eau froide et réexpédié dans les derniers absorbeurs.

Cet exposé sommaire ne peut donner qu'une faible idée de la complexité d'une telle fabrication dont tous les éléments sont étroitement solidaires et doivent être réglés avec un soin minutieux.

Acide nitrique. — Dans la fabrication des explosifs, l'acide nitrique est employé en général sous forme d'acide nitrique à 92-94 % de monohydrate, titrant 48° B., et quelquefois, pour les mononitrations par exemple, sous forme d'acide plus étendu à 40-42° B., contenant 65 % environ de monohydrate.

Fabrication à partir du nitrate de soude. — Jusqu'au début de ce siècle, l'acide nitrique était fabriqué exclusivement à partir du nitrate de soude.

En traitant ce nitrate par de l'acide sulfurique à chaud, l'acide nitrique est libéré et il se dégage sous forme de vapeurs que l'on condense; il reste dans la cornue un mélange de sulfate neutre de soude et de bisulfate qu'on liquéfie à la fin de l'opération en chauffant plus fort, et qu'on évacue de la cornue par une tubulure de vidange.

Appareillage. — La décomposition du nitrate par l'acide sulfurique se fait dans une cornue en fonte, placée dans un four en maçonnerie et chauffée, soit directement au charbon, soit par les gaz d'un gazogène. La cornue est, en général, en deux pièces : la cuve inférieure porte la tubulure de vidange du bisulfate, fermée pendant l'opération par un tampon de fonte, maintenu par un étrier et luté avec de la terre glaise. La calotte supérieure porte un trou d'homme, fermé par un tampon en fonte, et qui sert à l'introduction du nitrate, un orifice pour l'arrivée de l'acide sulfurique, un autre destiné à l'introduction d'un thermomètre, et enfin la tubulure de départ des vapeurs d'acide nitrique.

La fonte, qui résiste convenablement à l'attaque du mélange sulfonitrique liquide contenu dans la cornue, et aux vapeurs d'acide nitrique, ne peut plus être employée dès que de l'acide nitrique est susceptible de se condenser et l'appareillage, à partir de la cornue, est en grès; il comprend :

1° Un ballon de garde. Lorsque l'opération est mal conduite et qu'il se produit un emballement de la réaction, le liquide qui déborde de la cornue, entraînant du bisulfate et du nitrate, est arrêté dans ce ballon et ne vient pas souiller l'acide nitrique condensé.

2° Le système de condensation. Primitivement, il était constitué par des tubes en grès et des ballons refroidis par l'air ambiant; actuellement, on emploie des serpentins en grès ou en quartz fondu, placés dans des cuiviers pleins d'eau, ou encore, des tubes en ferrosilicium, arrosés d'eau.

3° Un système d'oxydation et de condensation des vapeurs nitreuses; sous l'action de la chaleur et en présence d'acide sulfurique, une faible quantité de l'acide nitrique produit est décomposée en peroxyde d'azote et oxygène. Ces vapeurs nitreuses sont partiellement dissoutes dans l'acide condensé qui en est débarrassé, en général, par un soufflage à l'air, pratiqué dans les récipients collecteurs de l'acide.

Dans le système Skoglund, cette élimination des vapeurs nitreuses est réalisée, non par un soufflage à l'air, mais

en envoyant l'acide condensé au sommet d'une tour que traversent de bas en haut les vapeurs à condenser. Toutes les vapeurs nitreuses sont amenées dans une série de colonnes en grès, remplies de coke ou de matériaux inattaquables à l'acide; les gaz traversent les colonnes de bas en haut; au sommet de la dernière colonne, on envoie de l'eau qui, en présence de l'oxygène et des dernières vapeurs nitreuses encore contenues dans les gaz, reforme de l'acide nitrique étendu; cet acide, recueilli dans un monte-jus, est expédié au sommet de l'avant-dernière colonne qu'il traverse en s'enrichissant de nouveau en monohydrate nitrique. Les liquides continuent ainsi leur cheminement en sens inverse des gaz, jusqu'à la première colonne où ils sont recueillis. La concentration finale de l'acide obtenu dans ces tours de condensation dépend de la teneur initiale des gaz en vapeurs nitreuses et, dans le cas qui nous occupe, est comprise entre 20 et 30° Baumé.

Comme application de ces principes généraux, nous allons décrire l'appareil Valentiner, breveté en Allemagne il y a une vingtaine d'années.

Systeme Valentiner. — La distillation s'y fait dans le vide (fig. 3). L'appareillage en est compliqué, mais l'emploi du vide rend la distillation plus rapide, diminue la production de vapeurs nitreuses et, en empêchant toute fuite de vapeurs acides par les fissures des joints, donne une installation parfaite au point de vue de l'hygiène.

Un four comprend deux cornues: chaque cornue est reliée à un ballon de garde, puis à deux serpentins placés à la suite l'un de l'autre; l'acide condensé et les gaz aboutissent ensuite, par un jeu de robinets à trois voies, soit à un récipient collecteur de 1000 litres, soit à un ballon auxiliaire; les vapeurs provenant des deux cornues se réunissent ensuite et traversent un dernier serpentín appelé *serpentin de queue*.

Après ce serpentín, se trouve une batterie de 16 ballons dont tous les éléments impairs sont vides; les 6 premiers éléments pairs sont pleins d'acide faible, les deux derniers

d'un lait de chaux à 12° Baumé. Les gaz arrivent ensuite à un ballon précédant immédiatement la pompe à vide. Cette pompe est en fonte et, pour qu'elle soit protégée contre l'action corrosive des vapeurs, tout en faisant le vide dans l'appareillage elle aspire de la soude dans un bac et l'y rejette, en même temps qu'elle refoule les vapeurs dans la cheminée d'évacuation.

La batterie de 16 ballons fonctionne comme une tour de condensation; en présence de l'eau introduite dans ces ballons, les dernières traces d'acide nitrique se condensent; les vapeurs nitreuses, mélangées à l'air rentré par les fissures des joints, s'oxydent en donnant de l'acide nitrique, et le degré Baumé de l'acide faible, contenu dans ces ballons, augmente progressivement. A chaque opération, on soutire les deux premiers ballons qui marquent respectivement 40 à 43° Baumé et 25 à 30° Baumé, et on y introduit les acides des ballons suivants, les deux derniers étant remplis d'eau pure.

La chaux sert surtout à arrêter le chlore provenant du chlorure contenu dans le nitrate; elle est changée à chaque opération. Quant à la soude du bac de la pompe, on la change dès qu'elle ne contient plus que 5 grammes NaOH par litre, toutes les semaines environ.

La cornue Valentinier qui, d'après l'inventeur, était établie pour traiter 1000 kilogrammes de nitrate, peut en traiter en réalité 2000 kilogrammes par opération. Cette charge étant introduite, on met la pompe à vide en marche. Quand le vide atteint dans la cornue 25 centimètres de mercure, on introduit 2360 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé et on commence à chauffer; la distillation commence une demi-heure après. L'acide condensé dans les serpentins est recueilli dans le mélangeur; le vide descend dans la cornue à 15 centimètres de mercure et on conduit la chauffe de façon à la maintenir à ce chiffre.

La réaction est exposée à l'emballement, soit au début, soit 3 ou 4 heures après le commencement de la distillation. A ce moment, le coulage de l'acide nitrique augmente, le vide tend à baisser. On ralentit la chauffe jusqu'à ce que la réaction se calme.

MUSEE
COMMERCIAL
LILLE

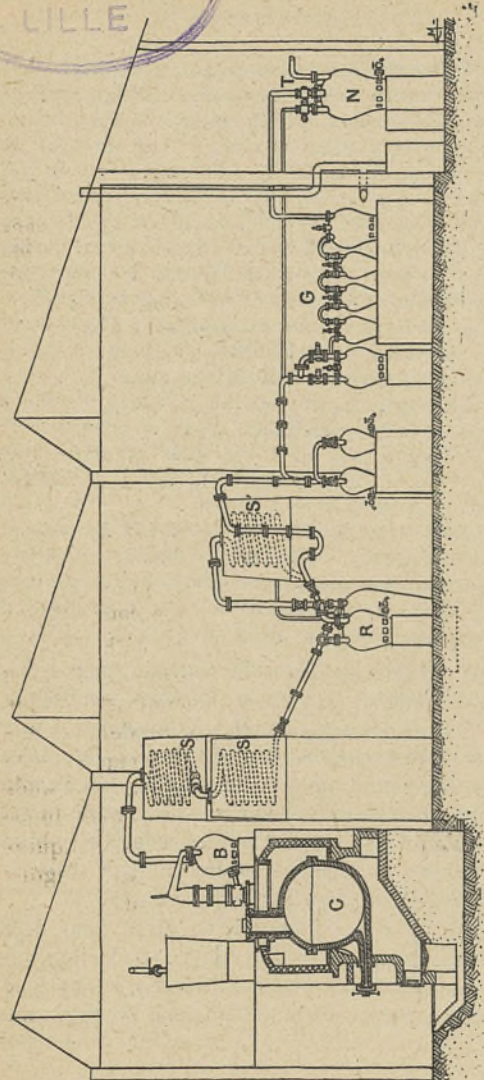


FIG. 3. — FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE. — APPAREIL VALENTINER.

C, Cornue. — B, Ballon de garde. — S, Serpentina de condensation. — R, Condenseurs derriere lesquels on voit le melangeur. — S', Serpentin de queue. — G, Ballons de neutralisation. — N, Ballon de garde de la pompe. — T, Tubulure allant à la pompe à vide.

Après la 5^e heure de distillation on suit attentivement le degré de l'acide dans le mélangeur où une certaine quantité d'air rentrant constamment agite la masse, la rend homogène et fait partir les vapeurs nitreuses. A ce moment, le degré dans le mélangeur baisse régulièrement; quand il a atteint la limite qu'on s'est fixée, on manœuvre les robinets à trois voies et on recueille le complément de l'acide dans le ballon auxiliaire. L'opération est arrêtée quand l'acide qui se condense ne titre plus que 25° Baumé; à ce moment, il ne reste pratiquement plus de nitrate dans le bisulfate. La température dans la cornue est poussée à 160-180°, et on procède à la vidange du bisulfate. On recueille ainsi, dans le mélangeur, environ 1300 kilogrammes d'acide à 92-93 % de monohydrate, et 180 kilogrammes d'acide à 43° Baumé dans le ballon auxiliaire; on a, en plus, l'acide à 40° et à 25° Baumé provenant des deux premiers ballons de la batterie. Sur un rendement de 98 %, on obtient 80 % d'acide fort et 18 % d'acide faible.

Pour la fabrication de l'acide nitrique à 42° Baumé, on remplace l'acide sulfurique à 66° par de l'acide sulfurique à 60° Baumé, titrant 78 % de monohydrate sulfurique; on ne peut guère descendre au-dessous de cette concentration sous peine d'exposer la cornue à une attaque trop rapide.

Le bisulfate, résidu de cette fabrication, peut remplacer, pour nombre d'emplois, l'acide sulfurique étendu: sa dissolution est, en effet, équivalente à une solution de sulfate neutre et d'acide sulfurique libre. On l'emploie également pour la fabrication de l'acide chlorhydrique, en le chauffant dans un four avec du sel marin. Lorsqu'on en a l'emploi, on le recueille liquide dans des récipients en tôle, généralement sur wagonnets, où il se solidifie, et on le pioche ensuite.

Quand on n'en a pas l'emploi et qu'il peut être évacué dans une nappe d'eau, on le conduit, liquide, dans un caniveau abducteur, en matériaux inattaquables aux acides, et on y envoie en même temps un fort courant d'eau.

Fabrication synthétique. — Nous venons de voir que le peroxyde d'azote, N^2O^4 , dont les éléments existent dans l'air, se transforme en acide nitrique, par oxydation en présence de l'eau. La fabrication synthétique de l'acide nitrique réalise tout d'abord le peroxyde d'azote, soit directement, soit à partir de l'ammoniaque, obtenue elle-même par synthèse et qu'on oxyde en présence de catalyseurs appropriés.

1^{er} Groupe : Procédés à l'arc. — L'oxydation de l'azote en bioxyde, qui est déjà sensible à 1500^0 , est une réaction réversible, en ce sens qu'à une température déterminée, pendant qu'il se forme du bioxyde avec une certaine vitesse, le bioxyde formé se décompose avec une autre vitesse, plus grande d'ailleurs que la première. Les lois de la physicochimie ont été appliquées à cette réaction par Nernst qui a déterminé, pour chaque température, la valeur théorique des vitesses dont nous venons de parler et la limite de concentration en bioxyde qu'il est possible d'atteindre. Les vitesses augmentent énormément en même temps que la température; il y a donc intérêt à soumettre les gaz à une haute température, afin de réaliser rapidement la combinaison et à ne les laisser à cette haute température que pendant un temps très court, afin que la réaction ultérieure de la décomposition ne soit pas trop importante. Ce résultat est obtenu en faisant traverser rapidement à l'air la flamme d'un arc électrique dont la température est de 3000^0 .

Ce procédé a été exploité pour la première fois sur une large échelle, au début de 1905, par la Société Norvégienne de l'azote, à son usine de Notodden qui utilise une puissance hydraulique de 60000 chevaux provenant de chutes d'eau abondantes dans la région; deux autres usines créées dans la même région, en 1911 et 1913, utilisent 240000 chevaux.

Ces installations se composent essentiellement du four électrique dans lequel l'azote est oxydé, et du système de refroidissement et de condensation des oxydes d'azote. Les divers fours se distinguent surtout par les dispositifs employés pour étaler l'arc électrique, de façon à augmenter la section utile de passage des gaz : dans le four Birkeland-Eyde, entre les électrodes métalliques refroidies par un courant d'eau intérieur, jaillit un arc produit par un courant alternatif et qui, sous l'influence d'un champ magnétique perpendiculaire aux électrodes, s'étale en forme de disque ; dans le four Schonher-Hessberger, l'une des électrodes est constituée par un long tube de fer dont l'une des extrémités est refroidie par une gaine d'eau ; dans l'autre extrémité pénètre la seconde électrode : le courant d'air rentre dans le tube électrode par cette même extrémité et il refoule l'arc, qui, lorsque le régime est établi, remplit tout le tube et aboutit à l'extrémité refroidie. De plus, dans ce four, l'air est échauffé avant l'oxydation par les gaz qui ont traversé l'arc.

Dans le four Pauling, installé à l'usine française de la Roche de Rame, dans les Alpes, les électrodes sont en forme de V ; l'arc jaillit entre les pointes opposées des deux V et, sous l'influence du courant d'air, remonte en s'étalant.

L'air sort des fours à une température comprise entre 800° et 1200°, et il contient de 0,5 à 1,5 % de bioxyde NO. Comme il ne contient pas d'humidité, il n'attaque pas les métaux ; on le refroidit jusqu'à 300° dans des chaudières dont la vapeur sert à la concentration de l'acide nitrique et des solutions de nitrates obtenues ; puis, jusqu'à 180° dans un tuyau d'aluminium arrosé d'eau. Il passe ensuite dans le ventilateur en tôle qui aspire sur les fours, puis dans de vastes chambres en maçonnerie où il séjourne environ une demi-heure et où le bioxyde produit se transforme en peroxyde.

Les gaz sortent des chambres à 50° environ, et pénètrent dans les tours d'oxydation où, en présence de l'eau, l'acide nitrique se forme, et enfin dans les tours de queue où on achève l'absorption avec une solution de soude ou de car-

bonate de soude, donnant du nitrite de soude avec un peu de nitrate.

L'acide nitrique obtenu titre seulement de 20 à 25 % de monohydrate, et 10 à 15 % de la production sont obtenus à l'état de nitrite ou de nitrate.

Dans ce procédé relativement simple, le rendement ne dépasse guère 60 grammes de NO^5H par kilowatt-heure. D'après Schonher lui-même, 3 % seulement de l'énergie dépensée sont employés à la formation du bioxyde NO.

2^e Groupe : Synthèse directe. — La méthode consiste à produire de l'ammoniaque qu'on oxyde ensuite par un procédé mis au point par Ostwald. Nous allons donc décrire d'abord les principaux procédés de fabrication synthétique de l'ammoniaque, puis le procédé d'oxydation. C'est surtout ce procédé mis au point par Haber, avec l'aide de la *Badische Aniline und Soda Fabrik*, qui a permis à l'Allemagne de poursuivre sa fabrication d'explosifs malgré le blocus des Alliés.

La synthèse directe de l'ammoniaque à partir de l'azote et de l'hydrogène sous pression, avait été brevetée en France, en 1901, par M. Le Chatelier ; mais ce savant, constatant qu'il lui faudrait de longues et pénibles recherches pour trouver des catalyseurs appropriés à la réaction, abandonna ses expériences à la suite d'un grave accident de laboratoire.

Théoriquement, la formation d'ammoniaque diminue quand la température augmente et augmente quand la pression augmente ; ainsi à 500° les concentrations en ammoniaque seraient de 0,13 % sous une pression de 1 atmosphère, et de 10,8 % sous une pression de 100 atmosphères. A 600°, ces mêmes concentrations ne seraient plus respectivement que de 0,048 % et de 4,5 %. On aurait donc intérêt à opérer à basse température, ce qui diminuerait, d'autre part, la destruction ultérieure d'ammoniaque, si, par suite d'une sorte de

frottement interne, empêchant le départ des réactions, la formation d'ammoniaque n'était pas en fait de plus en plus inférieure aux prévisions théoriques, à mesure que la température s'abaisse. Il faut donc recourir à des catalyseurs qui vainquent cette viscosité interne et amorcent la réaction.

Les catalyseurs. — Le meilleur est l'osmium qui, à 500° et sous une pression de 175 atmosphères, a donné à Haber une transformation en ammoniaque de 8 %; mais l'osmium est extrêmement rare, et il a été nécessaire de le remplacer par un autre catalyseur.

Les procédés de la Badische sont tenus secrets; mais il semble que le catalyseur employé soit le fer provenant de la réduction d'un oxyde, et activé par des traces d'autres corps servant d'excitateurs.

Comme pour la fabrication de l'oléum (voir p. 59), il existe des poisons du catalyseur, par exemple le soufre, le phosphore, l'arsenic, le zinc, le plomb et l'oxyde de carbone; avec le fer-potassium, le rendement à 600-650° et sous une pression de 200 atmosphère, serait de 228 gr. d'ammoniaque par heure et par litre de capacité de la chambre de réaction, pour une durée de contact de 13 secondes entre les gaz et le catalyseur; l'ammoniaque formée est extraite par refroidissement des gaz produisant sa liquéfaction; les gaz sont ensuite réchauffés et repassent sur le catalyseur.

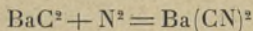
La construction des appareils de catalyse présente de grandes difficultés à cause de la pression et de la température élevées, favorisant la détérioration rapide des parois sous l'action de l'ammoniaque. L'appareil est placé dans une enceinte d'azote, à la même pression que les gaz catalysés; le tout est enveloppé d'une paroi résistante et placé, en général, dans une fosse à l'intérieur des ateliers.

Le chauffage des appareils paraît être réalisé en introduisant dans les gaz une petite quantité d'air qui, en

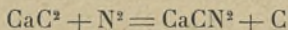
brûlant une fraction de l'hydrogène, produit la température nécessaire; des précautions doivent être prises pour assurer la combustion complète de l'oxygène introduit, afin qu'il ne s'accumule pas dans les gaz en donnant finalement un mélange détonant.

M. George Claude, en employant des pressions très supérieures à celles utilisées par Haber, est parvenu à augmenter très notablement le taux d'ammoniaque dans les gaz après catalyse; il a pu alors diminuer considérablement le volume des appareils nécessaires à une production déterminée et constituer des unités de fabrication d'une puissance de production de 5 tonnes, beaucoup plus faible que la puissance nécessaire dans le procédé Haber: il en résulte la possibilité de réduire l'importance des accidents éventuels et de disséminer les fabriques au mieux des conditions économiques.

Synthèse de l'ammoniaque à partir de la cyanamide (fig. 4). — Quand on fait passer un courant d'azote sur du carbure de baryum chauffé à haute température, vers 1000° , on obtient un cyanure, suivant la réaction



Mais, quand le baryum est remplacé par du calcium, au lieu d'obtenir un cyanure, on forme de la cyanamide de calcium



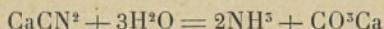
CaCN^2 est le sel de chaux de la cyanamide vraie qui, elle, a pour formule $\text{CN} - \text{NH}^2$.

Le carbure de calcium lui-même est obtenu en chauffant au four électrique un mélange de chaux et de charbon; on le concasse et on l'introduit dans un four circulaire, chauffé, soit à feu nu, soit par une résistance de charbon traversée par un courant électrique. On envoie ensuite dans le four un courant d'azote obtenu, soit par rectification de l'air liquide, soit par passage de l'air sur de la tournure de

civre qui en retient l'oxygène : quand la réaction est amorcée, elle dégage assez de chaleur pour se propager dans toute la masse, sans qu'il soit nécessaire de continuer à chauffer.

La réaction dans des fours traitant 450 kilogrammes dure de 25 à 30 heures. La cyanamide est défournée sous forme de pains compacts qu'on broie ensuite dans des concasseurs à mâchoires, puis dans des moulins à boulets. Cette fabrication a été réalisée industriellement tout d'abord par Franck et Caro.

La cyanamide calcique, traitée par de la vapeur d'eau, donne du carbonate de chaux et de l'ammoniaque, suivant la réaction



En fait, la cyanamide industrielle est assez impure et ne titre guère que 55 % de cyanamide calcique pure; elle renferme, en particulier, de 2 à 4 % de carbure de calcium. On la malaxe tout d'abord avec de l'eau froide, de façon à décomposer le carbure qui dégage de l'acétylène. On envoie ensuite la boue formée dans un autoclave déjà rempli d'eau; un agitateur brasse constamment la cyanamide qui est diluée dans 2 fois son poids d'eau; on ajoute 5 % de carbonate de soude destiné à faciliter le dégagement d'ammoniaque et à empêcher une polymérisation de la cyanamide, donnant de la dicyanodiamide de formule $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NH} - \text{CN} \end{array}$; on admet alors de la vapeur à 12 kilogrammes de pression, jusqu'à ce que la pression atteigne dans l'appareil 3 kilogrammes. Cette pression monte alors, par suite du dégagement d'ammoniaque, jusqu'à 9 ou 10 kg.; à ce moment, on ouvre la vanne d'évacuation jusqu'à ce que la pression soit retombée à 3 kg., puis on réadmet la vapeur et la pression remonte à 5 kg. On fait ainsi trois distillations successives qui épuisent la cyanamide.

Les boues sont alors évacuées de l'autoclave.

L'ammoniaque ainsi produite est chargée d'humidité dont

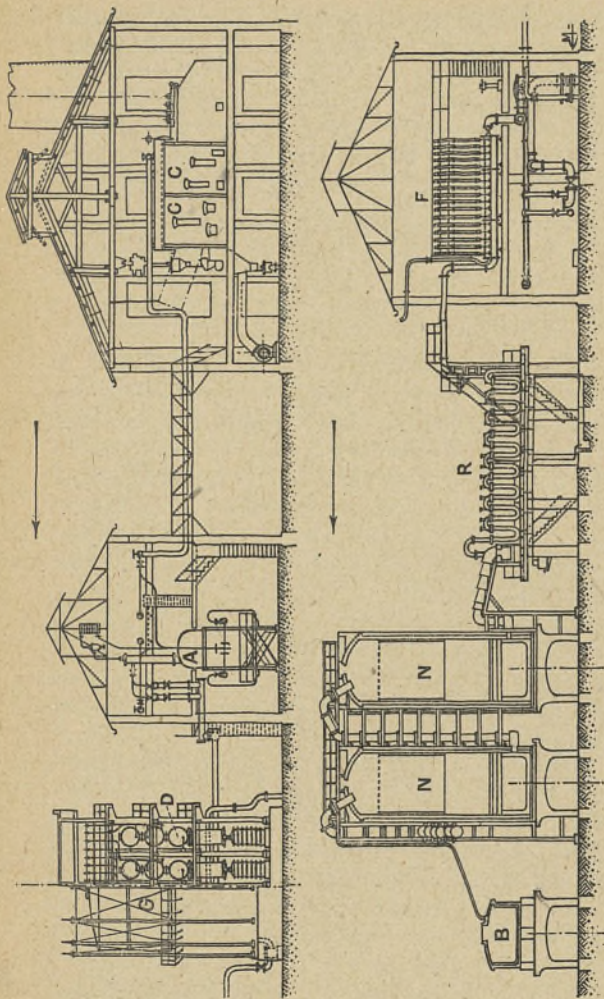


FIG. 4. — FABRICATION ET OXYDATION DE L'AMMONIAQUE A PARTIR DE LA CYANAMIDE.
 C, Chaudières à vapeur. — A, Autoclaves. — D, Distillateurs. — G, Gazomètres. — F, Catalyseurs.
 R, Réfrigérants. — N, Tours d'oxydation des oxydes d'azote. — B, Réservoirs à acide nitrique.

il faut éliminer la plus grande partie avant la catalyse d'oxydation pour laquelle les gaz ne doivent pas contenir plus de 4 à 5 % d'eau.

Pour cela, les gaz arrivent dans des condenseurs, au-dessus de colonnes à plateaux dans lesquels l'eau condensée se débarrasse de l'ammoniaque dissoute : cette eau aboutit à la base du distillateur où est injectée de la vapeur qui achève d'éliminer l'ammoniaque.

Quant aux boues, elles sont envoyées dans un bac réfrigérant où leur température s'abaisse à 50°; de ce bac, elles passent dans un filtre où on récupère environ 60 % des eaux-mères qui sont réintroduites dans les autoclaves.

Oxydation de l'ammoniaque. — L'oxydation de l'ammoniaque en présence du platine a été découverte par le grand industriel français Kuhlmann, en 1830; mais c'est le professeur allemand Ostwald qui l'a rendue industrielle, en 1902, en proposant comme catalyseur du platine compact, recouvert de mousse de platine, sur lequel l'ammoniaque et l'air passent avec une vitesse telle qu'on évite la décomposition des oxydes d'azote formés.

Dans d'autres dispositifs, on emploie le platine en feuilles très minces, offrant une grande surface de contact avec les gaz. Enfin, on a indiqué également l'emploi du fer additionné de certains accélérateurs, de bismuth par exemple.

La durée optima de contact des gaz avec le catalyseur est de 1 à 2 centièmes de seconde.

L'oxydation s'effectue vers 800°; au départ, le catalyseur est chauffé avec un chalumeau oxyhydrique, puis la réaction maintient elle-même la température. Les gaz sont ensuite refroidis et sont transformés en acide nitrique dans des tours d'oxydation par le procédé que nous avons déjà décrit (p. 67).

Tels sont les divers procédés de fabrication synthé-

tique de l'acide nitrique appliqués industriellement à l'heure actuelle.

Le plus simple est le procédé à l'arc ; mais il ne livre guère que 120 kg. d'azote par kilowatt-an. Le procédé Haber paraît être plus économique, surtout dans un pays comme l'Allemagne qui n'a pas de ressources importantes en houille blanche. Le procédé à partir de la cyanamide est plus compliqué, mais la production atteint 450 kg. d'azote par kilowatt-an. La concentration des gaz en produits nitreux est, dans les deux derniers procédés, environ 10 fois plus forte que dans le procédé à l'arc et ils permettent d'obtenir directement de l'acide nitrique à 32° B.

Le procédé à la cyanamide a l'avantage de passer par un produit intermédiaire, la cyanamide, employable directement comme engrais et se trouvant à l'origine de la fabrication d'un grand nombre de composés intéressants.

Concentration de l'acide nitrique. — L'acide obtenu par les procédés synthétiques est trop dilué, en général, pour pouvoir être employé directement ; il doit être considéré comme une dissolution dans l'eau de l'acide à 42°, 6. B., contenant 70 % de monohydrate, et qui se comporte sensiblement comme un hydrate défini. On peut réaliser la concentration jusqu'à 42° B., en opérant une véritable rectification de l'acide dilué, chauffé dans un récipient en métal inattaquable aux acides ou dans des capsules en quartz fondu, et dont les vapeurs sont dirigées sur une colonne à rectifier, garnie de métaux inattaquables, qui rétrograde l'acide et laisse échapper les petites eaux. Quand la concentration doit être poussée au delà de 42° B., il est indispensable d'y procéder en présence d'acide sulfurique. L'opération peut être effectuée dans les appareils de fabrication de l'acide nitrique à partir du nitrate de

soude; l'acide concentré distille et il reste dans la cornue de l'acide sulfurique dilué qu'on reconcentre ensuite par les procédés que nous allons décrire.

Traitement des eaux-mères de la nitration. —

Dans la fabrication du coton poudre, de la nitroglycérine et des carbures aromatiques nitrés (trinitrotoluène, trinitroxylène, etc.) par des mélanges sulfonitriques, on obtient, après extraction des explosifs produits, des eaux-mères qu'il y a grand intérêt à réutiliser : elles contiennent d'abord tout le monohydrate sulfurique employé et qui, ne servant que d'auxiliaire dans la nitration, se retrouve intégralement dans les eaux-mères. Elles contiennent également l'excès d'acide nitrique nécessaire pour assurer la réalisation complète de la nitration, des vapeurs nitreuses résultant des réactions secondaires d'oxydation qui accompagnent la nitration, de petites quantités de produits nitrés dissoutes ou en suspension, et enfin l'eau produite par la nitration.

On peut les réutiliser de deux façons : le procédé le plus simple, mais aussi le moins complet et le moins général, consiste dans l'addition à une fraction des eaux-mères d'un sulfonitrique de surdosage dont la composition est telle qu'elle donne au mélange final la composition du bain de nitration : on conçoit que le surdosage apportant une nouvelle quantité de monohydrate sulfurique, ne permette de réutiliser qu'une partie seulement des eaux-mères. D'autre part, le surdosage, qui doit être très concentré pour compenser l'addition d'eau provenant de la nitration précédente, exige en général l'emploi d'oléum.

Le second procédé permet d'extraire des eaux-mères et de régénérer tous les éléments intéressants. L'opération commence par l'extraction de l'acide nitrique et des vapeurs nitreuses : c'est la dénitrification des eaux-

mères. On y procède en chauffant les eaux-mères et en les diluant vers 50° Baumé.

On emploie en général des tours en volvic ou en quartz fondu, au sommet desquelles on introduit les eaux-mères et à la base desquelles on injecte de la vapeur surchauffée; les eaux-mères arrivent au bas de la tour, étendues et dénitrées; l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses se dégagent au sommet de la tour d'où elles passent dans un serpentin qui condense l'acide nitrique dégagé, puis dans les tours où se fait la récupération des vapeurs nitreuses.

On peut aussi remplacer la tour de dénitrification par une cuve rectangulaire en maçonnerie inattaquable aux acides ou en pierre de Volvic; le couvercle est percé de trous par lesquels on introduit des tubes permettant d'injecter dans les eaux-mères de l'eau, de la vapeur et de l'air; la cuve est munie de cloisons formant chicanes et allongeant le trajet des eaux-mères. Ces dénitrantes conviennent particulièrement aux eaux-mères contenant des produits solides au-dessus de 100°, comme les eaux-mères de la fabrication du trinitrométaxylène, car elles ne contiennent pas de remplissage s'obstruant par les dépôts solides. Une cuve de 2 m. 80, 1 m. 80, 0 m. 45 peut produire 40 tonnes d'eaux-mères dénitrées par 24 heures.

Au sortir de la dénitrante, les eaux-mères sont refroidies dans des coulottes en plomb, entourées d'eau froide et collectées dans des bassins: à la suite de leur dilution, les composés nitrés qu'elles dissolvaient se séparent et sont recueillis. On obtient ainsi finalement de l'acide sulfurique dilué aux environs de 50° Baumé, contenant des traces de produits nitreux et de composés organiques. On reconcentre ensuite cet acide à 66° Baumé et cette dernière opération se fait dans les mêmes appareils que ceux employés pour la concentration de l'acide sulfurique provenant des chambres de plomb, par un simple chauffage provoquant le départ de l'eau à éliminer qui entraîne d'ailleurs, en même temps, une petite quantité de monohydrate sulfurique.

Appareils de concentration de l'acide sulfurique récupéré. — Les appareils de concentration se divisent

en deux groupes ; dans les plus anciens types, l'acide est contenu ou circule dans des récipients chauffés par un foyer ; dans les plus récents, il est mis en contact direct avec les gaz provenant d'un gazogène.

Pour passer de 50 à 60° Baumé, on peut chauffer l'acide dans des bassines en plomb ; au delà de cette concentration l'attaque du plomb serait trop rapide ; on peut poursuivre l'opération dans des bassines en fonte ou en platine, ou encore dans des capsules en porcelaine ou même en quartz fondu.

On peut, par exemple, faire circuler l'acide dans une série de bassines en plomb, qui constituent ce qu'on appelle la *préparante*, chauffées par un foyer dont les gaz circulent en sens inverse de l'acide. Ces bassines sont placées sur des plaques de fonte ; l'eau qui s'en évapore est très peu chargée en vapeurs sulfuriques.

L'acide atteint dans ces cuvettes 60° Baumé ; il passe ensuite dans des cuvettes à bec, en quartz fondu, disposées en cascade. Ces cuvettes sont chauffées par un nouveau foyer placé sous les dernières cuvettes qui sont protégées contre l'atteinte directe des flammes par des dalles en terre réfractaire ; les premières cuvettes reposent directement sur le caniveau, les joints étant lutés avec du coulis réfractaire ; les cuvettes sont elles-mêmes placées dans un caniveau en dalles de volvic formant vase clos, dans lequel se dégagent les vapeurs sulfuriques produites à la fin de la concentration. Ces fumées sont évacuées par un collecteur dans la cheminée. L'acide concentré est recueilli dans un réfrigérant en plomb où il est refroidi par une circulation d'eau froide. Une préparante en plomb de 25 mètres carrés de surface d'évaporation, alimentant six files, chacune de 12 cuvettes en quartz de 0 m. 60, 0 m. 30, 0 m. 10, peut concentrer par jour 20 tonnes d'acide sulfurique ou d'eau-mère de 50° B. à 65° 5 B., à raison de 25 kg. de houille par 100 kg. d'acide concentré.

Appareil Kessler. — Le plus ancien des appareils du deuxième groupe est l'appareil Kessler ; il est entiè-

rement constitué en lave de Volvic et recouvert d'une chemise de plomb pour éviter les fuites d'acide.

Il comprend deux parties : 1^o le *saturex* : c'est une auge munie de chicanes, dans laquelle l'acide en couche mince, sur lequel passent les gaz à 500^o environ provenant d'un gazogène, laisse évaporer de l'acide dilué. Ces vapeurs acides, mêlées aux gaz, passent dans le récupérateur constitué par deux plateaux en lave et deux plateaux en plomb, percés d'orifices, coiffés de calottes en porcelaine, le tout disposé comme dans une colonne de rectification. L'acide froid est introduit en haut du récupérateur; il s'écoule sur les divers plateaux et aboutit au *saturex*; les gaz abandonnent dans le *saturex* une partie du monohydrate entraîné; ils en sortent à 90^o et passent dans un filtre à coke qui retient les vésicules liquides entraînées, puis dans un ventilateur en plomb qui assure leur circulation et les refoule dans une cheminée en plomb.

Appareil Gaillard. — L'appareil Gaillard, qui date d'une quinzaine d'années, est constitué essentiellement par une grande tour en volvic, munie d'une chemise de plomb. Les gaz du gazogène traversent cette tour de bas en haut; l'acide est pulvérisé en fine poussière au sommet de la tour; il arrive en bas concentré, sort de la tour dans un espace annulaire en plomb où il est énergiquement refroidi par une circulation d'eau froide; les gaz sortant de la tour pénètrent dans un récupérateur constitué par une caisse en volvic où se condense une partie de l'acide entraîné, puis dans un filtre à coke, et enfin dans un ventilateur qui refoule ces gaz dans une cheminée.

Ces appareils consomment environ de 10 à 12 kg. de coke par 100 kg. d'acide concentré; l'appareil Gaillard dans lequel il n'existe ni chicanes, ni remplissage susceptibles de s'encrasser ou de s'obstruer, est d'un fonctionnement très sûr et convient particulièrement pour la concentration d'acides sales et, en particulier, d'eaux-mères.



CHAPITRE IV

LES MATIÈRES PREMIÈRES ORGANIQUES

GLYCÉRINE

État naturel de la glycérine. — La glycérine provient de la décomposition des corps gras, graisses, beurres, huiles végétales ou animales; ces corps sont des éthers dans lesquels les trois fonctions alcooliques de la glycérine sont saturées par un acide gras : acides palmitique $C^{16}H^{32}O^2$ et stéarique $C^{18}H^{36}O^2$ (homologues supérieurs de l'acide acétique, solides à la température ordinaire), acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$, corps non saturé, contenant deux atomes de carbone réunis par une double liaison, et fondant à 14° .

Saponification. — La glycérine est obtenue comme sous-produit dans les deux fabrications principales de l'industrie des corps gras : la fabrication des bougies qui sont constituées par de l'acide stéarique ou des mélanges d'acides gras solides, et la fabrication des savons durs qui sont des sels de soude des acides gras. Ces deux fabrications doivent donc séparer la glycérine des acides auxquels elle est unie, c'est-à-dire saponifier les éthers qui constituent les corps gras naturels, de façon à isoler ces acides à l'état libre dans les stéarinerie qui fabriquent les bougies, ou à l'état de sels de soude ou de potasse dans les savonneries.

Cette saponification peut s'effectuer par l'eau seule; mais il faut alors opérer à haute température, en autoclaves, à une pression de 15 à 18 atmosphères; l'opération

est réalisée, d'ordinaire, soit en présence de chaux, à la dose de 2 à 3 %, ce qui permet d'abaisser la pression à 8 ou 9 atmosphères, soit en présence d'acide sulfurique, à la dose de 3 à 6 %, dans un récipient ouvert où l'on injecte de la vapeur surchauffée à 176°. Dans les savonneries, la déglycérination peut se faire par la fabrication même du savon, en introduisant le corps gras dans une lessive de soude à 10° Baumé, caustifiée par de la chaux et portée à l'ébullition.

Ces divers procédés donnent de l'eau glycérique qu'on concentre. La glycérine obtenue est distillée dans le vide, afin d'en éviter la décomposition, puis on la concentre également dans le vide, jusqu'à une densité de 1,260 pour la glycérine de 1^{re} qualité, et jusqu'à une densité de 1,262 pour la glycérine de dynamiterie. Cette dernière glycérine, obtenue en général à partir des lessives de savonnerie et dont la concentration est poussée très loin, a toujours une légère coloration brune.

La glycérine pour dynamite ainsi obtenue doit être parfaitement neutre, entièrement soluble dans l'eau, ne contenir ni sels de chaux, ni sels de plomb, ni sels de fer, ni acides gras et ne pas donner plus de 0,05 % de cendres fixes quand on la brûle. Elle ne doit enfin contenir ni glucose, ni dextrine avec lesquels on la fraude parfois.

Impuretés de la cellulose. — Nous avons déjà signalé la complexité de la cellulose et, par suite, la complexité des produits donnés par sa nitration et qui sont toujours plus ou moins instables; d'autre part, la cellulose, quelle que soit son origine, ne peut jamais être employée telle quelle à la nitration. Le coton, qui constitue la cellulose la plus pure, contient en effet :

1° Des impuretés accidentelles : terre, gravier, débris de bois et de sacs ;

2° Des matières étrangères de même origine que la cellulose : graines de coton, coques de graines, débris

de bois et de sacs, qu'on peut grouper sous le nom de lignocelluloses ;

3° Des gommés, graisses, résines imprégnant la fibre et l'empêchant d'absorber de l'eau : le coton vierge n'est pas hydrophile.

Pour les deux premières impuretés un traitement mécanique, battage, cardage, peignage, doit permettre de les éliminer : mais, plus ce traitement est énergique, plus on perd en même temps de fibre de coton et il est indispensable de s'arrêter à une certaine limite sous peine de voir monter hors de toute proportion le prix de la matière première ; d'ailleurs les lignocelluloses paraissent donner à la nitration des produits peu nitrés, mais aussi stables que le coton-poudre ; on peut donc en tolérer sans inconvénient de petites quantités.

Quant aux dernières impuretés, on les élimine par un traitement chimique qui comprend d'ordinaire un dégraissage effectué par une lessive de soude chaude et un blanchiment par les hypochlorites. Ce traitement chimique, qui est indispensable, altère en même temps la fibre du coton : l'action de la soude se manifeste par une diminution de la viscosité des pseudosolutions des nitrocelluloses dans l'acétone et par une augmentation de l'indice de cuivre du coton. Cet indice, qui caractérise le pouvoir réducteur de la cellulose, est le poids de cuivre réduit de l'état de CuO à l'état de Cu^2O par 100 grammes de coton : on le détermine en traitant à l'ébullition le coton par une dissolution de carbonate de cuivre dans une solution de bicarbonate de soude.

L'action du chlore, qui paraît sans influence nuisible quand le traitement est modéré, peut, s'il est trop poussé, enlever toute résistance à la fibre du coton et diminuer la stabilité de la nitrocellulose finalement obtenue.

En temps de paix, comme les approvisionnements de

poudres se renouvellent très lentement, les questions de stabilité ont une importance considérable : on est alors conduit à employer des matières très pures afin de réduire au minimum les traitements chimiques, et à ne s'adresser qu'à des matières de provenances déterminées et toujours les mêmes. En raison des prix, on ne pouvait recourir aux beaux cotons de Louisiane; mais on se rabattait sur les cotons d'Égypte, sur certains cotons choisis des Indes, sur les linters ou poils qui sont des fibres courtes restant sur les graines des cotons américains après l'enlèvement des longues fibres, enfin sur certains déchets de filatures, tels que chapeaux provenant du débouillage des cardes, « blouses » de peigneuses contenant moins de lignocellulose. Ces déchets constitués par les fibres les plus courtes, éliminées de la masse du coton au moment de la formation du fil, sont parfois légèrement souillés par l'huile des machines dans lesquelles ils sont passés et avant de subir les mêmes traitements que les autres cotons, ils sont dégraissés à la benzine, au sulfure de carbone ou au tétrachlorure de carbone.

Pour réduire l'action des traitements chimiques, MM. Koehler et Marqueyrol ont proposé de substituer à la soude un résinate de soude qui dégraisse le coton sans augmenter son indice d'iode¹.

En temps de guerre, ces questions de stabilité cèdent le pas aux questions d'abondance, de facilité d'approvisionnement, de simplicité de traitement, et c'est ainsi qu'en Allemagne, l'approvisionnement en coton étant devenu impossible, on a eu recours à la cellulose de bois qui, étant plus impure, exige des traitements chimiques plus énergiques. En France de même, la purification des cotons a été simplifiée et le traitement mécanique réduit au minimum.

Blanchiment du coton. — L'appareillage employé pour le blanchiment du coton est celui qui sert en

1. Voir les *Plantes à fibres*, par YVES HENRY. Collection ARMAND COLIN.

papeterie pour le lavage et le blanchiment de la pâte de chiffons.

Les balles de coton sont ouvertes, triées à la main et dépoussiérées dans un *loup*, cylindre en tôle dans lequel des baguettes frappent la matière. Le coton est dégraissé ensuite et rendu hydrophile dans des autoclaves rotatifs cylindriques, avec une lessive contenant de 4 à 10 % de soude, puis conduit aux piles défileuses, pour le *lavage en noir*.

Une pile est constituée par une cuvette de 4 ou 5 mètres de longueur, de 2 mètres de largeur, arrondie aux deux extrémités et dans laquelle une cloison médiane, interrompue aux deux extrémités, constitue un circuit fermé; un cylindre horizontal, portant des lames de fonte, peut être rapproché plus ou moins du fond de la cuve qui porte également, au droit de ce cylindre, des lames constituant la platine. Le fond de la cuve remonte brusquement le long de la surface de ce cylindre, redescend d'abord rapidement, puis en pente douce tout le long du circuit et remonte de nouveau jusqu'à la platine qui est horizontale; le cylindre en tournant brasse l'eau et les matières qu'elle contient, provoque leur circulation dans la pile et peut en même temps broyer plus ou moins finement les matières contre la platine, suivant qu'on le rapproche plus ou moins de cette platine.

Dans les piles où l'eau doit être renouvelée constamment pendant l'opération, l'appareil comporte également un tambour muni d'une toile métallique qui arrête la matière mais laisse passer l'eau qui est happée par des palettes placées dans le tambour et évacuée par l'axe du tambour.

Les piles sont construites en fonte ou, pour les modèles les plus récents et les plus grands, en béton armé. Les charges varient, suivant les dimensions de l'appareil, de 150 à 400 kg. et même 800 kg.; l'eau de lavage sort d'abord de la pile complètement noire; elle se clarifie progressivement et on poursuit l'opération jusqu'à ce qu'elle soit devenue tout à fait claire.

On procède ensuite au blanchiment du coton, en le pas-

sant à la pile avec une dissolution d'hypochlorite (chlorure de chaux du commerce), additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour provoquer le dégagement du chlore; on emploie, par exemple, 3 % du poids de coton en chlorure de chaux. L'opération dure deux heures et, vers la fin, on ajoute 1,5 % d'acide chlorhydrique. Quelquefois on laisse le coton moins longtemps dans la pile et on laisse le blanchiment se poursuivre dans des caisses d'égouttage. On lave ensuite de nouveau le coton dans des piles : c'est le lavage « *en blanc* » destiné à éliminer les dernières traces de chlore et d'acide; puis on l'essore dans des essoreuses centrifuges où sa teneur en eau est ramenée à 50 %; on le passe ensuite dans des cardeuses qui l'« *ouvrent* », c'est-à-dire qui en desserrent les fibres, et on le sèche, en général dans des séchoirs à tunnels avec courant d'air chaud à 80 ou 90°, de façon à ramener son humidité à 6 ou 7 %.

Les cotons neufs ainsi traités doivent avoir un taux de cendres inférieur à 0,30 %, un taux de graisse inférieur à 0,30 % et un taux de chlore inférieur à 3/10000. Le taux de matières étrangères insolubles dans l'acide sulfurique dilué doit être inférieur à 0,75 %.

MATIÈRES PREMIÈRES APPARTENANT A LA SÉRIE AROMATIQUE

Ces matières premières peuvent être extraites de deux sources distinctes : la distillation de la houille d'où on les a tout d'abord extraites à peu près exclusivement, puis, plus récemment, la distillation et la pyrogénéation des pétroles.

DISTILLATION DE LA HOUILLE

Produits et sous-produits. — La houille est distillée, soit pour la fabrication du gaz d'éclairage (on emploie

alors de la houille grasse, à longue flamme, laissant comme résidu un coke léger et poreux), soit pour la fabrication du coke destiné au chargement des hauts fourneaux et aux cubilots pour la fusion de la fonte (on emploie alors de la houille demi-grasse, laissant un coke compact et résistant). Les sous-produits de cette distillation ont donc deux origines : les usines à gaz et les fours à coke.

La distillation d'une tonne de houille donnant 290 à 300 mètres cubes de gaz, dégage 12 kilogrammes environ d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques, avec des traces d'éléments sulfurés et azotés; ce mélange distillé, donne, par exemple, les fractions suivantes :

- 2,20 % passant de 70° à 79°;
- 75,90 % passant de 79° à 84° (benzène);
- 14,22 % passant de 84° à 115° (benzène-toluène);
- 5,75 % passant de 115° à 165° (xylène-cumène);
- 0,92 % résidu pâteux.

Au sortir des fours, les produits de la distillation sont refroidis et laissent déposer des goudrons. Ces goudrons contiennent une partie des produits aromatiques intéressants : benzène, toluène, xylène, phénols, crésols, naphthaline; mais la plus grande partie de ces produits reste dans le gaz lui-même : 94 % de la benzine provenant de la distillation de la houille restent dans le gaz, et 6 % seulement passent dans les goudrons. Dans le gaz d'éclairage, les 3/4 du pouvoir éclairant du gaz sont dus à cette benzine : aussi, en temps ordinaire, loin de chercher à extraire ces produits du gaz d'éclairage, à le *débenzoler*, suivant le terme consacré, on avait tendance à y ajouter du gaz à l'eau, moins cher, et à carburer le mélange pour lui donner un pouvoir éclairant convenable. On ne pouvait alors recueillir que la minime fraction de sous-produits existant dans les goudrons.

Dans les cokeries au contraire, le gaz n'est qu'un sous-produit employé à peu près exclusivement au chauffage; aussi, dès les débuts d'installations de fours à coke à récupération des sous-produits, s'est-on préoccupé d'extraire de ce gaz les composés aromatiques qu'il contenait. Dès 1887, un Allemand, Franz Brunck, de Dortmund, réalisa cette extraction et l'Angleterre qui, jusque-là, avec le goudron de ses nombreuses usines à gaz, était maîtresse du marché du benzol, fut combattue victorieusement par l'Allemagne dont les cokeries se multipliaient.

Pendant la guerre, en raison des besoins croissants des fabriques d'explosifs, en Angleterre, d'abord, puis en France, l'État fut conduit à autoriser l'extraction des composés aromatiques contenus dans le gaz d'éclairage, et on monta, dans les principales usines à gaz, des installations de débenzolage analogues à celles des cokeries.

Nous allons décrire brièvement les procédés employés pour extraire ces composés aromatiques des goudrons et du gaz.

Extraction des composés aromatiques des goudrons. —

Le goudron a une composition extrêmement variable suivant les houilles d'où il provient, les appareils employés et la conduite de la distillation; les quantités de benzène et toluène d'une part, de phénol, d'autre part, qu'il renferme sont, les unes et les autres, en général inférieures à 1 %. Quant à la proportion de naphthaline que contient le goudron, elle s'élève à 10 %.

Le goudron est fractionné par distillation dans des appareils à marche intermittente ou à marche continue; les premiers traitent de 5 à 20 tonnes par opération; les appareils à marche continue s'usent moins vite et consomment moins de combustible.

On obtient ainsi des eaux ammoniacales, le naphte brut, puis les huiles légères passant de 160° à 250°, les huiles de

créosote passant de 250° à 280°, enfin l'huile d'antracène. Le résidu constitue le *brai* ou *poix*.

Pour une tonne anglaise de 1016 kg., on obtient 6,5 gallons de 4,54 litres chacun d'eau ammoniacale, et 2,8 gallons de naphte (distillant au-dessous de 160°); 23 gr., 6 d'huile légère, 41 gr., 1 de créosote, 17 gr., 3 d'huile d'antracène et 11 quintaux de *poix*.

Le naphte brut contient 3 % de phénol et crésols, 2,5 % de bases pyridiques, 17 % de benzol (benzène et toluène), 12,5 % de xylol (xylènes, cumènes, etc.) et 25 % de naphthaline. On le lave à la soude pour en extraire les phénols et crésols, puis à l'acide sulfurique pour en extraire les bases pyridiques; on l'envoie ensuite aux réservoirs à benzol brut et on le distille jusqu'à 180°. Le distillat contient la totalité du benzène, du toluène, des xylènes qu'on sépare par de nouvelles rectifications; le résidu est formé de naphthaline imprégnée d'huile de créosote : on le coule dans des plats où il se solidifie, puis la naphthaline est essorée et purifiée.

Les huiles légères contiennent 15,6 % d'acides du goudron (phénol, crésols, etc.), 30 % de naphthaline, mais ni benzène, ni toluène. On les lave à la soude, à l'acide sulfurique, puis elles sont envoyées aux cristallisoirs à naphthaline.

Il s'agit ensuite de séparer les produits intéressants à l'état de pureté : le distillat du benzol brut obtenu jusqu'à 180° est lavé avec de l'acide sulfurique concentré; le goudron acide qui se sépare, est décanté, puis évacué; on lave ensuite à l'eau puis à la soude : on élimine ainsi les principales impuretés et, en particulier, le thiophène. On fait une première rectification : il passe tout d'abord jusqu'à 81° des produits sulfurés contenant du sulfure de carbone; on recueille ensuite jusqu'à 100° le benzol; puis, de 100 à 135°, le toluol; ensuite, le xylol qui passe de 135 à 170°, et il reste un résidu goudronneux. On rectifie de nouveau ces fractions pour en extraire le benzène, le toluène et les xylènes.

Le phénol et les crésols sont extraits des huiles légères, maintenues chaudes, par une addition progressive de soude

qui sépare d'abord le phénol, puis les crésols, à l'état de phénate et de crésylates dissous dans l'eau de la lessive de soude; ces sels sont décomposés par un courant de gaz carbonique. Les solutions de phénol et de crésols sont ensuite distillées de façon à les débarrasser de leur eau.

Quant à la naphthaline, on la distille à 230°; on recueille le distillat qu'on passe à la presse pour achever de le débarrasser de l'huile qu'il contient encore; on le lave ensuite avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec de la soude, et on fait une nouvelle distillation.

Débenzolage du gaz d'éclairage. — Le débenzolage du gaz d'éclairage ou du gaz de cokerie s'opère en le lavant avec de l'huile de goudron (huile claire, distillant entre 180° et 240°), dans laquelle le benzol est très soluble.

Ce lavage s'opère, soit dans des cylindres (laveurs Zschocke), où des palettes qui tournent répandent l'huile en gouttelettes à travers le gaz, soit à travers des colonnes à plateaux, lorsque, comme dans les cokeries, le gaz a une pression suffisante. La température de l'huile est de 20° à 25°; elle se charge de 1 à 2 % de benzol et on emploie de 1 gr. à 1 gr. 5 d'huile par mètre cube de gaz à laver.

L'huile sortant des laveurs est conduite dans les appareils de désessencement où on la débarrasse des produits dissous. Dans les installations allemandes, elle est réchauffée au préalable à 78° ou 80°, dans des échangeurs de température, par l'huile débenzolée sortant chaude des appareils, puis, à 125°, dans un réchauffeur à vapeur, et elle arrive au sommet d'une colonne à plateaux où l'eau et le benzol absorbés sont vaporisés; elle descend jusqu'à la chaudière de la colonne qui est chauffée par des serpentins ou par une injection de vapeur; elle pénètre ensuite dans un réfrigérant où sa température est ramenée à 20 ou 25°, et on la renvoie aux laveurs. Le benzol brut obtenu est rectifié ensuite dans de nouvelles colonnes, lavé à l'acide sulfurique, à la soude et rectifié de nouveau jusqu'à l'obtention de la benzine et du toluène.

L'huile doit être renouvelée progressivement de telle façon que son remplacement intégral s'effectue tous les deux mois au moins. L'huile usagée est régénérée par distillation.

DISTILLATION DES PÉTROLES

Composition des pétroles. — Certains pétroles contiennent, en même temps que des carbures de la série grasse, des carbures de la série aromatique; c'est ainsi qu'on a signalé, dès 1907, la présence de benzène-toluène, xylène, etc..., dans les pétroles de Bornéo. La fraction de ces pétroles qui distille avant 180° a la composition moyenne suivante :

benzène, 3 à 4 %;

toluène, 13 à 14 %;

xylènes, 11 à 12 %;

homologues supérieurs, 10 %;

carbures de la série grasse, 60 à 63 %.

Par distillation, on sépare ces pétroles en plusieurs fractions, de telle façon que certaines de ces fractions contiennent, avec des carbures de la série grasse, la majeure partie du benzène par exemple, sans toluène, ou la majeure partie du toluène, sans benzène ni xylène.

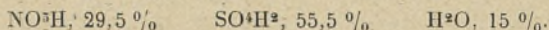
Séparation de l'aromatique des essences. — Il s'agit ensuite de séparer l'aromatique des essences auxquelles il est mélangé : on y parvient en le soumettant à un traitement chimique qui change complètement son point d'ébullition, mais laisse l'essence inaltérée.

Procédé par nitration. — Quand le produit est destiné à la fabrication des explosifs, le procédé le plus naturel consiste à effectuer une nitration transformant l'aromatique en dérivé mononitré; le bain nécessaire est alors assez dilué pour laisser l'essence intacte.

L'opération s'effectue dans des nitreurs de 3 mètres cubes,

en fonte doublée de plomb, avec agitateurs à cône tournant à 320 tours.

Pour la nitration du toluène-essence, on emploie un sulfonitrique contenant :



On introduit dans l'appareil 1640 kilogrammes de toluène-essence, puis on coule 2220 kilogrammes de sulfonitrique, en maintenant la température à 35° au début, puis à 40°; après coulage, on maintient encore 1/2 heure à 40°, puis on arrête l'agitateur et on vide le nitreur.

Les liquides évacués des nitreurs sont envoyés dans des bacs de décantation où les carbures se séparent des acides résiduaux. Les acides sont évacués après 4 à 5 heures de repos dans des cuves où il se sépare encore un peu de carbure qu'on recueille de temps en temps, puis, sans dénitration, car ils contiennent moins de 1 % de NO^3H , aux appareils de concentration qui régénèrent de l'acide sulfurique à 60° ou à 66° Baumé, employé à la fabrication de l'acide nitrique.

Quant aux carbures, ils sont envoyés dans des laveurs en tôle plombée, cylindroconiques, munis d'agitateurs où on les brasse à deux reprises avec une solution de carbonate de soude, la 2^e solution resserrant en premier lieu dans l'opération suivante. On achève ainsi de neutraliser les carbures et d'en extraire les phénols résultant d'une légère oxydation accompagnant la nitration.

On élimine enfin l'essence du carbure nitré par une distillation simple dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'essence et laisse le carbure nitré.

Le même procédé permet de séparer des essences les homologues supérieurs, cumènes et métaxylènes.

Procédé par sulfonation. — On peut aussi réaliser cette séparation en sulfonant les produits aromatiques, au lieu de les nitrer. Cette opération est surtout intéressante avec les xylènes, car elle permet d'isoler le métaxylène de l'ortho et du paraxylène : nous avons

déjà exposé, au chapitre II, les principes sur lesquels repose cette séparation :

La sulfonation de l'ortho et du métaxylène s'effectue sans difficulté en traitant à 55°, dans des malaxeurs en fonte, des poids égaux de xylène-essence et d'acide sulfurique à 92 % de monohydrate; l'ortho et le méta sulfonés, dissous dans l'acide sulfurique résiduaire, se séparent de l'essence qui contient le para non attaqué. On ajoute au mélange sulfoné une quantité d'eau telle que l'acide libre titre 62 % de monohydrate; on introduit le tout dans un récipient inattaquable à l'acide sulfurique dilué, et on le chauffe à la vapeur à 130°. La désulfonation du métaxylène commence, libérant de nouvelles quantités d'acide sulfurique; on introduit la quantité d'eau nécessaire pour maintenir constamment à 62 % la teneur de l'acide libre en monohydrate.

Quand la désulfonation du métaxylène est terminée, on envoie les produits dans un décanteur où on sépare le métaxylène régénéré des acides contenant l'ortho sulfoné.

La sulfonation permet également de séparer le benzène du benzène-essence, et le dérivé sulfoné qui se sépare de l'essence par décantation peut être employé à la fabrication du phénol.

PYROGÉNATION DES PÉTROLES (CRACKING)

Effet de la chaleur sur les pétroles. — Si certains pétroles, comme ceux de Bornéo, contiennent de notables quantités de carbures de la série du benzène, la plupart des pétroles n'en renferment que des quantités insignifiantes : moins de 0,4 % pour les pétroles de Russie et de Roumanie, pas du tout pour les pétroles d'Amérique. On peut cependant obtenir des quantités importantes de ces carbures en soumettant ces pétroles, dans des conditions appropriées, à une surchauffe qui produit une transformation chimique.

On a constaté en effet fortuitement, qu'en soumettant à une surchauffe locale des huiles lourdes de pétrole constituées par des termes supérieurs de la série du méthane, on produisait partiellement une rupture des molécules avec production de charbon, de méthane et de termes moins élevés dans la série. On peut ainsi, à partir de ces huiles lourdes, obtenir des huiles à point d'ébullition moins élevé et d'une plus grande valeur marchande; mais cette rupture, ce *cracking*, peut également s'accompagner d'une soudure des molécules simples formées, conduisant ainsi à des carbures de la série aromatique.

Cette réaction qui a donné naissance à une multitude de procédés industriels, a été étudiée systématiquement par le Bureau des Mines des États-Unis, en vue de la production de gazoline pour moteurs à essence, à partir d'huiles lourdes, et de la production de benzène et toluène, à partir de gazoline. Les meilleurs rendements en aromatiques à faibles points d'ébullition sont obtenus en chauffant brusquement la gazoline entre 625° et 700°, et à une pression supérieure à 8 kg.

Production du phénol. — De tous les modes de production des corps aromatiques que nous venons d'exposer, seule la distillation des goudrons donne des phénols, et encore en quantités minimes. Pourtant le phénol proprement dit sert à la fabrication de l'un des explosifs les meilleurs et les plus employés : le trinitrophénol ou acide picrique. On a donc été obligé, pour satisfaire aux demandes, de recourir à des procédés synthétiques de fabrication, à partir de la benzine qui est une matière première beaucoup plus abondante que le phénol des goudrons.

Deux procédés sont employés : dans le premier, on transforme la benzine en phénol qu'on nitre ensuite; dans le second, on transforme la benzine en chlor-

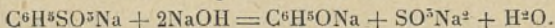
benzène, puis en dinitrochlorbenzène qui, saponifié par la soude, donne le dinitrophénol; ce dernier corps est employé tel quel, ou surnitré à l'état d'acide picrique.

Nous allons décrire successivement la fabrication du phénol et celle du chlorbenzène.

Fabrication synthétique du phénol. — Dans cette fabrication qu'il est bon de surveiller avec soin, on commence par sulfoner la benzine en la traitant à 120° par de l'acide sulfurique. Cette sulfonation, qui est une opération réversible, s'arrête quand l'acide employé renferme 78 % de monohydrate (acide à 60° B.). On a donc intérêt, pour sulfoner une quantité déterminée de benzine avec le minimum d'acide, à employer un acide aussi concentré que possible. On peut sulfoner avec un oléum ayant 5 % d'anhydride libre; avec une concentration plus forte, on produit des quantités importantes de diphénylsulfone.

En fait, on emploie d'ordinaire l'acide sulfurique à 100 % de monohydrate; il faut alors, pour sulfoner 1000 kg de benzine, 2260 kg d'acide; si on emploie de l'acide à 94 % de monohydrate, il faut 3300 kg d'acide.

La sulfonation se fait à 120° dans un malaxeur en fonte, avec double enveloppe pour chauffage à la vapeur; ce sulfoneur est relié à un réfrigérant en plomb, qui condense et envoie dans un séparateur l'eau et la benzine vaporisée constamment; l'eau est évacuée et la benzine renvoyée dans l'appareil. On obtient une dissolution d'acide benzène-sulfonique dans de l'acide sulfurique; on la traite, au dessous de 85°, par une dissolution de sulfate de soude, suffisante pour transformer en sel de soude tout le dérivé sulfoné, mélangée elle-même à la quantité de lait de chaux suffisante pour neutraliser tout l'acide sulfurique, y compris celui du sulfate de soude. On filtre la dissolution du sel sulfoné sur un filtre à vide, on précipite l'excès de chaux par du carbonate de soude à l'ébullition, on décante et on évapore à siccité, puis on sèche dans un séchoir à air chaud. Le benzène-sulfonate est alors transformé en phénate par fusion avec de la soude caustique fondue, suivant la réaction



On effectue l'opération à 340°, en employant un excès de soude de 25 % sur la quantité théorique. Le produit est dissous dans l'eau à 40°, de façon à avoir une densité de 1,22 à 1,1°. Le sulfite formé est à peu près insoluble dans la solution de phénate de soude à 100°; on filtre sur filtre à vide, on recueille ainsi une solution de phénate de soude.

On acidule ensuite le phénate en y ajoutant de l'acide sulfurique à 50° Baumé; le phénate décomposé libère le phénol, et on obtient, d'une part, une dissolution de phénol qu'on distille pour en extraire le phénol et, d'autre part, une solution de sulfate de soude, contenant moins de 5 % de phénol, dont la majeure partie est employée au traitement de l'acide benzène sulfonique, au début de la fabrication.

La distillation donne du phénol pur, du phénol humide qui est décanté et redistillé, et des eaux de phénol employées à la dissolution du phénate de soude; il reste dans la chaudière de distillation des goudrons qui sont évacués.

Fabrication du chlorbenzène. — Le chlorbenzène s'obtient par l'action directe du chlore sur la benzine à froid, en présence de fer jouant le rôle de catalyseur.

L'opération s'effectue dans des appareils en tôle, en fonte ou en tôle plombée, munis d'agitateurs mécaniques et de serpentins de réfrigération absorbant la chaleur dégagée par la réaction. On introduit la charge de benzine dans l'appareil qui contient déjà le catalyseur, de la tournure de fer, en général; puis on y fait passer un courant de chlore, desséché par son passage dans une tour arrosée par de l'acide sulfurique concentré. La température est maintenue entre 25 et 30°. La réaction produit de l'acide chlorhydrique gazeux qui se dégage en entraînant de la benzine; cette benzine, condensée dans un réfrigérant à reflux, retourne à l'appareil. Le départ de la réaction est facilité si on laisse dans l'appareil une petite quantité des produits chlorés obtenus dans l'opération précédente; la densité du liquide, qui est d'abord celle de la benzine, soit 0,880, monte progressivement; quand elle atteint 0,950, on détourne le courant de chlore sur un nouvel appareil; le liquide contient

alors encore à peu près 25 % de benzine inaltérée. La chloruration de 1500 litres de benzine se fait, en présence de 300 kilogrammes de tournure de fer, en 12 à 14 heures. Le catalyseur s'use petit à petit; quand le produit obtenu a une odeur de chlore, on rajoute 25 kilogrammes de tournure neuve dans le malaxeur. Si l'humidité pénètre dans l'appareil, le catalyseur ne fonctionne plus; on le régénère en le lavant à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau pure; ensuite, on le sèche.

L'opération peut également s'effectuer d'une façon continue en faisant circuler la benzine dans plusieurs malaxeurs placés à la suite les uns des autres, le chlore y circulant en sens inverse.

La tournure de fer peut être remplacée par de l'oxyde de fer, résidu du grillage des pyrites, par exemple.

Les gaz sortant du réfrigérant à reflux placé sur le malaxeur, passent dans une série de bonbonnes où se dépose un enduit de chlorbenzène; ce dépôt est favorisé parfois par un refroidissement préalable des gaz dans un serpentin refroidi par de la saumure. L'acide chlorhydrique est absorbé ensuite, à peu près intégralement, dans des tours méthodiquement arrosées par une circulation d'eau.

Le chlorbenzène contient environ 25 % de benzine inattaquée, de 3 à 5 % de dérivés polychlorés, et des traces d'acide chlorhydrique; on le neutralise, soit en agitant avec de la chaux, soit en le faisant passer sur du carbonate de soude sec. Il est ensuite rectifié dans un épurateur à plateaux où il est débarrassé de sa benzine, puis dans un rectificateur qui sépare le monochlorbenzène des dérivés polychlorés. Ceux-ci qui, en sortant du rectificateur, contiennent encore 50 % de monochlorbenzène, sont de nouveau rectifiés dans le vide, à une pression de 8 à 10 centimètres de mercure, et ne contiennent plus, finalement, que 3 à 4 % de monochloré.

Les dérivés polychlorés abandonnent par refroidissement du paradichlorbenzène presque pur qui, par des mélanges sulfonitriques concentrés, peut être successivement mono et dinitré.

Aniline et Diphénylamine. — La fabrication de l'aniline s'effectue par réduction de la nitrobenzine, sous l'action de l'hydrogène dégagé dans l'attaque de la fonte par l'acide chlorhydrique.

On introduit dans un malaxeur en fonte de 3000 litres, 500 litres d'eau, 1000 kilogrammes de nitrobenzine, 200 kg. de tournure de fonte, et 50 kg. d'acide chlorhydrique à 22° B. Par un barbotage de vapeur, on élève la température à 80°, puis elle monte d'elle-même à 100°. Un réfrigérant relié à l'appareil, condensant l'eau et les vapeurs de nitrobenzine et d'aniline dégagées, absorbe ainsi la chaleur produite par la réaction. On introduit alors de 900 à 1000 kg. de tournure de fonte, par portions de 25 kg., et 40 kg. d'acide chlorhydrique, par portions de 10 kg. On continue à faire tourner l'appareil jusqu'à ce qu'une prise d'essai soit entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. On ajoute alors 45 kg. de chaux éteinte, afin de décomposer le chlorhydrate d'aniline formé et de libérer l'aniline; on laisse reposer 1 heure 1/2; la majeure partie de l'aniline venant à la surface, est soutirée dans un décanteur; le reste est entraîné par de la vapeur d'eau.

L'opération totale dure une vingtaine d'heures. L'aniline décantée et refroidie est filtrée au filtre presse et distillée dans le vide. 1000 kg. de nitrobenzine donnent ainsi 690 kg. d'aniline.

Quant à la diphénylamine, elle s'obtient en condensant, à 280°, l'aniline avec le chlorhydrate d'aniline, à une pression de 6 à 8 kg.

On prépare tout d'abord un mélange de 234 kg. d'aniline et de 215 kg. de chlorhydrate, en chargeant dans un appareil à distiller dans le vide, en fonte émaillée, 425 kg. d'aniline et 200 kg. d'acide chlorhydrique du commerce, à 30 %; on chauffe d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide quand la température atteint 110°; l'eau de l'acide distillé entraîne un peu d'aniline, si bien qu'à la fin du séchage, le mélange a la composition voulue; on l'envoie

encore liquide dans les autoclaves chauffés à feu nu. La température y est portée à 280° en 3 ou 4 heures; on la maintient 12 heures, puis on éteint les feux.

Quand la température est tombée à $160-180^{\circ}$, on vide le contenu de l'autoclave dans une cuve de bois contenant 1000 litres d'eau salée et 75 kg. d'HCl. Le mélange est violemment agité par un barbotage de vapeur et un agitateur mécanique; l'aniline en excès se combine à l'acide. La cuve, fermée par un couvercle, est munie d'un réfrigérant qui condense les vapeurs d'aniline et les renvoie à la cuve. Après un repos d'une heure, le chlorhydrate d'aniline reste dissous dans l'eau salée, et la diphénylamine fondue vient à la surface; on la recueille et on la lave à plusieurs reprises, avec de l'eau acidulée par des quantités de plus en plus faibles d'acide chlorhydrique; on termine par un lavage faiblement alcalin. Le produit, toujours à l'état fondu, est séché dans une cuve en fonte, émaillée, puis distillé; on recueille 5 % d'eau, 10 % de produits de tête, contenant surtout de l'aniline, et 5 % de goudrons qui, rassemblés et redistillés, donnent environ 20 % de leur poids d'aniline réintroduite en fabrication.

Le chlorhydrate d'aniline formé dans l'opération est décomposé par du carbonate de soude et de la soude; l'aniline qui se sépare de la solution est recueillie et distillée.

La diphénylamine est employée comme stabilisant des poudres à base de nitrocellulose; elle sert également à la fabrication d'un explosif: l'hexanitrodiphénylamine.



CHAPITRE V

L'APPAREILLAGE DANS LA FABRICATION DES EXPLOSIFS

Le métal employé dans les appareils. — Les corps doués de propriétés explosives se préparent tous par l'action d'un mélange sulfonitrique sur un composé organique. Le corps organique, même quand on a affaire à un phénol ou un crésol, n'est pas susceptible d'attaquer lui-même ou par ses combinaisons nitrées, l'appareillage dans lequel il est mis en œuvre, car tous les sels qu'il pourrait former seraient immédiatement détruits par l'acide sulfurique existant dans le bain nitrant; pour constituer les appareils de nitration, il s'agit donc d'employer des matériaux tels qu'ils ne soient pratiquement pas attaqués par le bain de nitration.

Le métal le plus commode et le moins cher qu'on cherche à employer, toutes les fois que la chose est possible, c'est le fer, soit sous forme de tôles, soit sous forme de pièces de fonte.

Pratiquement, le fer n'est pas attaqué par l'acide sulfurique froid tant que cet acide ne contient pas plus de 30 à 35 % d'eau; l'acide sulfurique à 53° Baumé qui correspond à cette concentration, peut encore être transporté dans des canalisations ou dans des citernes en fer, placées sur véhicules. De même, tous les mélanges sulfonitriques concentrés, employés dans la fabrication des dérivés trinitrés à l'exception du trinitrophénol et du trinitrocrésol, peuvent être mis en œuvre dans des récipients en fer, bien que la tempé-

rature de nitration dépasse, la plupart du temps 100°. La fonte est, en général, moins attaquée encore que la tôle.

Signalons que le fer et la fonte résistent également au chlore sec.

L'acide sulfurique et les mélanges sulfonitriques étendus, par exemple les mélanges sulfonitriques pour la mononitration des carbures, qui ne contiennent pas plus de 50 à 60 % de monohydrate sulfurique, attaquent trop rapidement le fer pour qu'on puisse utiliser ce métal; on recourt alors au plomb.

Pour l'acide nitrique seul, la fonte ne peut être employée qu'avec l'acide très concentré, marquant 48° Baumé; le plomb ne résiste pas: on peut alors, quand il s'agit d'un acide froid, employer l'aluminium pur (titrant 99,5 % de métal). En réalité, ce métal est extrêmement attaquant par tous les acides; mais il se recouvre immédiatement d'une pellicule adhérente et compacte d'alumine qui le protège, toutes les fois que cette pellicule n'est pas soluble dans l'acide employé; l'aluminium résiste convenablement aux acides nitriques étendus et concentrés, le maximum d'attaque ayant lieu pour l'acide intermédiaire, titrant 42° Baumé. A chaud, l'attaque augmente rapidement pour toutes les concentrations, et ce métal ne peut plus être employé.

Pour la nitration du phénol et du crésol, les bains de nitration étant étendus, le métal convenable serait le plomb; mais il y a un tel danger à le mettre en présence des dérivés trinitrés qui vont se former, qu'on doit renoncer complètement à son emploi: on a vu, en effet, des incendies, amenant la combustion et la fusion de masses d'acide picrique, se terminer par de violentes explosions lorsque, à la suite de la destruction de tuyauteries ou de charpentes de bâtiments, du plomb entraînait en contact avec l'explosif.

Pour ces nitrations, on renonce alors en général à l'emploi d'appareils métalliques et on recourt au grès.

On a toutefois mis, depuis quelques années, sur le marché, des alliages dont la composition a été étudiée pour leur donner une grande résistance aux acides et, en particulier, aux acides sulfurique et nitrique : une classe très importante de ces composés (élianite, tantiron, etc.) est constituée par des ferrosiliciums, alliages de fer et de silicium, ayant l'aspect de la fonte ; sans être aussi fragiles que le grès, ni aussi sensibles aux variations de températures, ils sont plus cassants que la fonte et se travaillent difficilement ; leur emploi commence néanmoins à se répandre.

Un autre alliage appelé métal Borchers, du nom de son inventeur qui est l'un des protagonistes de l'électrométallurgie en Allemagne, est encore moins sensible à l'action des acides que les métaux précédents et se travaille plus facilement ; c'est un alliage de chrome et de nickel à 30 % de chrome environ, avec de petites quantités d'argent, de molybdène et d'aluminium. L'ensemble de ces métaux, dont quelques-uns coûtent fort cher, donne à l'alliage Borchers un prix élevé. On serait, paraît-il, arrivé en Allemagne à le laminier et à en constituer des feuilles minces qui, par suite de leur faible poids, permettent de constituer des récipients industriels d'un prix abordable.

Cet alliage est effectivement doué d'une grande résistance à la plupart des acides, et il a été possible de l'employer à la confection de terrines de nitration pour la fabrication de l'acide picrique au nitrate de soude, malgré l'acide chlorhydrique dégagé par les chlorures contenus dans le nitrate.

Appareils non métalliques. — Quand on est obligé de renoncer aux métaux, on peut recourir encore au

verre, au grès, au quartz fondu, au volvic et aux briques vitrifiées.

Le verre est très fragile ; il n'est guère employé que lorsque sa transparence est utile : il sert à constituer des tuyaux de faible diamètre et de faible longueur, des regards permettant de voir le débit et la couleur d'un liquide, et des bonbonnes ou touries pour le stockage et le transport des acides.

Ces bonbonnes, entourées de paille ou de foin sec, sont placées à l'intérieur de paniers en osier ou de paniers en feuillard de fer. Quand ces bonbonnes servent aux manipulations d'acide nitrique concentré, elles constituent, par les temps chauds et secs, un grave danger d'incendie, car lorsque l'une d'elles se brise, l'acide se répandant sur la paille y met le feu. Ces touries doivent être conservées dans des bassins pleins d'eau de telle façon que si l'une s'enflamme, l'incendie ne puisse se propager.

On a proposé, dans ces dernières années, des bonbonnes en verre, garnies sur un ou deux centimètres d'épaisseur d'un revêtement en liège ou en amiante, le tout enfermé dans une enveloppe en tôle mince, épousant la forme du récipient jusqu'au goulot ; ces bonbonnes sont moins fragiles que le type ordinaire et moins dangereuses pour l'acide nitrique concentré. Toutefois, le transport de cet acide en bonbonnes, qui entraîne des frais et des risques considérables, doit toujours être évité ; toutes les fois qu'on peut le faire, on doit le fabriquer dans l'usine même qui l'emploie et le distribuer par canalisation dans les ateliers.

Le grès est moins fragile que le verre, mais il ne peut pas, lui non plus, supporter de brusques variations de températures. On en constitue des touries, des tuyaux, en particulier des serpentins pour le refroidissement des acides ou la condensation de leur vapeur,

et des récipients qui ne peuvent guère, dans la pratique courante, dépasser un volume de 1 000 litres.

La constitution des joints est un problème important dans l'établissement des canalisations d'acide en grès. Ces canalisations peuvent être constituées par des tuyaux coniques, s'emboîtant les uns dans les autres. Le jeu entre les tuyaux emboîtés est rempli par un mastic résistant aux acides, constitué avec du silicate de soude liquide et une matière inerte (poudre d'amiante, sulfate de baryte, grès pilé, poudre de lave de volvic, talc, ou un mélange de ces corps). Cette disposition est acceptable surtout lorsque le tuyauterie a une pente telle que l'acide qui y passe n'ait pas tendance à refluer par le joint.

En général, les canalisations de grès sont constituées avec des tuyaux à brides plates ou coniques; les premières, calquées sur les brides des tuyaux métalliques, sont plus fragiles; elles sont doublées par une bride métallique, formée de trois fers plats, aux extrémités desquels s'engagent les boulons de serrage du joint. Entre les brides en grès, munies de légères rainures circulaire, on insère une feuille de caoutchouc, ou une rondelle de carton d'amiante trempée dans du silicate. Le joint des brides coniques se traite de la même façon: elle sont doublées par une armature en fonte portant les boulons de serrage. Parfois, pour remédier à la fragilité du grès, on enveloppe les tuyaux de grès d'une armature en fonte, en deux pièces, que l'on serre sur le tuyau avec des boulons, après interposition entre le grès et la fonte d'une couche de mastic; les faces des brides en grès sont meulées ensuite jusqu'à ce qu'elles affleurent aux parements des brides en fonte qui terminent les armatures.

Nous avons dit que le grès résistait mal aux variations de température; on y supplée depuis quelques années

par le quartz fondu, fabriqué tout d'abord en Allemagne, puis en Angleterre, et dont il existe une fabrique en France, à Largentière-la-Bessée. La silice est en effet douée de la propriété d'avoir une dilatation pratiquement nulle pour des élévations de température considérables; il en résulte que les pièces en silice peuvent subir de fortes variations de température, même très brusques, sans qu'il se développe, comme dans le verre, des efforts moléculaires amenant la rupture des pièces. Les objets en quartz fondu s'obtiennent en agglomérant au four électrique du sable silicieux par ramollissement des grains : on forme ainsi une sorte d'outre qu'on introduit, quand ses parois sont encore pâteuses, à l'intérieur d'un moule en fonte : on jette dans la poche une pincée d'un corps susceptible de dégager un grand volume de gaz à la température à laquelle se trouve cette poche, et on ferme l'orifice avec une pince; les gaz dégagés appliquent les parois de la poche sur le moule. Les pièces sont ensuite découpées et achevées avec des meules en corindon. On est parvenu à reproduire avec le quartz fondu toutes les pièces qui se font en grès : tuyauteries serpents, récipients de toutes formes.

Avant le quartz fondu, la lave de Volvic en Auvergne, a permis de constituer des pièces résistant à la chaleur; toutefois la lave doit être employée sous une épaisseur de plusieurs centimètres; elle conduit difficilement la chaleur et ne peut être utilisée pour le chauffage des acides. La lave se taille comme la pierre dure. Elle est parfois assez poreuse et laisse suinter l'acide à chaud.

Les briques vitrifiées sont des briques inattaquables aux acides et qui, cuites à une température qui en a vitrifié les surfaces, ne sont pas poreuses.

Avec la lave de Volvic, ou avec les briques vitrifiées,

on peut constituer une maçonnerie spéciale, permettant de construire des appareils de grande dimension; les joints aussi minces que possible sont constitués avec un mastic de silicate de soude liquide et de matières inertes, soigneusement malaxés. Nous donnerons à titre d'exemple la formule suivante : silicate de soude $1/3$; amianté en poudre fine $1/3$; sulfate de baryte $1/6$; grès en poudre fine $1/6$.

Ces ciments durcissent rapidement à la surface des joints; le silicate, sous l'influence des acides, se décompose en mettant de la silice en liberté; mais, sous la couche superficielle durcie, le mastic reste mou, même après plusieurs mois. Ces maçonneries doivent être soigneusement garanties de la pluie, car l'eau, en dissolvant le silicate, dénuderait les joints.

Appareillage pour le déplacement des acides. —

Le *déplacement* des acides est réalisé, soit avec des *pompes*, soit au moyen de l'*air comprimé*.

Les *pompes* sont, en général, des pompes centrifuges soit en plomb, soit en fonte, dans lesquelles le rotor est fixé en bout de l'arbre qui le commande, afin qu'il n'y ait qu'un seul presse-étoupe. C'est, en effet, le presse-étoupe qui est le point faible de ces appareils.

On réalise également des pompes en grès qui ont l'inconvénient d'être très fragiles; en général, l'aluminium, tant dans les pompes que dans les ventilateurs, résiste mal : les actions mécaniques auxquelles ses surfaces sont soumises par le frottement du fluide qu'elles entraînent, empêchent la formation d'une couche cohérente d'alumine protectrice, et le métal s'attaque rapidement. Aussi lorsque, ni le plomb, ni la fonte ne peuvent être employés pour le déplacement des acides, convient-il de recourir à l'air comprimé, malgré la dépense beaucoup plus considérable de force motrice qu'entraîne son emploi.

L'air comprimé peut être utilisé dans deux types d'appareils : les *émulseurs* et les *monte-jus*.

Les *émulseurs* servent à remonter verticalement de l'acide. Leur principe est le suivant : l'acide s'écoule du récipient de départ dans un tuyau qui descend d'une certaine quantité, se recourbe et remonte jusqu'au récipient supérieur. La partie inférieure de la branche montante porte une tubulure par laquelle on injecte de l'air comprimé dans cette branche montante. On a donc une branche descendante pleine d'acide, et une branche montante plus longue, pleine d'un chapelet de bulles d'air et d'acide. On conçoit qu'en raison de la densité très faible de l'air, le poids du contenu de la colonne montante puisse être plus faible que le poids du contenu de la colonne descendante qui chasse continuellement le mélange d'air et d'acide dans le récipient supérieur. Ces appareils, qui exigent que la colonne descendante ait une longueur au moins égale à la hauteur dont on veut remonter le liquide, ne s'emploient guère que pour remonter les acides d'une faible hauteur.

Le *monte-jus* est un appareil plus complet. Son fonctionnement s'opère en trois phases : Dans la première phase, l'acide est admis dans un récipient capable de résister à la pression d'air; en même temps, l'air qui remplit ce récipient est évacué dans l'atmosphère. Dans la deuxième phase, le récipient étant rempli, la tuyauterie qui amène l'acide et celle qui évacue l'air sont fermées, et on ouvre une tuyauterie admettant l'air comprimé; cet air refoule l'acide dans la colonne montante, qui plonge jusqu'au fond du monte-jus et emmène l'acide à destination; dans la troisième phase, le récipient étant vidé d'acide, l'admission d'air comprimé étant fermée, l'air qui remplit le récipient se détend jusqu'à la pression atmosphérique, soit dans la colonne montante à la suite du liquide, soit par l'orifice qui sert à

l'évacuation de l'air pendant le remplissage du monte-jus ; l'opération peut ensuite recommencer.

Depuis une vingtaine d'années, on a présenté un grand nombre de types de monte-jus dans lesquels ces diverses phases sont réalisées automatiquement, dès que l'appareil reçoit de l'acide et de l'air comprimé.

Ces appareils sont basés sur les principes généraux suivants : le tuyau amenant l'acide porte un clapet qui, lorsque la pression s'établit dans l'appareil, est appliqué par l'acide sur son siège et empêche tout refoulement dans le tuyau de remplissage. Le monte-jus porte deux orifices, l'un servant à l'évacuation de l'air pendant le remplissage, l'autre à l'arrivée de l'air comprimé ; un flotteur laisse le premier orifice ouvert et le second fermé pendant le remplissage. Quand le monte-jus est plein, le flotteur se déplace, ferme l'évacuation dans l'atmosphère et ouvre l'admission d'air comprimé.

Quant au mouvement inverse, il peut être réalisé de deux façons : dans les modèles les plus rudimentaires, le flotteur est maintenu dans sa nouvelle position par la pression d'air, malgré la baisse continue du niveau de l'acide, jusqu'à ce que la colonne montante soit complètement vidée d'acide. Cette tuyauterie, de section relativement considérable, offre un large passage à l'air comprimé qui n'est admis dans l'appareil que par une tuyauterie beaucoup plus étroite ; cet air se détend en secouant violemment la colonne montante ; sa pression baisse et le flotteur reprend sa position initiale. Ce dispositif entraîne naturellement de grandes pertes d'air comprimé.

Dans les appareils plus perfectionnés, l'admission d'air comprimé est arrêtée, et cet air est évacué avant que le récipient ne soit complètement vidé. On ne consomme ainsi, à chaque pulsation, qu'une quantité d'air à peu près égale au volume d'acide expulsé ; cet air est

d'ailleurs rejeté dans l'atmosphère alors qu'il a encore sensiblement sa pression initiale.

Ces appareils ont un rendement mécanique très faible. La compression préalable de l'air dégage de la chaleur qu'on s'empresse d'absorber par une circulation d'eau, afin d'éviter la détérioration des compresseurs; on perd donc le travail correspondant à cette quantité de chaleur. De plus, dans les monte-jus, l'air fonctionne comme un ressort interposé entre le piston du compresseur et l'acide; on comprime d'abord ce ressort qui ne déplace à son tour le liquide que lorsque sa compression a atteint une valeur suffisante; puis, quand le déplacement du liquide est terminé, on rejette le ressort encore tendu sans récupérer le travail de compression préalable.

Le déplacement de gaz acides, dont une application importante est la ventilation des appareils dégageant des fumées nocives, s'effectue la plupart du temps au moyen de ventilateurs. Les fumées à enlever étant toujours plus ou moins chargées d'humidité, le fer et la fonte ne sont pas employés, en général, et les ventilateurs sont, suivant les cas, en plomb ou en grès. Signalons que les ventilateurs en grès, sujets à des ruptures dangereuses, doivent être enveloppés d'une cuirasse arrêtant les projections.

On peut user également du tirage induit: en envoyant dans le collecteur des fumées, par un ajutage de forme appropriée, de l'air provenant soit d'un réservoir d'air comprimé, soit d'un ventilateur ordinaire, on provoque, en avant de l'ajutage, une dépression qui aspire les fumées acides. Cette installation, plus coûteuse comme frais de premier établissement que la ventilation directe, exige moins d'entretien et est d'un fonctionnement très sûr; elle est particulièrement indiquée pour assurer la ventilation de groupes comprenant de nombreux appareils producteurs de fumées.

Lorsque la nitration comporte l'emploi de mélanges sulfonitriques, ces mélanges doivent être préparés en introduisant les composants dans des appareils où ils sont brassés, soit par des agitateurs mécaniques, soit par une insufflation d'air comprimé. L'emploi de l'air comprimé, qui n'exige pas une installation mécanique à l'emplacement où est confectionné le mélange, à l'inconvénient d'introduire de l'eau dans les acides et de provoquer un départ d'acide nitrique : ce n'est donc qu'une solution de fortune à rejeter dans une installation définitive ; le mélange effectué doit être stocké dans des récipients par quantités correspondant à plusieurs heures de marche, pour que chaque bain puisse être vérifié par l'analyse avant son emploi.

Appareillage pour la nitration. — La fabrication proprement dite de l'explosif débute par la nitration ; nous décrirons, en exposant la fabrication de l'acide picrique et du trinitrocrésol, l'appareillage employé pour ces nitrations effectuées en présence d'acides faibles. Nous décrirons de même, en exposant la fabrication de la nitroglycérine et du coton poudre, l'appareillage employé pour la nitration de ces matières douées de propriétés spéciales.

Toutes les autres nitrations s'effectuent dans des appareils en fonte, d'une capacité de 1 à 5 mètres cubes. Les diverses phases de l'opération doivent s'effectuer à des températures bien déterminées ; l'appareil comporte donc un thermomètre, plongeant dans le bain de nitration et protégé par une gaine en fonte contre les chocs du liquide. On doit vérifier fréquemment et avec soin le bon fonctionnement de ces thermomètres ; il peut arriver, en effet, soit que la colonne de mercure se divise, soit que la partie inférieure du thermomètre se brise ; les températures lues ne correspondent plus à la réalité, et on risque de laisser une opération s'emballer

et provoquer un incendie ou une explosion. Le réglage de la température s'effectue, soit en chauffant l'appareil avec de la vapeur, soit en refroidissant avec de l'eau. A cet effet, les appareils sont munis d'une enveloppe, également en fonte, et dans laquelle est admise, en général, la vapeur de chauffage.

Il est bon de calorifuger cette enveloppe, car le calcul montre que les pertes de chaleur par sa surface sont loin d'être négligeables. Le refroidissement, qu'on doit pouvoir rendre très énergique, s'effectue souvent avec un serpentin en plomb ou en acier, dont les spires sont soutenues à une certaine distance de la paroi de la cuve par des montants verticaux, munis d'échancrures.

Ces serpentins sont une cause perpétuelle d'ennui : ils s'usent rapidement dans la plupart des nitrations et leur changement, qui exige le démontage complet de l'appareil, est une opération assez pénible ; on peut les supprimer avantageusement en ménageant, dans le couvercle de l'appareil, des orifices par lesquels on introduit dans la cuve des tubes de fonte, fermés à leur extrémité inférieure et boulonnés sur le couvercle ; ces tubes, qui plongent dans le bain de nitration, reçoivent l'eau de réfrigération ; leur remplacement est facile.

Le corps à nitrer est en général peu soluble dans le bain de nitration ; si la nitration en est à la première ou à la deuxième phase, il ne faut pas que, par suite d'une mauvaise répartition de l'acide nitrique, une partie du corps se surnitre, l'autre restant inaltérée. Enfin, le maintien d'une température déterminée est impossible si toute la masse en réaction n'est pas homogène.

Ces diverses considérations montrent qu'il est indispensable de brasser énergiquement le contenu de l'appareil pendant la nitration. Seul, le brassage mécanique doit être employé, car le brassage à l'air comprimé est

plus coûteux et beaucoup moins sûr : les tubes de soufflage peuvent se briser ou se boucher sans qu'on s'en aperçoive et c'est une source certaine d'accidents.

Les agitateurs employés pour réaliser ce brassage sont de types variés : hélices, palettes perpendiculaires à l'arbre, agitateur creux en tronc de cône.

Les deux premiers types peuvent tourner, suivant leurs dimensions, à une vitesse de 50 à 100 tours à la minute; le dernier ne donne une agitation efficace qu'en tournant à une vitesse de 200 à 300 tours. Entraînant le liquide par frottement, il le déplace sous l'action de la force centrifuge et fonctionne comme une véritable pompe, aspirant le liquide à l'intérieur du cône et le refoulant vers les parois; il assure ainsi, avec une faible dépense de force, une agitation intime qui, parfois, est tellement forte que la séparation ultérieure du corps nitré liquide et des acides résiduaux en est gênée.

L'agitateur à palettes, s'il est convenablement disposé, peut être employé dans tous les cas.

L'appareil de nitration (fig 5) est naturellement muni de tubulures pour l'introduction du corps nitré, pour l'introduction du mélange sulfonitrique et pour l'évacuation des produits de l'opération. Il porte également une tubulure munie d'une cheminée pour l'évacuation, soit à l'air libre, soit dans un carneau ventilé, des vapeurs acides qui se forment pendant la nitration.

Le produit de la nitration est sorti des appareils de nitration, en général, à l'état liquide et mélangé aux acides de la nitration. La séparation s'effectue dans des décanteurs : le corps nitré, plus léger que l'acide, monte à la surface. Néanmoins, il subsiste toujours une zone intermédiaire, dont l'épaisseur diminue avec le temps, et dans laquelle la séparation est incomplète; aussi, les décanteurs sont-ils munis de deux tubulures de vidange situées l'une au-dessous de l'autre, et dont

la distance est légèrement supérieure à l'épaisseur de la zone intermédiaire. Par la tubulure inférieure, on vide l'acide jusqu'à ce que le produit nitré, sensiblement pur, apparaisse à la tubulure supérieure; on arrête alors la vidange de l'acide et on procède à la vidange du corps nitré par la tubulure supérieure. La partie douteuse reste dans le décanteur.

Lavage des explosifs. — Tous les explosifs, au sortir de la nitration, demeurent imprégnés d'une quantité d'acide dont l'importance varie avec la nature de ces explosifs et leur état physique. Après avoir subi, s'il y a lieu, un égouttage, ils sont lavés à l'eau pure; si l'explosif n'est pas soluble dans l'eau, il y a intérêt à laver à l'eau chaude, car l'enlèvement de l'acide est ainsi plus rapide.

Parfois les lavages à l'eau pure sont complétés par des lavages alcalins faits avec une solution très étendue de carbonate de soude et terminés par de nouveaux lavages à l'eau pure. Lorsque les lavages sont faits sur le corps solide, il reste imprégné d'une forte quantité d'eau; on en enlève la majeure partie par un traitement mécanique, et on achève l'opération dans des séchoirs.

Élimination de l'eau. — La première élimination d'eau se fait avec des *essoreuses*, des *filtres à vide* ou des *filtres-presses*.

Essoreuses. — Les *essoreuses* sont constituées par un panier cylindrique, en tôle perforée, porté par un plateau fixé sur un arbre de rotation. L'ensemble est placé à l'intérieur d'une cuve en fonte; l'arbre est commandé par une poulie placée, soit à sa partie supérieure, au-dessus de la cuve et du panier, soit à sa partie inférieure, au-dessous de la cuve que l'arbre traverse; cette dernière disposition rend le chargement de la matière dans le panier et son enlèvement plus faciles. L'arbre et, par suite, le panier, ont la vitesse de rotation maxima

MUSEE
COMMERCIAL
LILLE

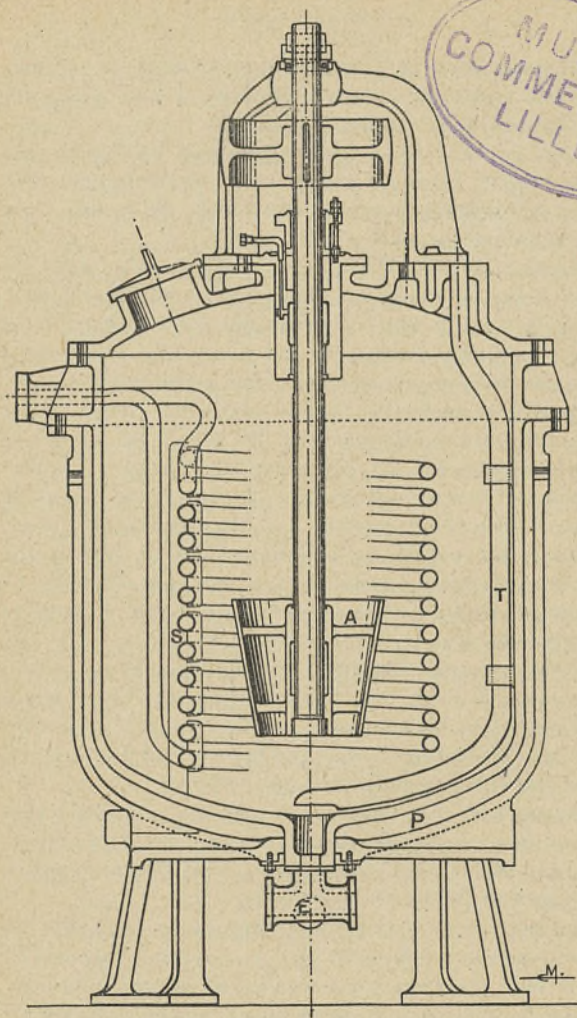


FIG. 5. — APPAREIL DE NITRATION.

compatible avec la résistance du panier à la rupture, soit une vitesse de 1000 à 1200 tours à la minute pour des paniers de un mètre de diamètre.

Sous l'action de la force centrifuge développée par cette vitesse, l'eau est projetée hors de la matière, traverse les orifices du panier et s'écoule de la cuve par une tubulure disposée dans la paroi.

On met en vente deux types d'essoreuses : dans les uns, l'arbre est maintenu vertical par des paliers solidement fixés sur le bâti ; il en résulte des réactions assez fortes qui obligent à donner d'assez grandes dimensions aux massifs en maçonnerie sur lequel est fixée l'essoreuse.

Dans le second type, l'arbre est flexible et il est muni d'équilibreur, constitués par des pièces de fonte qui, automatiquement, se disposent de façon à contrebalancer l'inégale répartition de la matière dans le panier. Avec ce dispositif, les réactions sont moins fortes et les massifs de fondations peuvent être moins importants ; mais l'appareil doit être convenablement étudié pour que les balancements de l'arbre n'amènent jamais une friction du panier sur la cuve.

Cette cuve est corrodée à la longue par la projection de l'eau à travers les orifices du panier. Cette usure doit être suivie de très près, car, en cas de rupture du panier, il est indispensable que la cuve soit assez solide pour empêcher la projection des débris.

En résumé, lesessoreuses sont des appareils très commodes ; mais, en raison des actions mécaniques intenses qui y sont développées, tous leurs éléments doivent être vérifiés fréquemment.

Les paniers desessoreuses employées à l'essorage de l'acide picrique, doivent être recouverts d'un enduit protecteur, empêchant la formation de picrates (ébonite, ou peinture à base de caoutchouc), le tout exempt de plomb. L'emploi desessoreuses permet de ramener, en

général, le taux d'humidité des produits à un chiffre compris entre 5 % et 10 %.

Filtres à vide. — Les filtres à vide réalisent industriellement les dispositions adoptées dans les laboratoires pour le filtrage des produits à la trompe : la matière délayée dans le liquide à éliminer est amenée dans une cuve munie d'un faux fond, perforé de trous, et sous lequel on fait le vide au moyen d'une pompe à vide : le liquide est aspiré par le vide, traverse le faux fond et pénètre dans un récipient collecteur. Ces appareils, dans lesquels ne s'exerce aucune action mécanique, sont d'un fonctionnement très sûr ; mais ils enlèvent le liquide moins bien que lesessoreuses, et en laissent d'ordinaire de 15 à 20 % dans la matière.

Filtres-presses. — Les filtres-presses sont constitués par une série de plateaux, entre lesquels s'engage une toile d'une seule pièce ; ces plateaux sont creux sur l'une des faces, et portent sur l'autre de simples rainures ; ou bien ils sont alternativement constitués par un simple cadre sans fond et par un plateau muni de rainures. Les plateaux étant serrés les uns contre les autres, avec la toile interposée, la matière délayée dans le liquide à éliminer est introduite, par l'action d'une pompe ou de l'air comprimé, dans les faces creuses ou dans les cadres ; le liquide, abandonnant la matière traverse la toile pénètre dans les rainures et s'évacue dans une canalisation appropriée. Le séchage peut être complété par une injection d'air comprimé.

Quand l'opération est terminée, on desserre les cadres, et la matière tombe dans une trémie qui la distribue dans des récipients. Ces appareils sont d'un maniement plus compliqué que celui des filtres à vide, mais donnent un meilleur essorage.

L'élimination d'eau est achevée dans des séchoirs.

Séchoirs. — Les explosifs sont séchés à des tempé-

ratures variables, suivant la nature des matières, mais toujours inférieures à 100°. On produit ainsi une évaporation du liquide dans l'air ambiant, évaporation d'autant plus intense que la température est plus élevée et que le renouvellement de l'air est plus rapide. Pour les produits particulièrement délicats, comme les produits à base de coton-poudre, les séchoirs sont chauffés par circulation d'eau chaude. Pour les explosifs moins sensibles à des excès accidentels de température, on emploie le chauffage à la vapeur.

Les séchoirs à vapeur se divisent en séchoirs à ventilation naturelle et en séchoirs à ventilateurs.

Séchoirs à ventilation naturelle. — Dans les types primitifs de séchoirs à ventilation naturelle, le chauffage est assuré par des tuyaux à ailettes, parcourus par le courant de vapeur et placés dans la salle de séchage. Cette salle porte des étagères en bois ou en fers cornières, sur lesquelles sont placés des cadres contenant la matière à sécher. Lorsque l'explosif est en cristaux fins, ces cadres ont un fond plein et sont, soit en tôle, soit en bois avec fond contreplaqué, c'est-à-dire constitué par deux plaquettes minces, collées avec une colle spéciale, de telle façon que les fibres des deux plaquettes soient croisées.

Avec les cadres à fond plein, la vaporisation du liquide se fait exclusivement par la surface et, à l'intérieur de la masse, il n'y a pas de renouvellement d'air. La poudre doit être placée en couche mince et, pour chaque type de séchoir et chaque nature de produit, on doit déterminer l'épaisseur optima, c'est-à-dire celle qui assure la plus grande production journalière au séchoir. Quand la matière n'est pas pulvérulente, on peut employer des cadres à fonds grillagés ou perforés qui permettent à l'air de traverser les éléments enchevêtrés et activent le séchage.

Le bâtiment lui-même est constitué par des éléments calorifuges, briques tubulaires, briques de liège ignifuges, etc. Il est plafonné et muni de tuyaux d'aération sur le toit et auprès du sol.

La présence des radiateurs dans le séchoir lui-même ne va pas sans inconvénients; la manipulation des cadres, le séchage lui-même provoquant une certaine volatilisation des matières, entraînent des poussières d'explosif qui peuvent se déposer sur les tuyaux de chauffage. Cette éventualité est particulièrement dangereuse avec l'acide picrique qui, légèrement humide donne en présence du fer et de la fonte, non seulement des picrates, mais encore des produits noirs dérivant de l'acide picramique, et s'enflammant très facilement par une élévation de température ou une simple friction. Pour éviter cette formation de corps dangereux, il faut alors recouvrir soigneusement les tuyaux de chauffage d'une couche protectrice de peinture, résistant à la chaleur et sans action sur l'explosif à sécher.

Dans les dispositifs à ventilation naturelle plus perfectionnés, la batterie de chauffe est placée à l'extérieur du séchoir et contre lui. L'air frais pénètre par la partie inférieure du calorifère, s'échauffe en le traversant, et pénètre à la partie supérieure du séchoir dans lequel il se refroidit partiellement et se sature d'humidité. La majeure partie de cet air revient au calorifère par un carneau situé à la partie inférieure du séchoir; une fraction égale à la quantité d'air frais, introduite dans le calorifère, est évacuée à l'air libre par des cheminées d'évacuation partant du bas du séchoir. Cette dernière portion d'air est celle qui enlève l'humidité; l'autre, la plus considérable, dont la chaleur résiduaire est ainsi récupérée, sert exclusivement à maintenir la température moyenne de tout le bâtiment, en s'y refroidissant partiellement.

Ce fonctionnement mixte est sensiblement plus économique que celui dans lequel l'air est renouvelé totalement à chaque instant.

Pour éviter tout entraînement de poussières sur le calorifère, les conduits d'air doivent avoir une section suffisante pour que la vitesse de l'air n'y dépasse pas 1 à 2 mètres à la seconde.

Séchoirs à ventilateurs. — Les séchoirs avec ventilateurs comportent des dispositions variées; nous citerons la disposition à tunnel, qu'on peut adopter pour les produits qui n'attaquent pas les métaux usuels et qui sont peu sensibles aux frictions et aux chocs. L'explosif, mis en cadres, est placé sur des wagonnets à étagères, circulant dans le tunnel en sens inverse du courant d'air chaud.

On emploie également les séchoirs à ventilateurs, avec des dispositifs spéciaux, pour le séchage de la poudre noire. La poudre est placée en vrac sur une table inclinée dont chacune des parois verticales est constituée par deux planchers jointifs, fixés en haut et en bas à des lisses, et enfermant entre eux une certaine épaisseur d'air; la paroi inclinée de la table est constituée par un treillage en laiton, soutenu par des traverses en bois, taillées en biseau afin de moins gêner le passage de l'air; sur le treillage, est fixé une toile de chanvre sur laquelle est déposée la poudre; des feuilles de bois garnissent les joints, sous la table, afin d'empêcher toute fuite d'air, malgré la résistance opposée à son passage par la toile de chanvre; des orifices, munis de manches en toile, sont pratiqués dans les lisses auxquelles est fixée la partie inférieure de la toile et c'est par ces orifices que la poudre, ramenée avec un rateau en bois, est vidée, après séchage, dans les chapes qui servent à l'enlever du séchoir.

L'air, aspiré par un ventilateur, est refoulé dans un

calorifère, puis dans un carneau qui le distribue sous la table. Une valve automatique, se refermant si un courant d'air tend à s'établir de la table vers le calorifère pendant les arrêts du ventilateur, s'oppose à tout entraînement de poussier sur le calorifère. On admet, en général, qu'il faut 80 litres d'air par mètre carré de table et par seconde, à une température comprise entre 50 et 60°, pour sécher 7 à 8 kilos de poudre à fusil à l'heure; la pression de l'air est de 7 à 8 centimètres d'eau.

Séchage des produits à base de coton-poudre. —

Dans les séchoirs pour produits à base de coton-poudre, aucun point du séchoir ne doit atteindre une température supérieure à 65°; d'autre part, quand il s'agit de corps compacts, comme les poudres formées de nitrocellulose gélatinisée, le séchage dans un courant d'air trop vif dessécherait les surfaces sans atteindre le cœur des éléments; on est donc conduit à l'emploi des séchoirs à ventilation naturelle, avec une circulation d'eau chaude dans des radiateurs placés à l'intérieur des séchoirs. La circulation et le chauffage de cette eau sont réalisés par des injections de vapeur; des thermorégulateurs règlent automatiquement l'admission de la vapeur suivant la température de l'eau; des thermomètres avertisseurs, placés dans les séchoirs, actionnent des sonneries lorsque la température y dépasse la limite fixée, et des enregistreurs de température permettent de suivre le fonctionnement du séchoir.

Séchage des explosifs à l'état liquide. — Signalons enfin que les explosifs dont le point de fusion est assez bas (inférieur ou égal à 100°) peuvent être séchés à l'état liquide, en faisant barboter dans leur masse un courant d'air sec. Ce procédé permet de sécher rapidement, avec un appareillage réduit, des quantités considérables d'explosifs; il s'applique, en particulier, au

séchage du trinitrotoluène. Toutefois, on doit prendre des précautions spéciales contre une inflammation éventuelle des cuves de séchage, car on constate que, même avec un explosif aussi stable que le trinitrotoluène, lorsqu'une masse liquide d'une certaine épaisseur s'enflamme, l'incendie peut finir par une explosion, la décomposition des couches inférieures, sous l'influence de l'augmentation de température, s'accélégrant jusqu'à l'explosion. La meilleure sauvegarde contre une telle éventualité paraît être de disposer à proximité de chaque cuve de séchage, un bassin constamment plein d'eau, dans lequel on puisse vider rapidement tout le contenu de la cuve si une inflammation se produit; le dispositif de vidange doit pouvoir être commandé à distance de la cuve, afin de fonctionner même si l'incendie empêche de s'approcher de l'appareil.

Manipulation des explosifs après séchage. — La fabrication atteint son maximum de danger dès le séchage de l'explosif qui acquiert, lorsqu'il est sec, toute sa sensibilité aux chocs et toute sa puissance. Dans le même ordre d'idées, les fabrications qui présentent le maximum de danger sont celles, comme la fabrication des poudres noires, qui préparent un explosif sensible, maintenu à l'état sec depuis le début de la fabrication.

La substance la plus convenable pour la manipulation des explosifs secs est le bois, car il ne donne pas d'étincelles par le choc; il a l'inconvénient d'être combustible, mais cet inconvénient n'a pas une grande importance, en raison de la combustibilité même des matières qu'il sert à mettre en œuvre.

On se sert cependant aussi de métaux; les plus employés à ce stade de la fabrication sont le cuivre et ses divers alliages, le zinc, le plomb, l'aluminium. On doit proscrire tout dispositif dans lequel deux pièces de fer peuvent produire un choc ou une friction.

Triage. — Les diverses opérations de fabrication sont complétées par un triage destiné à éliminer les éléments à rebuter ou les corps étrangers, et un mélange destiné à rendre homogène dans toutes ses parties un même lot d'explosifs.

Quand l'explosif est pulvérulent, on le trie en le tamisant, soit mécaniquement, soit à la main. Les tamis sont cylindriques et animés d'un mouvement de rotation, ou plats et animés d'un mouvement de va et vient; les toiles des tamis sont, soit des toiles métalliques, soit des peaux ou des feuilles de métal perforées. Souvent la poudre est soumise simultanément à un double tamisage enlevant, d'une part, les grains trop gros, d'autre part, le poussier.

Pour les explosifs qui sans être pulvérulents, se présentent en éléments de petites dimensions, comme la poudre B pour fusil de guerre, le triage peut encore s'effectuer au tamis; mais on peut également employer des trieurs à alvéoles, analogues aux trieurs employés en agriculture. La poudre est alors introduite dans un cylindre sur la paroi duquel sont emboutis des alvéoles où ne peuvent se loger les éléments trop gros. Par suite de la rotation du cylindre, le bon grain est entraîné dans les alvéoles jusqu'à une certaine hauteur où il est déversé automatiquement dans un collecteur.

Pour les explosifs à gros éléments, le triage se fait à la main.

Mélange. — Quant au mélange, il a une importance d'autant plus grande que la fabrication est plus délicate. En effet, les explosifs ne peuvent être employés qu'après avoir satisfait à des épreuves permettant de vérifier leur pureté, leurs propriétés explosives et, s'il y a lieu, leur stabilité. De telles épreuves portant sur des lots de plusieurs milliers de kilogs, et étant effectuées sur

des échantillons de quelques kilogs, au maximum, ne peuvent évidemment avoir un sens que si le lot est bien homogène. Les lots sont donc constitués par un mélange méthodique d'unités de fabrication, c'est-à-dire de fractions du produit qui ont toutes subi, dans des conditions sûrement identiques, certaines des opérations, de la fabrication et qui, pour les autres opérations, sont déjà des mélanges homogènes de fractions plus petites, ayant subi ces opérations dans des conditions identiques.

Les procédés de mélange sont extrêmement variés; toutefois, comme cette opération doit être faite simultanément sur une grande quantité d'explosifs, on la réalise avec un appareillage très simple, particulièrement étudié en vue d'éviter un accident dont les conséquences pourraient être désastreuses.

Si l'explosif fond au-dessous de 100°, le lot est constitué en fondant simultanément toutes les unités dans une même cuve agitée à l'air comprimé. Pratiquement, on fait le mélange en même temps que le séchage.

Le plus souvent, les unités constituant le lot sont réparties dans une première série de récipients. Une deuxième série de récipients est remplie en mettant dans chacun d'eux une fraction égale, prélevée dans chacun des premiers récipients; quand la matière est pulvérulente, le mélange est plus intime si on verse simultanément ces fractions dans les nouveaux récipients au moyen d'une trémie. Pour les poudres sans fumée, les fractions sont répandues au préalable sur un drap qu'on secoue pour assurer le mélange.

Comme dispositifs mécaniques de mélange, on peut employer des tonnes ou des tamis. Pour les poudres B en bandes, on utilise également des distributeurs automatiques, analogues aux distributeurs de billets de chemin de fer, qui fonctionnent tous à la même vitesse,

et déposent les bandes sur une toile sans fin les amenant dans un récipient.

En principe, les opérations de tamisage et de mélange devraient terminer la fabrication ; en fait, elles précèdent quelquefois le séchage, lorsque la manipulation de l'explosif sec est trop désagréable. C'est, par exemple, le cas de l'acide picrique qui, une fois sec, émet des poussières très ténues, amères et capables de provoquer un ictère spécial, d'ailleurs sans grande gravité lorsqu'il est soigné à temps.

Emballage. — La fabrication achevée, les matières sont emballées pour leur entrepôt dans les magasins et pour leur expédition.

D'ordinaire l'emballage se fait dans une double enveloppe : le dispositif le plus commun et le moins coûteux consiste dans l'emploi d'un sac en toile ou en papier, placé lui-même dans un tonneau.

Pour certains explosifs qui absorbent facilement l'humidité de l'air (explosifs à base de nitrate d'ammoniaque par exemple), ou qui contiennent des traces de produits volatils dont le départ modifierait les qualités de la matière (poudres B), l'emballage doit être étanche : on y parvient en employant, soit une caisse en bois doublée de feuilles de métal soudées (zinc ou cuivre), soit une caisse métallique, constituant le premier récipient et placée dans une seconde caisse ou chape, en bois ; l'étanchéité du joint du couvercle est obtenue par interposition de cuir ou de caoutchouc, ou, lorsque l'orifice est petit, en y adaptant un ajutage dans lequel est placé un bouchon, recouvert lui-même d'une capsule de caoutchouc ficelée soigneusement sur l'ajutage.

CHAPITRE VI

FABRICATION DES EXPLOSIFS PAR JUXTAPOSITION DES ÉLÉMENTS

Trituration. — La fabrication mécanique des explosifs est plus ou moins compliquée suivant qu'il s'agit d'obtenir un explosif proprement dit, ou bien une poudre propulsive. Dans le premier cas, il s'agit simplement de juxtaposer plus ou moins intimement les éléments, puis de broyer la matière obtenue, pour faciliter son chargement par compression dans les projectiles.

Dans le second cas, la matière agglomérée doit être réduite, non en poudre fine, mais en grains ayant des propriétés physiques déterminées : densité et humidité de la matière, dimensions des grains. Quand il s'agit de poudres à fins grains, les dimensions moyennes des grains sont appréciées au moyen de deux éléments, le nombre de grains au gramme et la densité gravimétrique, c'est-à-dire le poids d'un certain volume de poudre non tassée. On joint à ces déterminations, une épreuve balistique mesurant la vitesse imprimée par la poudre à un projectile, et la fabrication doit être conduite de façon à placer les résultats de ces épreuves entre des limites étroites, assurant la constance des propriétés du produit.

Dans la fabrication la plus complète, les opérations successives comprennent : le *broyage et le mélange* des éléments, leur *agglomération*, le *grenage* des galettes obtenues à l'agglomération, le *tamissage* des grains, le

lissage ayant pour but de durcir les surfaces, le *séchage*, suivi d'un *nouveau tamisage* au cours duquel sont mélangées les diverses unités devant constituer le lot définitif. Ces diverses opérations peuvent se faire au moyen d'appareillages très variés qui permettent de réaliser toutes les gammes de produits.

Le broyage et le mélange des éléments s'effectuent dans des tonnes cylindriques où, en même temps que les matières, on introduit des boules ou gobilles qui effectue le broyage. Suivant la sensibilité au choc des matières, les tonnes sont en fer ou en cuir soutenu par du bois, et les gobilles, en bronze ou en bois dur; les tonnes en fer sont munies de ressorts intérieurs qui entraînent les gobilles et les laissent retomber.

L'agglomération s'effectue, soit au moyen de presses hydrauliques, soit au moyen de meules. Dans le travail aux presses, la matière est placée sur des plaques en ébonite, en cuivre ou en aluminium, en interposant parfois une toile de coton pour empêcher toute adhérence, et son épaisseur initiale est réglée en la coulant dans un cadre en bois, placé sur la plaque, et qu'on arase avec une lame de bois, après remplissage.

Le cadre est ensuite enlevé et les plaques portant la matière, empilées entre le plateau et le sommier de la presse, sont comprimées entre ces deux organes. On dispose, dans cette opération, de variables pour régler le degré d'agglomération : la pression, la vitesse de montée en pression et la durée du maintien de la pression.

Dans le travail aux meules, la matière est broyée et agglomérée par des meules en fonte, roulant au-dessus d'une piste également en fonte, formant une sorte de cuvette; chaque meule pèse de 5 à 6 tonnes et tourne à une vitesse de 10 à 12 tours à la minute; elle a une largeur de près de 50 centimètres; aussi la vitesse

linéaire du bord interne est-elle sensiblement inférieure à celle du bord externe, ce qui produit un déplacement relatif des particules de matière voisines, amenant une agglomération intense.

Le travail des meules dégage une quantité de chaleur appréciable; aussi, lorsque les matières sont chargées humides, elles se sèchent au cours de la trituration; et si certains des éléments sont solubles dans l'eau, ce séchage favorise également l'agglomération. La matière adhère, en général, partiellement aux meules; des grattoirs, disposés sur chaque meule, la détachent automatiquement et la ramènent sur la piste; des repoussoirs placés l'un vers le centre de la piste, l'autre vers l'extérieur, et entraînés par le mouvement des meules, ramènent constamment et automatiquement la matière sous le trajet des meules.

Grenage. — La matière sort des presses sous forme de plaques, et, des meules, sous forme de plaques ou galettes mêlées à du poussier. Il s'agit ensuite de débiter cette matière en petits éléments.

L'appareil le plus commode et le plus sûr pour réaliser cette opération, est la tonne grenoir: c'est un tonneau cylindrique, de 1 m. 15 de diamètre et de 0 m. 60 de longueur, dont les deux fonds sont en bois et dont la surface cylindrique est constituée par deux toiles métalliques superposées.

La toile intérieure, la plus forte et à larges mailles, est destinée à supporter le choc des gobilles que l'on introduit dans la tonne pour broyer la matière; la toile extérieure, protégée par la précédente contre le choc des gobilles, laisse passer la matière dès qu'elle atteint des dimensions suffisamment petites; la tonne est fixée en porte-à-faux à l'extrémité d'un arbre de rotation qui la traverse, et se termine à une pièce de bois fixée au second fond; ce fond porte en son centre une ouverture conique par où se fait l'introduction de la matière qui pénètre ainsi dans la tonne

entre le fond et la pièce de bois fixée à l'arbre. Ces appareils tournent à 30 tours à la minute; le travail y est continu ou discontinu; la matière, écrasée par 5 à 6 kilogrammes de gobilles en bois dur, passe à travers les toiles métalliques et tombe sur un tamis qui élimine le poussier.

On emploie également pour le grenage des matières plus dures, des grenoirs à cylindres : ces appareils sont constitués, en général, par deux cylindres en bois dont un seul est mu mécaniquement, l'autre ne tournant que lorsque la matière, engagée dans l'appareil, l'entraîne; les axes des cylindres sont maintenus dans des cadres, avec interposition d'une plaque de caoutchouc permettant leur écartement lorsqu'une matière trop dure passe entre eux; cette plaque de sûreté a pour but d'éviter des efforts anormaux pouvant amener un accident.

Pour les matières très dures et peu sensibles au choc, on emploie les broyeurs à quatre cylindres, constitués par deux paires de cylindres superposées; les cylindres sont en bronze et sont tous entraînés mécaniquement. Le dispositif de sûreté est constitué, dans cet appareil, par des ressorts dont la tension initiale est réglable à volonté.

Ces diverses opérations sont complétées par le lissage du produit, destiné à durcir la surface des grains, à les rendre moins fragiles et à régler, dans une certaine mesure, leurs densités réelles et gravimétriques et leur vitesse de combustion. Le lissage s'opère en faisant glisser, pendant plusieurs heures, les grains les uns sur les autres, dans des tonnes en bois.

Ces appareils sont divisés en deux compartiments par une cloison sur laquelle est fixé l'arbre de rotation qui traverse la tonne de part en part; chacun des fonds est percé, autour de l'arbre, d'une ouverture circulaire; cette ouverture peut être fermée au moyen de panneaux.

Le pourtour de chaque compartiment porte une ouverture qu'on peut fermer avec un cadre en bois, fixé sur la tonne par des étriers. Ces ouvertures servent au décharge-

ment de la matière qui est introduite dans l'appareil par les ouvertures latérales.

Dans chaque compartiment d'une tonne de 1 m., 60 de diamètre et de 1 m., 20 de longueur, on peut charger de 250 à 300 kg de poudre; l'appareil peut tourner à 7 ou à 14 tours à la minute.

Le lissage dégageant une quantité de chaleur capable de porter la matière à 60° ou 70°, on conçoit que, si les portes latérales sont ouvertes, le séchage de la matière commence déjà.

Le séchage est ensuite terminé dans les séchoirs que nous avons déjà décrits au chapitre III.

On procède ensuite à un dernier tamisage des matières, destiné à enlever les grains trop gros (c'est le *surégalisage*) et le poussier (c'est l'*époussetage*).

On constitue enfin des lots homogènes en mélangeant intimement plusieurs unités de fabrication. Pour les poudres à fins grains, cette unité est la charge d'un compartiment de lissage, et le mélange s'effectue, en général, en même temps que le tamisage, en passant sur le même tamis des quantités de poudres prélevées sur diverses unités et dont le poids est proportionnel aux fractions de ces diverses unités qui doivent entrer dans la composition du mélange.

Fabrication des poudres noires. — Les procédés que nous venons de décrire ont été imaginés pour la fabrication des poudres noires qui ont été jusque dans ces dernières années, les seules poudres et les seuls explosifs employés. Les perfectionnements successifs apportés à la fabrication de ces poudres extrêmement sensibles, en a réduit considérablement le danger, et a permis d'approprier aux divers besoins industriels et militaires, à peu près uniquement par le choix convenable des opérations qu'elle subissait, une matière dont la composition ne pouvait varier qu'entre des limites

restreintes. Il s'en faut d'ailleurs que la découverte des poudres et des explosifs nouveaux ait supprimé la poudre noire, et même, tout au moins jusqu'à la guerre, grâce à son bas prix de revient, la production de la poudre noire n'a cessé de croître pour son emploi dans les mines, dans les fabriques d'artifices ou pour la chasse.

Sa fabrication, en raison des dangers qu'elle présente, doit être poursuivie suivant des règles minutieusement établies, par un personnel expérimenté et là, plus encore que dans tout autre domaine de la fabrication des explosifs, aucune innovation ne doit être introduite sans être précédée d'une étude approfondie, se référant à tous les enseignements d'une expérience séculaire.

Nous allons décrire, à titre d'exemple, la fabrication d'une poudre à fusil, mise en service immédiatement avant la découverte des poudres B, et qui a continué à être employée pour le chargement de certains obus à balles.

Composition de la poudre noire. — Le dosage est de 75 de salpêtre, 10 de soufre et 15 de charbon. Le charbon est du charbon noir à 30 % de rendement.

On commence par triturer séparément, dans des tonnes en acier avec gobilles en bronze, tout le salpêtre avec une partie du charbon, et tout le soufre avec le reste du charbon; une charge de binaire salpêtre est composée par exemple de 112 kg. 45 de salpêtre et 7 kg. 500 de charbon, et la charge de binaire soufre, de 60 kg. de soufre et de 60 kg. de charbon.

Le binaire soufre est extrêmement inflammable, mais n'est pas explosif; le binaire salpêtre n'est pas inflammable tant qu'il contient 15 fois plus de salpêtre que de charbon.

A chaque binaire doivent être affectés des ateliers distincts de trituration.

Trituration et tamisage. — Les tonnes sont munies de ressautoirs constitués, soit par des cornières, soit par des ondulations de la paroi; chaque tonne contient 150 kilogrammes de gobilles.

Le salpêtre est tamisé au préalable sur une toile métallique dont les mailles ont un écartement de 2 mm. 5; le soufre, lui, est concassé.

Les matières sont introduites dans les tonnes par une ouverture pratiquée sur la paroi cylindrique, et fermée par une porte pleine pendant la trituration qui dure quatre heures franches; on remplace ensuite la porte pleine par une porte grillagée qui laisse tomber la matière dans des trémies et retient les gobilles.

Les trémies conduisent la matière dans des récipients métalliques, cylindriques, appelés *étouffoirs*. La vidange dégageant une grande quantité de poussière, les tonnes sont enfermées dans des cages, munies de portes fermant hermétiquement.

La trituration des binaires constitue une opération relativement peu dangereuse; aussi une même usine renferme-t-elle, en général, plusieurs tonnes de trituration.

Les binaires sont tamisés à la perce de 0 mm. 65, puis passés aux meules; 10 kg. de binaire salpêtre et 10 kg. de binaire soufre, additionnés de 1 kg. 500 d'eau, constituent la charge d'une paire de meules.

La trituration sous les meules, développant des efforts mécaniques considérables, est une opération particulièrement dangereuse; aussi, des précautions minutieuses sont elles prises dans l'établissement de l'appareillage et dans la conduite des opérations, pour éviter toute cause d'explosion et pour limiter les conséquences d'un accident.

C'est ainsi que la suspension des meules est réglée de telle sorte que lorsqu'elles ne roulent plus sur de la

matière, elles restent suspendues sans pouvoir venir au contact de la piste.

Cette disposition, qui évite tout choc des meules sur la piste, a diminué très notablement le nombre des explosions. Tous les boulons de l'appareil sont percés d'un trou dans lequel s'engage une lanière de cuir,

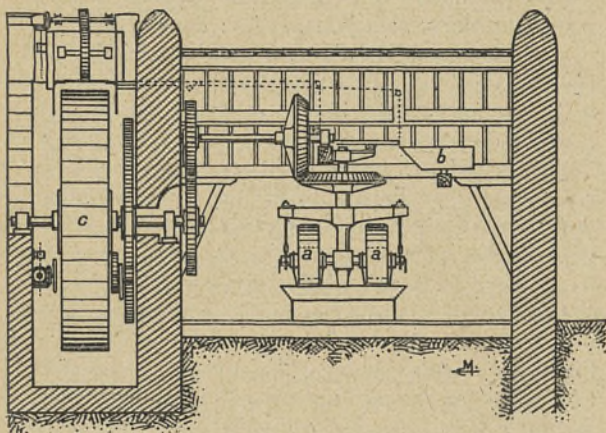


FIG. 6. — USINE A MEULES.

c, Roue hydraulique actionnant l'usine. — *a*, Meules.
b, Bassin d'inondation.

attachée aux grosses pièces voisines, de telle sorte que si le boulon se dévisse, il ne puisse tomber sur la piste. Des bassins, placés sous les extrémités de l'essieu et portés par cet essieu, recueillent l'huile qui coule des mécanismes.

Les repousseurs qui amènent la matière sous les meules, sont fixés à des supports verticaux le long desquels ils peuvent coulisser en se soulevant, lorsqu'ils rencontrent une résistance anormale.

Comme dans tous les ateliers subséquents, le bâtiment, qui contient un seul appareil (fig. 6), est constitué par trois murs forts, avec une couverture et une devanture légères en bois et carton d'amiante; de telle façon qu'en cas d'explosion les projections se fassent dans une seule direction. Le sol est, en général, en asphalte.

Souvent deux usines à meules séparées par un ou deux murs forts sont juxtaposées; dans ce cas, un récipient basculant plein d'eau, disposé au-dessus de chacune des pistes, permet de les inonder sous l'action d'une commande individuelle et d'une commande automatique commune, fonctionnant en cas d'explosion de l'une des usines. Les ouvertures pratiquées dans les murs forts pour le passage des arbres transmettant le mouvement, sont garnies de plaques en bois, munies de peau lainée, pour empêcher la transmission d'une inflammation d'une usine à l'usine voisine.

La matière est répartie uniformément sur la piste, puis les meules sont mises en route de l'extérieur de l'usine, les ouvriers étant à l'abri des murs forts. La trituration provoque une évaporation de l'eau des matières dont l'humidité doit être maintenue entre 3 et 8 %; aussi, pour la poudre à fusil dont la durée de trituration varie de 3 h. 30 à 4 heures, fait-on de nouvelles additions d'eau au cours de l'opération, l'ouvrier arrêtant chaque fois les meules avant de pénétrer dans l'usine.

A la fin de l'opération, la galette, placée dans des récipients en bois, est portée à la tonne grenoir où elle est grenée par charge de 20 kilogrammes (les ouvriers sortant de l'usine pendant le grenage), et tamisée entre les perces de 1 mm. 8 et de 0 mm. 9; on obtient ainsi 35 % de bon grain.

Le poussier réhumecté est repassé sous les meules où il est trituré une demi-heure.

Lissage, séchage et emballage. — La poudre est ensuite lissée, d'abord six heures, portes fermées, pour échauffer la matière; la densité réelle atteint alors la valeur minima fixée par les conditions de réception; mais, en général, la densité gravimétrique (dont dépend le poids de poudre introduit dans un volume déterminé, par exemple, dans le volume de la cartouche) est trop forte; on la réduit, sans toucher à la densité réelle, en continuant le lissage de trois à six heures, à la grande vitesse, portes ouvertes, ce qui sèche en même temps la poudre. Si elle est emballée immédiatement après le lissage, son humidité est inférieure à 1 % et il est inutile de la sécher; si on la conserve quelque temps en dépôts et qu'elle reprenne de l'humidité, on la sèche avant de l'emballer. Immédiatement avant l'emballage, on procède à l'époussetage qui élimine de nouveau de la poudre tous les grains inférieurs à 0 mm., 9, puis on procède par mélanges méthodiques à la constitution des lots.

Fabrication de la schneidérite. — Le nitrate d'ammoniaque, mélangé à des matières combustibles convenables, donne des explosifs puissants dont la température de décomposition est relativement basse.

C'est ainsi que Favier fit breveter des explosifs à base de nitrate d'ammoniaque et de dinitronaphtaline, dont la température de décomposition inférieure, suivant les formules, soit à 1900°, soit à 1500°, en a permis l'emploi dans les mines grisouteuses. Les brevets Favier sont tombés depuis plusieurs années dans le domaine public.

Pendant la guerre turco-balkanique, le Creusot proposa à la Bulgarie l'un de ces explosifs, le plus puissant, sous le nom de *schneidérite*, pour le chargement des projectiles.

La schneidérite a pour composition :

Nitrate d'ammoniaque 87,4; dinitronaphtaline, 12,6.

Elle se prépare, comme les autres explosifs Favier, par trituration sous les meules.

La galette obtenue est broyée dans un broyeur à rouleaux en bois d'où elle passe dans un tamis à double toile, à la perce de 2 millimètres et, de là, directement dans des emballages constitués par des caisses en zinc, dont le métal est peu attaquable par le nitrate d'ammoniaque. L'orifice des caisses est fermé par un tampon en bois, recouvert d'une capsule de caoutchouc, ligaturée soigneusement sur l'ajutage de cet orifice; la caisse en zinc est placée ensuite dans une chape en bois.

L'atelier de broyage est chauffé pour empêcher toute reprise d'humidité par la matière. On doit éviter le contact de toute matière combustible, bois, chiffons, etc., avec les appareils de chauffage, car ces matières, s'imprégnant de poussières de nitrate d'ammoniaque, peuvent s'enflammer spontanément sous l'influence d'une faible élévation de température.

Le broyage de matières sèches dégageant toujours une poussière abondante, le broyeur doit être placé dans une cage, reliée à un ventilateur refoulant l'air dans une bache pleine d'eau qui retient les poussières et dissout le nitrate d'ammoniaque.

La schneidérite a servi de type à un grand nombre d'explosifs qui en diffèrent par la nature et la proportion des corps nitrés ajoutés au nitrate d'ammoniaque. C'est ainsi qu'on a substitué à la dinitronaphtaline le trinitrotoluène ou tolite, et le trinitroxylène ou xylite.

Enrobage. — En incorporant un corps en cristaux fins dans une masse plastique, fondue à basse température, on obtient, par une agitation suffisante, une matière homogène qui, si elle est laminée pendant son refroidissement, se délite et donne une poudre constituée par les cristaux initiaux, enduits d'une pellicule de produits plastiques. Ce procédé d'enrobage peut servir

à deux fins : il permet d'incorporer, d'une manière suffisamment intime, des composants comburants et combustibles ; il permet également d'enduire un explosif d'une matière plastique qui, si elle est employée en quantité suffisamment faible, facilite le chargement par compression dans les projectiles, sans trop diminuer la puissance.

Explosifs chloratés. — Le procédé d'enrobage a permis, après plus d'un siècle d'essais, de constituer enfin, avec les chlorates, des explosifs dont la fabrication et l'emploi ne présentent pas des dangers excessifs.

Les *cheddites*, très employées dans les travaux de mines, sont des explosifs de ce genre.

Il devait en effet être tentant d'utiliser les chlorates, puissants agents d'oxydation, à la fabrication d'explosifs ; mais les chlorates, déjà explosifs par eux-mêmes, lorsqu'ils sont mélangés à des matières combustibles sèches, donnent des poussières très inflammables et très sensibles au choc ; la présence de traces d'acides minéraux amorce la décomposition : la présence de plus de 0,15 % de bromate de potassium dans le chlorate de potasse augmente considérablement les dangers d'inflammation spontanée des composés chloratés. Dès 1792, Berthollet essayant de substituer le chlorate de potasse au salpêtre dans la fabrication des poudres noires, provoqua deux graves explosions.

En 1870, pendant le siège de Paris, des essais analogues se terminèrent également par une explosion, et ce n'est qu'en incorporant les chlorates et les perchlorates dans des matières combustibles plastiques, supprimant les poussières et douées de la propriété générale d'atténuer considérablement la sensibilité des explosifs, qu'on a pu finalement obtenir des composés chloratés maniables. Encore la préparation de ces explosifs est-elle assez dangereuse pour qu'on ne puisse y employer

des appareils mécaniques, ainsi que l'a prouvé pendant la dernière guerre un très grave accident qui fit de nombreuses victimes, parmi lesquelles M. Dautriche, éminent ingénieur dont les travaux sur le fonctionnement des explosifs sont dès maintenant classiques.

Leur fabrication s'effectue dans des enceintes isolées du reste des établissements; les ouvriers, en y pénétrant, se déshabillent et revêtent des effets incombustibles; à la fin du travail, ils prennent une douche avant de revêtir leurs effets d'extérieur.

Le chlorate est séché au préalable dans des séchoirs métalliques, puis broyé dans une tonne, également métallique, qui le transforme en poudre fine. Les divers explosifs qui renferment, soit du chlorate de potasse, soit du chlorate de soude, soit du perchlorate d'ammoniaque, seul ou mélangé à du nitrate de soude, contiennent environ 10 % de matières plastiques : paraffine seule ou mélangée à de la vaseline. L'incorporation se fait dans une cuvette en fonte ou en tôle émaillée, à double paroi, autour de laquelle circule de la vapeur. On y fond tout d'abord la matière plastique, puis on y incorpore le sel en malaxant constamment avec une spatule. Quand l'incorporation est terminée, la masse est étendue sur une table lisse où elle est laminée à la main avec un rouleau, pendant que le refroidissement s'achève. L'explosif est ensuite tamisé avant son emballage.

Paraffinage. — Le procédé de l'enrobage est également employé, comme nous l'avons déjà indiqué, pour donner plus de plasticité à certains explosifs, et faciliter le chargement par compression. C'est ainsi qu'on peut incorporer à l'acide pierique de 10 à 12 % de paraffine, sans trop en diminuer la puissance. L'appareillage employé est analogue à celui que nous venons de décrire.

Ammonal. — L'aluminium dégageant une grande quantité de chaleur dans sa combustion, donne avec le

nitrate d'ammoniaque des explosifs puissants auxquels on a attribué le nom d'*ammonal* et dont les premiers types ont été proposés par un Autrichien, Joseph Fuhrer. Pendant la guerre, ces explosifs ont été employés surtout en Angleterre et en Russie pour le chargement des projectiles; quelques-uns ont été employés en France, tout au moins à titre d'essai.

L'un des plus intéressants par les divers principes auxquels il fait appel, est l'*ammonal* dû à M. Landrieu. Tandis que ces explosifs sont fabriqués d'ordinaire par trituration aux meules et sont chargés par compression, l'*ammonal* Landrieu est obtenu par l'incorporation d'une partie des éléments solides dans les autres liquifiés par chauffage. Préparé immédiatement avant le chargement, il est introduit à l'état pâteux dans les projectiles. Il est composé de nitrate d'ammoniaque, de sulfocyanate d'ammoniaque et d'aluminium en paillettes.

Les deux sels d'ammoniaque, mélangés à poids égaux, forment un eutectique dont le point de fusion est 70°, très inférieur au point de fusion des composants. Ce point peut être atteint facilement par chauffage à la vapeur.

On introduit ensuite dans la masse fondue l'aluminium en paillettes et le complément du nitrate d'ammoniaque; le mélange ayant été rendu homogène par un brassage convenable, est chargé dans les projectiles. Au cours de la solidification, les paillettes d'aluminium se déplacent assez lentement dans la masse pour que le chargement reste complètement homogène.

CHAPITRE VII

FABRICATION CHIMIQUE DES EXPLOSIFS NITRATION DES CORPS DE LA SÉRIE GRASSE

COTON-POUDRE

Historique. — La nitration de la cellulose a été réalisée pour la première fois par Pelouze, en 1837; mais c'est Schœnbein qui, en 1845, découvrit les propriétés explosives de cette substance. Il essaya d'en réaliser l'exploitation industrielle; mais plusieurs explosions survenues dans différents pays, en firent abandonner l'emploi. Un Autrichien, Von Lenk, améliora les procédés de fabrication et, après 10 ans de recherches, fit adopter par son pays le coton-poudre comme explosif de guerre; mais, en 1862, l'explosion d'un magasin, puis d'une fabrique, jeta un nouveau discrédit sur cette substance.

C'est au chimiste anglais Abel que revient l'honneur d'avoir découvert le procédé de purification des celluloses nitrées qui, améliorant suffisamment leur stabilité, en a permis l'emploi, d'abord comme explosif proprement dit, puis comme poudre propulsive, après les travaux de M. Vieille qui ont abouti à la découverte de la poudre B.

Nitration. — Nous avons déjà signalé la complexité des produits qu'on obtient dans la nitration de la cellulose; il en résulte que, pour assurer la régularité des fabrications, on est obligé de les soumettre à des règles très strictes. Nous avons indiqué les conditions

auxquelles doivent satisfaire les cotons soumis à la nitration; les acides employés pour cette nitration sont :

1° L'acide sulfurique concentré; il doit être exempt de toute impureté étrangère à sa fabrication, ne pas contenir plus de 0,05 % de fer, ni plus de 0,15 % de résidu fixe, obtenu par évaporation et calcination.

2° L'oléum; il ne doit pas contenir plus de 0,10 % de fer, ni plus de 0,15 % de résidu fixe.

3° L'acide nitrique; il doit être clair, ne pas contenir plus de 1 % de vapeurs nitreuses, ni plus de 1/10 000 d'acide chlorhydrique.

4° Enfin, des vieux acides ou acides résiduels, provenant de nitrations antérieures, et qui ne doivent pas contenir plus de 1 % de vapeurs nitreuses.

La fabrication du coton-poudre de guerre est conduite, en général, de façon à donner, soit un coton-poudre, appelé CP¹, insoluble dans le mélange éther-alcool, appelé éther à 56°, dégageant 205 à 215 cm. de bioxyde d'azote par gramme, et ayant moins de 15 % de soluble dans l'éther à 56°, soit un coton-poudre, appelé CP², soluble dans l'éther à 56° et dégageant de 190 à 198 cm. de bioxyde d'azote par gramme, ayant moins de 6 % d'insoluble dans l'éther à 56°, et moins de 3 % de soluble dans l'alcool à 95°.

Séchage. — Quel que soit le procédé de nitration employé, le coton est d'abord trié à la main, sur des tables dont le dessus est constitué par un grillage métallique, et qui sont reliées à un ventilateur aspirant les poussières; on le passe ensuite dans une cardeuse, pour l'ouvrir, puis on le sèche par l'air chaud de façon à ramener son humidité, qui est de 8 % environ, à moins de 2 %.

Le coton, une fois refroidi, est pesé et les charges sont transportées aux ateliers de nitration en sacs

étanches ou en étouffoirs; son humidité au moment de la nitration doit être inférieure à 4 %.

Nitration. — Pour réaliser cette nitration, on trempe le coton dans un bain acide. Trois procédés de nitration sont actuellement en usage.

1° **Procédé.** — Dans le procédé des auges et pots, l'appareil de nitration est constitué par une caisse rectangulaire en tôle, dans laquelle circule de l'eau à une température qui permet de maintenir la température des bains de nitration entre 15 et 30°; dans cette caisse, sont placées sept auges en fonte. Six de ces auges servent à la nitration; l'auge centrale reçoit le mélange d'acides neufs; c'est là que les ouvriers puisent les quantités d'acide nécessaires pour maintenir constant le volume du bain dans les auges de trempage.

Les auges sont surmontées de hottes reliées à un ventilateur, et qui absorbent les vapeurs acides qui se dégagent.

Les bains de trempage ont la composition approximative suivante :

CP ₁ (insoluble)		CP ₂ (soluble)	
NO ⁵ H	20	NO ⁵ H	20
SO ⁴ H ²	70	SO ⁴ H ²	65
H ² O	9,5	H ² O	14,5
NO ²	0,5	NO ²	0,5

Chaque auge de trempage contient de 250 à 300 kg. de bain nitrant. Le coton y est introduit par charge de 800 gr. environ, au moyen d'une fourche, et il y reste environ 10 minutes; il est ensuite retiré, placé sur une grille située au-dessus de la partie postérieure de l'auge, et pressé sur cette grille de façon à ne lui laisser que de 10 à 15 fois son poids d'acide. Il est ensuite introduit dans des pots en grès ou en aluminium embouti, munis d'un couvercle.

Les pots dont le contenu s'enflamme parfois spontanément, sont placés dans des bassins pleins d'eau, où on laisse la réaction s'achever pendant un temps assez variable, compris entre 8 heures et 36 heures.

Le coton nitré, sorti des pots, est essoré dans des essoreuses à panier en fer, qui résistent suffisamment grâce à la concentration des acides.

Le coton essoré est jeté dans des transporteurs hydrauliques, constitués par des canalisations en grès à forte pente, parcourues par un violent courant d'eau. Le coton est ainsi entraîné dans des bassins où il est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que son acidité totale, évaluée en acide sulfurique, soit inférieure à 1 ‰.

2° **Procédé : procédé Selwig et Lange.** — Dans le procédé Selwig et Lange, la nitration et l'essorage sont effectués dans un même appareil, constitué par une essoreuse dont l'arbre vertical porte à son extrémité inférieure la poulie de commande, et à son extrémité supérieure, un panier de 1 m. de diamètre, en tôle perforée, tournant à l'intérieur d'une cuve en fonte.

La cuve porte un couvercle dont la moitié est mobile, et dont l'autre moitié est reliée à une canalisation de ventilation.

Les bains de trempage, pour les deux espèces de coton nitré, ont les compositions respectives suivantes :

CP ₁		CP ₂	
NO ³ H	22	NO ³ H	22
SO ⁴ H ²	67	SO ⁴ H ²	60
H ² O	10,5	H ² O	17,5
NO ²	0,5	NO ²	0,5

Le trempage s'effectue à une température comprise entre 25 et 32° : on charge d'abord de 5 à 600 kg. d'acide, puis de 12 à 14 kg. de coton réparti uniformément dans le

panier; on referme le couvercle de la turbine et on met l'appareil en rotation lente (30 tours par minute environ), ce qui produit une circulation continue de l'acide à travers le coton. Cette première phase de l'opération dure, suivant la puissance de production demandée aux installations, de 20 à 40 minutes. Au bout de 10 minutes le taux d'azote est déjà obtenu; mais les solubilités des cotons nitrés, respectivement dans l'éther alcoolique et dans l'alcool, sont trop fortes; ces solubilités diminuent dans la dernière phase de la nitration.

On ouvre ensuite la tuyauterie d'évacuation des acides. Quand cette vidange est terminée, on met la turbine en grande vitesse (1000 tours par minute): le coton s'essore complètement. On le retire ensuite et on le jette dans un transporteur hydraulique qui le conduit aux bassins de lavage.

Il se produit assez fréquemment, surtout avec le coton le plus nitré, des inflammations qui sont très désagréables à cause de l'importance de la charge. Pour éviter toute explosion, la partie mobile du couvercle n'est jamais fixée, et on la rend aussi légère que possible en la construisant en aluminium. Souvent aussi, pour diminuer le nombre des inflammations au moment de l'essorage, on introduit dans l'appareil, après la vidange des acides résiduels de l'opération, une certaine quantité d'acides résiduels froids, prélevés dans des réservoirs de dépôt, et qui ont pour but de refroidir le coton avant l'essorage final.

Ce procédé réduit notablement la main-d'œuvre employée à la nitration, mais il a l'inconvénient d'exiger un appareillage mécanique développé qui, constamment en présence d'acides, entraîne des frais importants d'entretien.

3° **Procédé : procédé Thomson.** — Le procédé de nitration Thomson (fig 7), imaginé en Angleterre, simplifie au maximum l'appareillage, car les opérations de nitration, d'essorage, de lavage à froid s'effectuent dans un seul appareil dont toutes les pièces sont fixes.

Les nitreurs Thomson sont constitués par un récipient cylindrique, en grès, de 1 m. de diamètre et de 0 m., 25 de profondeur, terminé par un fond tronconique muni d'une

tubulure de vidange. Sur ce fond, est placé un disque perforé, en grès, qui reçoit la charge de coton, également répartie dans l'espace cylindrique. Sur le coton, immergé pendant le chargement dans l'acide préalablement introduit, on place un nouveau disque en aluminium, ou constitué par

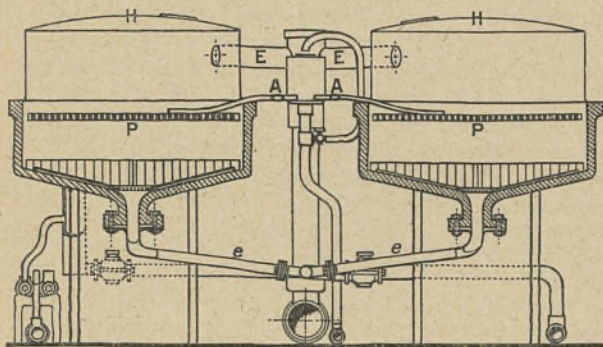


FIG. 7. — APPAREIL THOMSON.

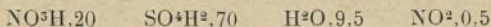
P, Plaque perforée supportant le coton. — H, Couvercle.
e, Tuyauterie d'acide. — E, Tuyauterie de ventilation.

des secteurs en poterie. Le volume d'acide est calculé de telle façon qu'il affleure à ce second disque.

On étend ensuite au-dessus une couche d'eau qui empêche, en grande partie, le dégagement des vapeurs nitreuses pendant la nitration; cette eau ne se mélange pas sensiblement à l'acide situé au-dessous, à cause de la grande différence de densité des liquides, et grâce à la présence du coton et du disque supérieur qui empêchent la diffusion des liquides.

L'appareil est surmonté d'une hotte de ventilation.

Ce procédé convient surtout pour la fabrication du coton-poudre n° 1. La charge de coton est de 14 kg. par opération, et la composition du bain :



La nitration, entreprise comme nous venons de l'indiquer, débute à 21° ou 23° et finit vers 30°. La nitration dure deux heures.

On ouvre ensuite la tuyauterie d'évacuation des acides, en même temps qu'on fait arriver au centre du disque supérieur de l'eau glacée, provenant d'un frigorifique.

La vidange dure deux heures. Les acides qui s'écoulent pendant 1 heure 1/2 demeurent concentrés; ils sont utilisés pour la reconstitution des bains de nitration ou pour la fabrication de l'acide nitrique. Les acides qui s'écoulent ensuite sont dénitrés ou reconcentrés. Enfin, quand la concentration atteint 20° Baumé, elle baisse très rapidement, et les liquides correspondants sont envoyés à l'égout.

Le coton sorti de l'appareil est envoyé directement au lavage à chaud. Ce procédé, extrêmement élégant, consomme moins d'acide que les précédents, donne un rendement plus élevé qui atteint couramment 170 % pour le coton-poudre n° 1, mais il est d'une conduite plus délicate et nitre mal les cotons de qualité inférieure.

Épreuves de stabilité. — Le coton nitré obtenu par l'un de ces procédés, et bien que débarrassé par lavage à l'eau froide de la presque totalité des acides qui l'imprégnaient pendant la nitration, ne possède encore aucune stabilité. Or, qu'il soit employé à la constitution de charges explosives ou à la fabrication des poudres colloïdales, il est indispensable de le purifier suffisamment pour qu'il se conserve durant des mois, et même des années, sans altération sensible. Son emploi ne présente donc quelque sécurité que si on dispose de méthodes d'épreuve permettant de déterminer son degré de stabilité, et d'apprécier les résultats donnés par les procédés de purification auxquels il est soumis.

La tendance à décomposition spontanée qu'a le coton nitré augmente très rapidement quand la température à laquelle il est soumis augmente elle-même : cette

propriété permet d'instituer des épreuves qui, en quelques heures, donnent le degré de stabilité auquel est parvenue une nitrocellulose qui, à la température ordinaire, ne manifesterait une décomposition sensible qu'au bout de plusieurs mois; mais pour qu'on puisse se fier absolument à ces épreuves, il faut que, question de température mise à part, elles placent le coton-poudre dans des conditions analogues à celles où il sera conservé; il faut, en outre, qu'on ait établi, tout au moins approximativement, une correspondance entre les durées de sa résistance à la température de l'épreuve et à la température ordinaire, et on conçoit que, cette correspondance établie pour des cotons fabriqués et purifiés sensiblement de la même manière, ne pourra pas être appliquée sans vérifications nouvelles à des cotons obtenus par des procédés notablement différents.

Dans sa décomposition, le coton-poudre dégage des vapeurs nitreuses; si ces vapeurs nitreuses restent en contact avec le coton, la décomposition s'accélère; or c'est précisément ce qui se passe dans les poudres colloïdales dont la masse compacte empêche le dégagement des produits nitreux formés. La présence d'humidité ou de traces d'alcool, provenant du dissolvant ayant servi à la mise du coton sous forme colloïdale, diminue également la résistance.

Dans les épreuves de résistance, on note :

1° La durée de chauffage (à 65°5 ou à 73°) nécessaire pour faire apparaître les premières traces de vapeurs nitreuses : c'est l'épreuve d'Abel qui, avec les bonnes nitrocelluloses, donne une durée supérieure à 20 minutes. Cette durée étant influencée par les traces de carbonate de chaux que contient généralement le coton, et par son degré d'humidité, l'épreuve d'Abel ne donne quelques indications que sur le début de la décomposi-

tion; elle ne renseigne pas sur sa vitesse et, par conséquent, sur la stabilité réelle du coton.

2° La durée de chauffage (à 108°) nécessaire pour provoquer le dégagement d'une quantité déterminée de vapeurs nitreuses : c'est l'épreuve dite à 110° ou épreuve Vieille.

Dans une variante de cette épreuve, cette quantité de vapeurs nitreuses une fois dégagée, le coton est sorti de l'appareil, exposé à l'air, et chauffé de nouveau. L'épreuve est ainsi renouvelée jusqu'à ce que la quantité déterminée de vapeurs nitreuses soit dégagée en une heure au plus; on totalise les durées successives obtenues, et c'est ce total qui sert à apprécier la résistance de la nitrocellulose. Cette épreuve constitue un notable perfectionnement sur l'épreuve d'Abel.

3° La quantité de vapeurs nitreuses dégagées par un chauffage de 2 heures à 132° : c'est l'épreuve de Bergmann-Junk, la plus sensible et la plus fidèle qu'on possède à l'heure actuelle : elle s'exécute dans des tubes en verre, fermés à leur extrémité inférieure qui plonge dans une étuve.

A leur extrémité supérieure, ces tubes sont rodés de façon à recevoir un second tube, complètement ouvert et muni à sa partie supérieure d'une gorge remplie d'eau distillée, dans laquelle on renverse un tube à essai.

Le coton à essayer est desséché au préalable; les vapeurs dégagées sont absorbées par l'eau du joint hydraulique. A la fin de l'épreuve, on sort de l'étuve le tube contenant le coton : la contraction des gaz consécutive au refroidissement du tube, fait pénétrer du liquide de la gorge circulaire jusque sur le coton et achève la dissolution des vapeurs nitreuses formées. Tout l'appareil est lavé à l'eau distillée, et on dose dans le liquide la quantité d'azote dissoute en faisant passer les vapeurs nitreuses dissoutes à l'état d'acide nitrique par oxydation au moyen du permanganate de potasse.

La quantité de bioxyde d'azote dégagée par un coton-poudre de bonne qualité ne doit pas dépasser 2 cmc., 5 par gramme pour les cotons insolubles et 2 cmc. pour les cotons solubles.

Une variante de cette épreuve est l'épreuve de Mittasch où on détermine le volume de gaz dégagé par le coton-poudre chauffé à 135°.

4° La perte de poids du coton chauffé à 115° sur un verre de montre ou dans un vase ouvert, pendant six jours, à raison de huit heures de chauffe par jour : c'est l'épreuve américaine de Sy.

5° Enfin, la température à laquelle le coton-poudre se décompose brusquement : c'est l'épreuve de décrépitation.

Purification des cotons-poudres. — De même que c'est à Abel qu'on doit la première épreuve de stabilité des cotons-poudres, c'est à lui qu'on doit leur procédé général de purification. Il consiste essentiellement dans des lavages à l'eau bouillante faiblement alcaline, accompagnés d'un traitement mécanique effectué dans des piles, identiques aux piles de papeteries, et qui réduit le coton à l'état de pulpe. Le détail de ces opérations est extrêmement variable; nous donnerons le suivant à titre d'exemple.

Le coton-poudre, lavé à l'eau froide, est repris dans des chapes et chargé dans de grandes cuves en bois, munies d'un faux fond perforé et d'une cheminée latérale, également en bois, qui leur permet de fonctionner comme une lessiveuse.

La charge d'une cuve est de 1200 kg. On la remplit d'abord autant qu'on le peut; puis on y envoie de l'eau naturelle, calcaire, contenant 0 gr., 2 de carbonate de chaux par litre, et on injecte de la vapeur dans le double fond. Après ébullition, le coton se tasse et on continue le remplissage. On recommence l'opération encore une fois.

Le chargement dure ainsi 4 heures. On maintient ensuite l'ébullition pendant 4 heures ; on évacue l'eau et on procède à un second lavage de 27 heures, suivi de trois rinçages à l'eau froide. Pendant la durée du lavage, le coton cède à l'eau de l'acidité provenant, pour la majeure partie, de la décomposition de produits instables qu'il contient ; mais le coton stabilisé, lui-même, maintenu dans de l'eau à l'ébullition, continue à lui céder une certaine acidité, beaucoup plus faible naturellement qu'avant stabilisation.

Après ces lavages, le coton est passé aux piles où il est transformé en pâte. La durée du pilage est de 6 heures. Pour cette opération, on ajoute à l'eau dans laquelle se trouve le coton, 1 kg., 800 de carbonate de chaux par 1000 kg. de coton.

Une pompe envoie ensuite la pâte formée, contenant environ 85 % d'eau, dans un cuiseur cylindrique, en tôle, muni d'un agitateur, et dans lequel on injecte de la vapeur à 2 kg. de pression. Le cuiseur est ouvert à l'air libre.

La durée du chauffage est de 2 heures au moins.

La pâte passe ensuite dans des mélangeurs où sont formés les lots, puis elle circule dans des coulottes à pente douce, où elle dépose la majeure partie des cailloux, sable, clous, escarbilles, etc., qu'elle peut contenir. Elle passe à travers des tamis oscillants, munis d'une toile métallique, à la perçe de 1 mm. et aboutit à desessoreuses, soit directement, soit après son passage dans des fosses d'égouttage où elle abandonne une grande partie de son eau, et où elle est reprise à la pelle. Lesessoreuses ramènent l'humidité de 80 % à 30 %.

A ce taux d'humidité, le coton-poudre présente une grande sécurité ; il est pratiquement ininflammable : il ne détone pas sous l'action d'une amorce de coton-poudre sec, s'il n'est pas enfermé dans une paroi résistante. Il est employé tel quel pour le chargement de torpilles : on le comprime à la presse hydraulique en gâteaux de formes appropriées, qu'on travaille au besoin comme du carton, au tour ou à la scie ; sa détonation est obtenue

nue avec des cylindres d'amorce en coton, séchés après compression.

C'est également à cet état d'humidité qu'on le comprime en pains parallélépipédiques, que l'on charge dans des caisses étanches pour son expédition dans les fabriques de poudres sans fumée ou dans les dynamiteries.

NITROGLYCÉRINE

Historique. — La fabrication de la nitroglycérine est une opération particulièrement dangereuse, car la nitroglycérine se décompose facilement en présence des acides, et elle est extrêmement sensible aux chocs et aux frictions.

Fabrication. — Actuellement, le seul procédé en usage est le procédé anglais, imaginé par le Colonel Nathan, et qui permet de réaliser, dans le même appareil, la nitration de la glycérine et la séparation de la nitroglycérine de ses acides résiduaux.

Le bain de nitration est constitué par des acides très concentrés, formés avec emploi d'oléum. L'appareil ne renferme aucun organe mécanique en mouvement, et la nitroglycérine n'y traverse aucun robinet susceptible de produire des frictions. Ce procédé permet de préparer par opération des quantités importantes de nitroglycérine avec le maximum de sécurité, et un rendement qui atteint jusqu'à 230 % de la glycérine mise en œuvre.

Le bain nitrant contient, pour 100 kg. de glycérine :

Acide nitrique à 91,5 %	280 kg.
Oléum à 20 % d'anhydride libre	340 kg.

Le mélange est fait dans des appareils en tôle ou en plomb, refroidis par une circulation d'eau dans une double enveloppe ou dans des serpentins; il est agité par un barbotage d'air, comprimé, éliminant les vapeurs nitreuses

préexistant dans l'acide nitrique ou formées pendant le mélange; l'acide est ensuite envoyé dans un jaugeur en charge sur l'appareil de nitration (fig. 8).

Cet appareil est constitué par un récipient cylindrique, en plomb, muni d'un fond plat, incliné, portant une tubulure qui sert à l'introduction et à l'évacuation des acides. La partie supérieure, tronconique, se termine par une tubulure cylindrique, ouverte, munie d'un regard en verre et, à hauteur de ce regard, d'un ajutage en plomb qui sert à l'évacuation de la nitroglycérine formée. L'appareil est muni en outre de deux thermomètres, d'un serpent à trois éléments dans lequel on fait circuler, pendant la nitration, de l'eau ou une saumure provenant d'un frigorifique, et de trois tubes percés de trous, au moyen desquels on agite la masse en réaction en injectant de l'air comprimé. Il possède enfin, sur le fond, un gros ajutage fermé normalement par un robinet en grès, et qui, s'il se produit un emballement, sert à évacuer rapidement tout le contenu dans un grand bac, rempli d'eau, et appelé bac de sûreté. On peut traiter 130 kg. de glycérine par opération dans un appareil dont la partie cylindrique a 1 m. 30 de hauteur sur 1 m. de diamètre.

On introduit d'abord le mélange sulfonitrique; on commence l'agitation à l'air comprimé, puis on fait couler en mince filet, par l'orifice supérieur, la glycérine qui provient d'un jaugeur en charge sur l'appareil; on surveille attentivement la température qui ne doit jamais dépasser 25°.

L'opération dure de 1 heure à 2 heures, suivant la température de l'eau des serpentins de refroidissement. Quand la nitration est finie, on arrête le barbotage d'air et on laisse la nitroglycérine, plus légère, se séparer des acides résiduels : cette séparation dure 1 heure environ. On introduit alors, par le fond de l'appareil, une nouvelle quantité d'acides résiduels provenant d'une opération précédente; le niveau de la nitroglycérine monte dans l'appareil, atteint le regard en verre, puis l'ajutage par où l'explosif s'écoule dans un bac où il est lavé sommairement par agitation avec de l'eau froide. Quand le niveau des acides résiduels atteint à son tour l'ajutage, on arrête leur arrivée.

La nitroglycérine, séparée de l'eau des premiers lavages par décantation, est transportée dans des seaux en gutta-

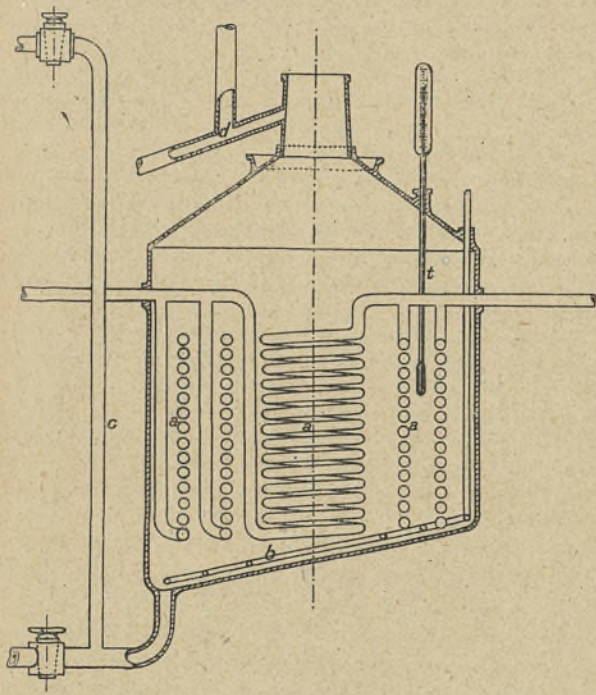


FIG. 8. — FABRICATION DE LA NITROGLYCÉRINE.
APPAREIL NATHAN.

a, Serpentin. — *b*, Agitateur à l'air comprimé. — *c*, Tuyauterie d'arrivée d'acide. — *d*, Tuyauterie d'évacuation de la nitroglycérine. — *t*, Thermomètre.

percha à l'atelier de lavage proprement dit, où elle est brassée, à plusieurs reprises, à l'air comprimé, dans une cuve en plomb, avec de l'eau tiède dont la température est

supérieure à 35°. On intercale souvent dans la série des lavages, un lavage à l'eau alcalinisée, contenant 1 % de carbonate de soude. Le lavage d'une opération, qui est poursuivi jusqu'à ce que le liquide soit neutre au tournesol, dure environ une demi-heure.

On préfère effectuer à la main le transport de la nitroglycérine entre les deux ateliers, afin d'éviter toute tuyauterie qui, si elle contenait de la nitroglycérine, pourrait servir de relai d'explosion entre ces ateliers.

L'explosif, une fois lavé, passe à travers un tamis, puis sur un filtre constitué par du sel marin ou par du verre pilé, placé entre deux molletons; il est ensuite débité en charges correspondant aux différents dosages de dynamite, et transporté, toujours en seaux, aux ateliers d'incorporation.

Les acides résiduaux de la nitration, après repos et décantation des traces de nitroglycérine qui se séparent encore, sont envoyés aux dénitranes, où on sépare et recueille l'acide nitrique qu'ils contiennent.

L'acide sulfurique restant est employé à la fabrication de l'acide nitrique à partir du nitrate.

DYNAMITE

Nature de la dynamite. — La nitroglycérine a été employée quelquefois telle quelle pour l'exécution de travaux publics importants : on la préparait alors sur place et en prenant les plus grandes précautions pour son transport sur les chantiers. C'est ainsi que le D^r Mowbray s'en servit pour le percement du tunnel de Hoosac aux États-Unis. Mais l'emploi de cet explosif ne devint réellement pratique et ne se généralisa qu'après la découverte de la dynamite par le chimiste suédois Nobel.

Tous les explosifs sont plus sensibles et d'un manière plus dangereux lorsqu'ils sont à l'état liquide; la découverte de Nobel fut qu'il imagina de préparer, avec

la nitroglycérine, des explosifs solides, en la faisant absorber par des matières solides; c'est ainsi que sont constituées les dynamites.

Les dynamites se divisent en deux classes, suivant que l'absorbant est un corps inerte ou bien qu'il est déjà explosif par lui-même. Le prototype des absorbants de la première catégorie est la gùhr, terre siliceuse, fossile, constituée par des carapaces d'infusoires : elle peut absorber trois fois son poids de nitroglycérine et permet de préparer une dynamite contenant 75 % de nitroglycérine. D'autres absorbants inertes, moins efficaces, sont constitués par des sables siliceux, de la cendre ou de la brique pilée.

Le meilleur des absorbants actifs est un coton-poudre soluble dans l'éther à 56°, ayant une forte viscosité. Un mélange de 7 à 8 % de ce coton et de 92 à 93 % de nitroglycérine forme une gelée translucide, homogène, appelée gelée explosive, qui constitue la plus puissante des dynamites.

Enfin, pour les mines grisouteuses, on forme des dynamites à absorbants actifs, développant une température assez basse, en ajoutant du nitrate d'ammoniaque à de la gélatine explosive; le pourcentage de nitrate varie de 70 à 88 %; et comme il est lui-même déjà un absorbant, le pourcentage de coton nitré peut être réduit à un taux de 0,6 à 0,25 %.

Nous allons décrire la fabrication de la gomme explosive, qui constitue la dynamite la plus puissante et la plus couramment employée dans les travaux militaires.

Fabrication de la gomme explosive. — Le coton nitré qui arrive des fabriques de coton-poudre avec une humidité de 30 % environ, est tamisé, puis séché dans des séchoirs à air chaud, sur des casiers grillagés, à une température inférieure à 55°. Aucun des points du séchoir ne doit avoir

une température supérieure à 65°. Des thermomètres enregistreurs permettent de suivre ces températures, et des thermomètres avertisseurs actionnent des sonneries d'appel si la température critique est atteinte.

L'incorporation se fait dans des bassines en cuivre étamé, placées dans un bain-marie qui maintient à 55° la température du mélange. On introduit d'abord de la nitroglycérine, puis le coton nitré, et on malaxe la matière à la main. Cette opération dure au moins une demi-heure. On laisse ensuite la pâte reposer plusieurs heures avant de procéder à l'encartouchage. On peut également effectuer le malaxage dans des pétrins mécaniques, analogues aux pétrins de boulanger.

L'encartouchage se fait, soit à la main, soit mécaniquement.

Dans l'encartouchage mécanique, on introduit la pâte dans des boudineuses horizontales où une vis sans fin l'oblige à sortir par des ajutages sous forme de tubes pleins que les ouvrières enlèvent à la main par tronçons de longueur convenable qu'elles introduisent dans les étuis. Toutes les cartouches doivent porter l'indication du dosage de la dynamite qu'elles contiennent.

Elles sont ensuite introduites dans des boîtes en carton dont les vides sont remplis avec de la poudre de liège, et ces boîtes sont emballées dans des caisses en bois, avec couvercle vissé, dont la fermeture est contrôlée par un fil de fer s'engageant dans des trous pratiqués dans le bois de la caisse et du couvercle. Ce fil de fer est scellé par des plombs, de telle sorte qu'on doit le couper pour ouvrir la caisse.

Tandis que le transport de la nitroglycérine par chemin de fer est interdit dans tous les pays, les dynamites peuvent circuler dans les mêmes conditions que la poudre noire. Toutefois on ne peut compter sur cette sécurité relative que tant que la nitroglycérine reste totalement incorporée dans l'absorbant : celui-ci a en effet transformé la nitroglycérine liquide et incom-

pressible en une masse plastique qui peut absorber, dans une certaine mesure, les vibrations et les chocs; mais si la dynamite exsude, c'est-à-dire si elle laisse sinter de la nitroglycérine, elle devient aussi dangereuse que cet explosif.

Lorsque les dynamites sont soumises à une température suffisamment basse (de 1 à 4° au-dessus de zéro pour la dynamite gomme), elles gèlent et leur masse plastique se transforme en une masse rigide, aussi dangereuse que la nitroglycérine elle-même; lorsque la température s'élève de nouveau, il arrive fréquemment que les cartouches se mettent à exsuder et ne sont plus utilisables. On doit d'ailleurs proscrire formellement le réchauffage artificiel de la dynamite, même plastique, par chauffage au bain-marie, car il produit un départ de vapeurs de nitroglycérine, ce corps étant volatil même aux basses températures. Le seul procédé sûr, lorsque les dépôts de dynamite risquent d'être exposés, sous des climats très froids, à de basses températures, est de se ménager le moyen de les chauffer, pour y empêcher la congélation des dynamites.

Pour apprécier les qualités de stabilité des dynamites, on vérifie qu'elles n'ont pas de réaction acide. On détermine leur résistance à l'épreuve d'Abel, à 65°5, et on mesure la vitesse d'exsudation des cartouches placées verticalement, sur un papier filtre, en suivant la rapidité de développement de la tache huileuse que forme la nitroglycérine passant de la cartouche dans le papier filtre.

L'exsudation étant plus rapide lorsque la température s'élève, on peut également découper dans les cartouches, de petits cylindres de 15 millimètres de hauteur et de 15 millimètres de diamètre qu'on maintient 6 jours à 35°. Ces cylindres s'affaissent d'autant plus que la résistance à l'exsudation est moindre. On mesure la hauteur restante.

On mesure enfin la résistance à l'exsudation sous pression, en introduisant une rondelle de matière, surmontée d'un piston en bois, dans un cylindre en bronze, perforé de petits trous le long d'une génératrice, et en chargeant le tout d'un poids déterminé : on note le temps au bout duquel apparaissent à la surface du cylindre des gouttelettes de nitroglycérine.

Les résultats de ces épreuves sont appréciées par comparaison avec une dynamite type.

CHAPITRE VIII

FABRICATION DES POUDRES A BASE DE NITROCELLULOSE

LES POUDRES PROGRESSIVES

Action de la poudre dans l'arme. — Quand le projectile avance dans l'arme à feu, il laisse derrière lui aux gaz de la combustion, un volume de plus en plus grand : si la charge de poudre est complètement brûlée au début du mouvement du projectile, il ne se produit plus de gaz nouveaux pour occuper le surcroît de volume offert, et la pression, qui était au début la pression maxima compatible avec la résistance de l'arme, diminue rapidement, exerçant une action propulsive de moins en moins puissante sur le culot du projectile. Au contraire, si la poudre a une combustion plus lente, avec une charge plus forte, calculée pour développer la même pression maxima, cette pression diminue moins rapidement pendant le déplacement du projectile qui reçoit ainsi une impulsion plus puissante et, par conséquent, s'échappe avec une plus grande vitesse.

Moyen d'obtenir une poudre progressive. — La connaissance de ces phénomènes avait conduit, dès 1860, à rechercher pour les calibres de plus en plus gros mis en service des chargements à longue durée de combustion ; on y parvint, dans une certaine mesure, en augmentant les dimensions des grains de poudre. On fut ainsi conduit à préparer des poudres à grains de plus en plus gros — d'abord en préparant à la presse,

par agglomération de grains et de poussier des meules, des galettes d'une épaisseur déterminée, caractérisant la poudre correspondante; cette galette était découpée avec des couteaux appropriés en grains dont la plus petite dimension était précisément cette épaisseur de la galette initiale; on obtint ainsi les poudres *parallélépipédiques*; — puis, plus tard, en agglomérant de nouveau à la presse une matière composée exclusivement de grains provenant du grenage de matières des meules déjà passées à la presse et préparées avec un charbon spécial, très rétractile, obtenu avec un rendement de 80 à 85 %, à partie de bois de bourdaine cuit à basse température; ces poudres furent appelées *prismatiques brunes* et, avec elles, on parvint, dans une certaine mesure, à obtenir des chargements dont la durée de combustion dépendait, plus sûrement que pour les précédentes, des dimensions données aux grains.

Expériences de M. Vieille. — C'est alors que M. Vieille entreprit l'étude systématique du mode de combustion des matières explosives. Ses expériences poursuivies au Laboratoire, dans une voie toute nouvelle pour l'époque, avec un appareillage créé de toutes pièces, lui permirent d'élucider complètement le mode de combustion des diverses poudres dans les armes à feu, et elles furent couronnées, en 1884, par l'invention des poudres B qui, pendant plusieurs années, assurèrent à notre armement une supériorité considérable.

On admettait jusque-là que les poudres noires à gros grains brûlaient par couches concentriques : les recherches de M. Vieille lui montrèrent que pour ces matières, constituées par l'agglomération à la presse, soit de grains élémentaires, soit d'un mélange de grains et de poussier, l'influence de la compression sur la durée de la combustion s'exerce d'une façon identique.

Pour les compressions les plus faibles, la durée de

combustion de la matière ne diffère pas de celle des éléments juxtaposés qui la constituent; elle est donc indépendante de l'épaisseur.

Pour une compression plus puissante, la durée de combustion devient progressivement de plus en plus longue et atteint des valeurs 4 à 5 fois plus fortes, mais cette durée est toujours indépendante de l'épaisseur : c'est ce type de matières qui constituait les poudres noires ou brunes en service à cette époque.

Dans une troisième phase, la durée augmente très rapidement avec la compression et, en même temps, apparaît et s'accroît l'influence de l'épaisseur.

Enfin dans la dernière phase, sous une compression très puissante, la matière devenant parfaitement compacte, la durée de combustion, qui croît lentement avec la densité, dépend rigoureusement des dimensions du grain.

On ne peut donc espérer avoir une poudre progressive, c'est-à-dire brûlant rigoureusement par couches parallèles, qu'en la mettant sous une forme parfaitement compacte, impossible à réaliser industriellement avec les moyens de compression en usage pour les poudres noires.

Transformation du coton-poudre en une poudre progressive. — Ces considérations appliquées au coton-poudre qui est normalement un explosif brisant, c'est-à-dire à décomposition quasi-instantanée, permirent à M. Vieille de le transformer en une poudre progressive par une agglomération convenable de la matière, agglomération obtenue en gélatinisant le coton-poudre dans un dissolvant approprié. Après élimination de la presque totalité du dissolvant, on obtient une matière cornée, souple, douée d'une grande ténacité; la vitesse de combustion est alors tellement réduite, que l'une au moins des dimensions de la poudre doit être très petite, et

c'est pourquoi les nouvelles poudres se présentent sous formes de plaquettes, de bandes minces, de fils ou de tubes. Cette poudre a, par surcroît, l'avantage de ne pas dégager de fumée au moment du tir.

On distingue deux types de poudres sans fumée : dans les unes, le dissolvant est inerte et on l'élimine presque totalement à la fin de la fabrication. Ce sont :

1° Les poudres B, formées de coton-poudre n° 1, incorporé dans du coton-poudre n° 2, gélatinisé par l'éther à 56° B ;

2° les poudres à base de coton-poudre fortement nitré, mais entièrement soluble ; ce sont les poudres américaines et russes ;

3° Enfin, les poudres formées de coton-poudre n° 1 gélatinisé par l'acétone ou l'éther acétique, auquel on incorpore de la nitroglycérine ; ce sont les *cordites*.

Dans les autres, formées de coton-poudre n° 2, le dissolvant, qui est la nitroglycérine elle-même, fait partie intégrante de la poudre : ce sont les *balistites* et les *filites*.

Nous allons décrire la fabrication des poudres B et des balistites.

FABRICATION DES POUDRES B

Composition des poudres B. — Ces poudres sont constituées par un mélange d'environ 3 parties de CP₁ pour 1 de CP₂ ; la proportion de CP₂ varie de 25 à 50 % suivant la vivacité de la poudre à obtenir et suivant le taux de coton nitré, soluble dans l'éther à 56° B., contenu déjà dans le CP₁. Le dissolvant est formé par un mélange d'éther et d'alcool, titrant de 54 à 56° B., et constitué par environ 5 parties d'alcool à 95° centésimaux pour 9 parties d'éther à 65° Baumé.

Préparation du coton-poudre. — Le coton, qui se présente sous la forme de pains comprimés contenant de 25

à 30 % d'eau, est d'abord émietté, soit à la main, soit dans des appareils mécaniques qui reçoivent le coton à l'intérieur d'un tamis cylindrique et le projettent contre la toile du tamis qu'il traverse en se désagrégeant. On le débarrasse ensuite de la majeure partie de son humidité.

Au début des fabrications, on séchait le coton; cette opération est longue et dangereuse; on le débarrasse maintenant de l'eau qu'il contient en déplaçant cette eau au moyen d'alcool. Cette opération, qui s'appelle la déshydratation, s'effectue dans desessoreuses ou dans des presses utilisant la propriété du coton-poudre, déjà employée dans le procédé de nitration Thomson, de permettre la substitution des liquides qui l'imprègnent, sans mélange appréciable de ces liquides. On recueille d'abord de l'eau, puis de l'alcool mélangé d'eau et contenant de petites quantités de nitrocelluloses. On rectifie cet alcool dans des colonnes de rectification ordinaires, après addition d'eau, s'il est nécessaire, pour l'amener à 45° (afin de précipiter au fond de la chaudière, toujours mouillé de liquide, le coton nitré dissous), et de soude ou de chaux sodée, pour neutraliser les produits acides dégagés pendant le chauffage.

Le coton ainsi imprégné d'une quantité d'alcool, déterminée par l'augmentation de son poids sur son poids initial évalué en coton sec, est introduit dans un malaxeur en fonte où l'on ajoute le complément d'alcool et l'éther nécessaire dans lequel on a dissous le stabilisant. Ce stabilisant est aujourd'hui à peu près universellement constitué par de la diphénylamine, à raison de 0,5 à 2 % du poids de la poudre sèche. On ajoute au coton environ 120 % de dissolvant au total.

Le malaxeur est un cylindre horizontal portant, sur la génératrice supérieure, une porte de chargement, et dont l'un des fonds, mobile, sert au déchargement; une palette, fixée à l'extrémité d'un arbre de rotation traversant le second fond, reçoit en outre un mouvement de va-et-vient commandé par une navette, et brasse la pâte. La charge d'un pétrin est de 60 kg de coton; on y ajoute en outre une certaine quantité de déchets de fabrication. Cette opération dure environ 1 heure 1/2.

La pâte, recueillie en étouffoirs, est ensuite portée aux presses d'étirage.

Étirage. — Les presses les plus complètes sont des presses hydrauliques et portent deux pots de presses, pratiqués dans la même pièce pivotant autour d'un axe vertical. Quand l'un des pots se trouve sous le piston servant à étirer la pâte, l'autre se trouve sous un piston qui sert à pilonner au préalable et à parachever l'homogénéité de la matière, en forçant la pénétration du dissolvant dans toutes les particules de coton.

Pendant le chargement et le pilonage, un tampon obturateur vient se placer sous le pot; après pilonage, le tampon est enlevé et la matière, très consistante, se maintient d'elle-même dans le pot de presse. Une rotation de la pièce mobile l'amène sous le piston d'étirage, pendant que l'autre pot, vidé de son contenu par l'étirage précédent, est amené sous le piston de pilonnement et est chargé de nouveau.

Pour l'étirage, la partie inférieure du pot de presse est munie d'un ou plusieurs cribles destinés à filtrer la matière, puis, d'une pièce portant les ajutages par où la poudre sort, suivant le type de fabrication, soit en bandes minces, soit en tubes.

Essorage. — La pression à laquelle est soumise la pâte pendant l'étirage, varie suivant la dureté de la pâte, c'est-à-dire suivant la quantité de dissolvant qu'elle contient, et suivant la section des orifices de sortie; elle peut atteindre 300 kilogrammes par centimètre carré. A sa sortie de la presse, la matière, encore fortement imprégnée de dissolvant, est molle; on la reçoit sur des toiles sans fin, sur lesquelles elle commence à s'essorer et à durcir. A l'extrémité des toiles, elle est découpée et suspendue sur des bâtons, où son essorage se complète. Pendant qu'elle perd son dissolvant, la poudre se contracte, et elle a finalement une épaisseur qui est souvent seulement la moitié de son épaisseur à la sortie de la presse. Comme c'est cette épaisseur finale qui règle la durée de combustion, la dimension des orifices des ajutages doit être établie avec grand soin et en tenant compte de la contraction constatée par expérience.

Pendant toute cette partie des opérations, la poudre laisse échapper une grande quantité de dissolvant dont la valeur est considérable; on a soin d'aspirer les vapeurs dégagées. En particulier, l'essorage sur bâtons s'effectue dans des galeries ou dans des bacs dont l'atmosphère est mise en circulation par un ventilateur; on extrait ensuite de cette atmosphère, au fur et à mesure, l'alcool et l'éther qu'elle a enlevés à la poudre.

Cette récupération peut se faire, soit par refroidissement amenant la condensation des vapeurs, soit par passage dans des colonnes dans lesquelles circule un liquide absorbant: alcool amylique, acide sulfurique (procédé de Tubize), crésol (procédé Brégeat).

Lorsque la récupération est opérée par refroidissement, le même air circule constamment. Avant de rentrer dans les bacs de récupération, il passe dans un réchauffeur destiné à lui restituer la chaleur absorbée par la volatilisation du dissolvant. Sur ce circuit et avant le réchauffeur, on prélève, au moyen d'un ventilateur auxiliaire, une certaine fraction de l'air de circulation qui passe dans un échangeur de température où il commence à se refroidir, puis dans un frigorifique où, le refroidissement s'achevant, il abandonne les vapeurs qu'il contient, puis, de nouveau, dans l'échangeur de température où il se réchauffe, et enfin il est restitué au cycle primitif dans le réchauffeur précédant les bacs de récupération.

L'essorage dure environ trois heures et laisse encore 25 $\frac{0}{10}$ de dissolvant dans la poudre.

Découpage. — Les lanières ou les tubes sont ensuite découpés en éléments de dimension déterminée d'autant plus longs que la poudre est plus épaisse. Le découpage s'effectue, pour les poudres minces, en les présentant perpendiculairement à un tambour muni de couteaux, ou à une fraise portant une denture hélicoïdale; pour les poudres les plus épaisses, on l'effectue avec un hachoir.

Les brins obtenus sont triés de façon à éliminer tous ceux qui ont des formes irrégulières.

Séchage. — Il faut ensuite éliminer la majeure partie du dissolvant résiduel, de façon que son taux soit assez

faible pour rester constant sensiblement jusqu'au moment du tir, car la quantité de dissolvant contenue dans la poudre influe considérablement sur ses propriétés balistiques, la rapidité de la combustion étant d'autant plus forte que le taux de dissolvant est moindre.

Pour les poudres très minces, dont le dissolvant s'élimine très rapidement, un séchage suffit; pour les autres, afin de ne pas les soumettre trop longtemps à des températures élevées qui altéreraient leur stabilité chimique et étant donné qu'un séchage à l'air durcirait les surfaces et gênerait le départ du dissolvant imprégnant les éléments internes, on met à profit les phénomènes de diffusion; on plonge pour cela la poudre dans de l'eau tiède qui absorbe la majeure partie du dissolvant. Toutefois le trempage ne doit être effectué que sur des poudres ne contenant plus que 15 % de dissolvant et, au besoin, préalablement séchées pour arriver à ce taux; sinon, son action trop intense déforme les brins et rend les surfaces poreuses. Le trempage s'effectue à une température de 70 à 80°. Après trempage, la poudre est portée dans des séchoirs à eau chaude.

A ce stade de la fabrication, la poudre contient une petite quantité d'eau et une petite quantité de dissolvant; si on la porte dans une étuve à 110° et qu'on note les pertes de poids, on constate d'abord une perte rapide correspondant au départ de l'humidité: la perte au bout de quatre heures d'étuvage représente le taux d'humidité de la poudre; puis la rapidité des pertes diminue brusquement et correspond à peu près uniquement au départ du dissolvant: en mesurant alors la nouvelle perte de poids, on obtient un chiffre qui permet d'apprécier la facilité avec laquelle la poudre perd son dissolvant et qu'on appelle *coefficient d'émission*.

Le séchage de la poudre est poursuivi jusqu'à ce que ce coefficient d'émission soit réduit à une valeur fixée suivant les différents types de poudres.

On procède ensuite à des mélanges méthodiques, puis à l'emballage dans des caisses étanches. Cette dernière opération est précédée, pour les poudres à longs brins, du *bottelage*, opération dans laquelle on réunit, au moyen de presses à main ou de presses hydrauliques, un certain

nombre de brins en bottes ou fagots ligaturés pendant la compression avec du cordonnet de soie : ces fagots, d'un poids déterminé, facilitent l'emballage de la poudre et la constitution des charges.

Stabilité des poudres B. — A leur mise en service, on ne leur imposa pas de condition de réception spéciale concernant leur stabilité; elles étaient, en effet, à peu près exclusivement composées de coton-poudre que la marine employait depuis plusieurs années pour le chargement des torpilles, sans avoir rien remarqué d'anormal.

Dans le but d'assurer la stabilité balistique, on réduisit la quantité de dissolvant laissée dans la poudre au minimum compatible avec le maintien de l'état colloïdal; mais, quelques années plus tard, des décompositions spontanées furent constatées à Constantine, à Castres, puis sur l'*Amiral-Duperré*. Les études entreprises alors montrèrent que toutes les poudres B se décomposent à la longue; le coton-poudre dont elles sont constituées subit sa décomposition nitreuse habituelle, mais avec cette circonstance aggravante qu'en raison de son état colloïdal, il retient les produits de la décomposition initiale qui, exerçant sur lui une action nocive, activent progressivement la décomposition. Ces phénomènes chimiques dégageant de la chaleur au sein d'une matière mauvaise conductrice, en élèvent la température qui, lorsqu'elle arrive au voisinage de 180°, provoque l'inflammation de la poudre.

On constata en même temps que l'apparition des phénomènes de décomposition coïncidait avec une diminution notable des résultats donnés par les épreuves de stabilité à 100 et 110°, et qu'ils étaient précédés par la disparition complète du dissolvant résiduel. Cette dernière constatation, à laquelle on attribua une importance considérable, conduisit à ajouter à l'alcool éthyli-

que, employé seul jusqu'alors pour la préparation de l'éther à 56°, un corps très voisin chimiquement, mais à volatilité beaucoup moindre, l'alcool amylique, employé d'abord au taux de 2 %, puis au taux de 8 %. Cette addition améliore affectivement la stabilité réelle des poudres.

La même constatation engagea à restituer aux poudres fatiguées leur dissolvant, et cette opération, qui s'effectuait en trempant les poudres dans un bain d'alcool ordinaire additionné d'alcool amylique, prit le nom de *radoubage*. On constatait effectivement, après le radoubage, un relèvement des épreuves de stabilité, mais sans qu'il fût certain que ce relèvement correspondît à une amélioration de la stabilité réelle.

En même temps, on essayait l'emploi de stabilisants variés : aniline, urée, camphre, diphénylamine qui, incorporés à la pâte, devaient absorber au fur et à mesure les produits dégagés ; mais ces corps nouveaux, très différents chimiquement de l'alcool qui servait alors de stabilisant, ne pouvaient être adoptés qu'après de nombreux essais, étant donné l'ignorance dans laquelle on se trouvait du mécanisme exact de la décomposition des poudres B.

Sur ces entrefaites, la catastrophe de l'*Téna*, puis celle de la *Liberté*, en agitant gravement l'opinion publique, donnèrent une impulsion vigoureuse aux études en cours. C'est alors que les recherches effectuées par M. Marquoyrol, et qui sont à signaler tout particulièrement, vinrent jeter un jour nouveau sur cette question si complexe.

En régénérant à froid, par un traitement au chloroforme, le coton nitré constituant de la poudre, en le soumettant aux diverses épreuves de stabilité et en mesurant son taux d'azote, M. Marquoyrol constata que les diverses poudres, chauffées à sec à 110°, à 75°, à 60°,

subissent une dénitration continue. Ce phénomène présente deux phases distinctes : une première phase de dénitration lente, une deuxième phase de dénitration rapide, à partir de laquelle le coton est définitivement altéré, et où il serait illusoire de chercher à améliorer la stabilité de la poudre par un nouvel apport de dissolvant. C'était la condamnation du radoubage, tout au moins pour les poudres parvenues à un certain degré d'avarie.

Ces premières recherches manifestaient en outre l'énorme supériorité des poudres à la diphénylamine qui, après plusieurs centaines de jours de chauffage à 75°, se maintenaient encore dans la période de dénitration lente. L'examen des poudres avariées montrait dans ces poudres l'existence de nitrites alcooliques instables, produits de l'action sur le dissolvant des vapeurs nitreuses dégagées par le coton, puis d'acides provenant de la décomposition des nitrites : acide valérianique, acide acétique. Ainsi était mis en lumière le rôle des nitrites alcooliques dans la décomposition des poudres.

Le renouvellement de l'atmosphère en contact avec les poudres, apportant chaque fois de nouvelles quantités d'oxygène, favorise considérablement cette décomposition ; il en résulte que les poudres doivent être conservées dans des caisses étanches qu'il ne faut ouvrir que le moins possible. L'humidité est également très nuisible, mais quelles que soient les conditions expérimentales, les poudres à la diphénylamine manifestent une supériorité considérable sur les poudres des anciens types.

L'avarie des poudres, que l'on sait provoquer maintenant à volonté, commence toujours par la surface des brins ; dans la décomposition des poudres à la diphénylamine, ce stabilisant donne d'abord un dérivé nitrosé

par la substitution d'un groupe NO, puis des dérivés nitrés aboutissant à des trinitro-diphénylamines quand l'avarie commence.

Comme ces différents dérivés sont décelables dans les poudres par des réactions colorimétriques, l'emploi de la diphénylamine donne de nouveaux moyens d'investigation sur la stabilité des poudres qui en renferment.

Ces divers résultats montrent combien est complexe la question de la conservation des poudres colloïdales, et l'amélioration des conditions de fabrication et d'emploi de ces poudres ne peut être réalisée que par une collaboration étroite du producteur et du consommateur, par une interpénétration profonde des services permettant à tous les intéressés de posséder la question dans toute son étendue.

BALISTITE

Fabrication. — L'invention des poudres B, dont la composition exacte et la fabrication purent être tenues secrètes pendant plusieurs années, suscita à l'étranger une vive émulation. Nobel qui, dans la dynamite-gomme, gélatinisait déjà le coton nitré par la nitroglycérine, proposa une poudre sans fumée constituée de parties égales de coton-poudre soluble et de nitroglycérine : c'est la balistite actuelle.

De nombreuses formules de poudres à la nitroglycérine furent ensuite proposées : lorsque la teneur en nitroglycérine est inférieure à 50 %, ou lorsque le coton soluble est remplacé par du coton insoluble, comme dans la cordite, il est nécessaire de provoquer ou de compléter la gélatinisation par un dissolvant du coton-poudre (acétone, éther acétique, éther à 56°) et la fabrication, pour ces formules intermédiaires, est com-

pliquée comme celle des poudres B, par l'obligation où l'on est d'éliminer la majeure partie du dissolvant.

Au contraire dans les balistites, le dissolvant est un élément constitutif de la poudre, et leur fabrication s'en trouve notablement simplifiée.

L'absorption de la nitroglycérine par le coton se fait sous l'eau; donc, inutile de sécher au préalable le coton.

Dans une auge en bois, doublée de plomb et remplie d'eau, on introduit le coton-poudre dont la charge est formée, d'ordinaire, de poids égaux de coton soluble et de coton insoluble; on fait un barbotage à l'air comprimé de façon à répartir la pulpe de coton-poudre dans tout le volume; on ajoute le stabilisant, diphénylamine ou aniline, puis on fait couler très lentement la nitroglycérine par une gouttière percée de plusieurs trous, qui la laisse tomber goutte à goutte dans la cuve. Au moyen d'un barboteur de vapeur, on fait monter progressivement la température jusqu'à 60°; on complète l'agitation par un brassage avec une rame en bois. Quand l'absorption, qui dure 1 heure 1/2 à 2 heures, est terminée, on sort la matière de son auge et on la laisse, pendant plusieurs jours, dans des cuves en bois où la gélatinisation se poursuit par capillarité.

On tamise ensuite la pâte pour en améliorer l'homogénéité, puis on la passe dans desessoreuses qui ramènent l'humidité de 70 à 25 0/0. La matière passe ensuite dans des laminoirs constitués par des cylindres en tôle, chauffés à 80° par de la vapeur. Dans les premiers laminoirs, la gélatinisation et le séchage s'achèvent. Après 8 ou 10 laminages, on obtient des feuilles consistantes qui sont passées aux laminoirs finisseurs, dont l'écartement des cylindres est minutieusement réglé pour donner à ces feuilles leur épaisseur finale.

A la fin de ces opérations, l'humidité est inférieure à 1 0/0.

Pendant le laminage, il se produit assez souvent des inflammations qui sont sans danger si les ouvriers ont gants et masques, et s'il n'y a pas de matière, à proximité des laminoirs, autre que les feuilles en cours de travail.

Ces feuilles sont ensuite découpées en lanières et en grains par les procédés habituels, puis les grains sont triés, mélangés et emballés.

On a souvent opposé les poudres à la nitroglycérine aux poudres à la nitrocellulose pour attribuer aux premières une supériorité marquée sur les secondes. En réalité, les unes et les autres contenant de la cellulose nitrée sont sujettes à une décomposition inévitable, et les poudres à la nitroglycérine ont provoqué des accidents aussi graves que ceux dont on a chargé les poudres B. Leur meilleure gélatinisation, l'absence de tout dissolvant volatil pour celles du type des balistites, leur assure vraisemblablement une meilleure stabilité balistique; elles sont plus puissantes que les poudres B; mais cet avantage est compensé par une température de décomposition supérieure de 800° environ à la température de décomposition des poudres B. Or, M. Vieille a montré par des expériences minutieuses que cette température joue un rôle prépondérant dans les érosions provoquées par le tir dans les armes à feu. C'est ainsi que la balistite ordinaire a un pouvoir érosif quatre fois plus fort que celui des poudres B. Cet inconvénient est assez grave pour qu'on ait été conduit à réduire la quantité de nitroglycérine entrant dans la composition de ces poudres à un taux inférieur à 40 %.

Dans les poudres où la gélatinisation est réalisée par la nitroglycérine on ne peut effectuer cette réduction qu'en lui substituant, poids pour poids, des hydrocarbures nitrés, dinitrotoluène liquide par exemple, qui jouent eux-mêmes le rôle de dissolvant. On constitue ainsi des balistites qui ne sont ni plus puissantes, ni plus érosives que les poudres B, et qui sont d'une fabrication aussi simple que celle de la balistite primitive.

CHAPITRE IX

FABRICATION CHIMIQUE DES EXPLOSIFS NITRATION DES CORPS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

ACIDE PICRIQUE

Nitration du phénol par bains peu concentrés. — L'acide picrique a été fabriqué comme matière colorante avant d'être fabriqué comme explosif; c'est une fabrication qui est conduite encore, dans la plupart des usines, suivant des errements anciens, caractérisés par l'emploi de bains nitrants peu concentrés et d'un grand excès d'acide nitrique.

Nous avons déjà signalé (p. 39) que le phénol mis sans précaution en présence d'un bain nitrant subit de violentes oxydations, qui le transforment plus ou moins complètement en goudrons; il est donc indispensable de le protéger avant de réaliser la nitration.

On peut y parvenir de plusieurs manières. Si, par exemple, on le dissout dans un corps inerte, comme le tétrachlorure de carbone, on peut le nitrer avec un assez bon rendement à l'état de mélange de dinitrophénol et de trinitrophénol, en introduisant cette solution dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'acide nitrique à 36°; ce procédé, qui n'est pas encore sorti du laboratoire, ne consomme pas d'acide sulfurique; mais il a l'inconvénient d'employer un corps intermédiaire relativement coûteux et qui, étant très volatil, peut difficilement être manié sans perte sensible.

Dans toutes les fabrications industrielles, le moyen de protection employé consiste dans une sulfonation préalable du phénol.

La nitration elle-même peut être réalisée soit en employant de l'acide nitrique seul, soit en employant un mélange de nitrate de soude et d'acide nitrique. Dans ce dernier cas, on évite la fabrication préalable d'acide nitrique, et on utilise une partie de l'acide sulfurique employé à la sulfonation, pour opérer, pendant la nitration même, la décomposition du nitrate de soude; quant à l'acide nitrique que l'on ajoute au nitrate, il provient de la récupération d'une partie de l'excès d'acide nitrique formé pendant la nitration et dégagé à l'état d'acide nitrique et de vapeurs nitreuses dans des appareils de condensation appropriés. Quand l'acide nitrique doit être fabriqué à partir du nitrate de soude, la marche au nitrate est plus économique, car elle consomme au total moins d'acide sulfurique.

Dans l'un et l'autre cas, la nitration en milieu peu concentré s'accompagne d'une oxydation aboutissant à la production d'acide oxalique et dégageant une quantité abondante de vapeurs nitreuses; la réaction dégage en outre une quantité abondante de chaleur telle que la température atteint 115°, produisant une distillation notable d'acide nitrique et d'eau. Le poids total de monohydrate nitrique, dégagé sous forme d'acide ou de vapeurs nitreuses, est à peu près égal au poids de monohydrate fixé dans l'acide picrique obtenu. Sa récupération s'opère en recueillant les gaz dans un carneau collecteur qui les distribue dans des appareils de condensation : serpentins, tubes de Hardt refroidis par l'eau, ou jeux d'orgue refroidis par l'air, dans lesquels on recueille l'acide nitrique évaporé. Les gaz se rendent ensuite dans des colonnes en grès où on insuffle de l'air, et dans lesquelles on fait une circulation métho-

dique d'eau qui s'enrichit progressivement en acide nitrique par oxydation des vapeurs nitreuses contenues dans les gaz. On compte sur un volume de 16 mètres cubes de colonnes pour la nitration de 100 kilogrammes de phénol à l'heure.

À l'extrémité du circuit, un ventilateur ou un éjecteur à air comprimé produit une dépression assurant la circulation des gaz.

La nitration elle-même s'effectue dans des récipients en matériaux inattaquables aux acides étendus. On en emploie de deux types :

Les uns sont constitués par des terrines en grès, placées à l'intérieur d'un cuvier en bois, sans fond, l'intervalle étant rempli de béton de mâchefer ; le tout est porté par une plateforme de wagonnet et se déplace sur des rails Decauville ; on peut y nitrer à la fois de 25 à 30 kg. de phénol.

Les autres sont fixes et constitués par des cuves en fonte, protégées par un garnissage en briques vitrifiées, bâties avec un mortier au silicate de soude. On peut y nitrer à la fois jusqu'à 500 kg. de phénol.

Les terrines mobiles sont munies à leur partie supérieure d'une gorge circulaire, au fond de laquelle vient reposer un dôme également en grès. Ce dôme porte plusieurs ouvertures pour le coulage du sulfophénol, pour l'introduction d'un thermomètre et de tubes en verre amenant l'air comprimé ; il porte également une large tubulure, munie aussi d'une gorge circulaire au fond de laquelle on vient poser une allonge en grès, mettant en communication la terrine avec le carneau collecteur des gaz. Les gorges sont garnies d'eaux-mères d'acide picrique formant joint hydraulique.

Quant aux terrines fixes, elles sont munies sur les 2/3 de leur surface d'un couvercle plat, formé de plusieurs dalles de volvic assemblées ; la partie antérieure de la terrine est munie d'un couvercle mobile en aluminium ; les dalles portent plusieurs orifices pour le coulage du sulfophénol, pour l'introduction d'un thermomètre et de tubes de soufflage.

Nitration au nitrate de soude. — Quand la nitration se fait au nitrate de soude, on commence par former un dérivé sulfoné en traitant le phénol dans un malaxeur en fonte par trois fois son poids d'acide sulfurique concentré; la température est portée à 100° et maintenue deux heures. On charge dans la terrine un poids de nitrate égal à trois fois le poids de phénol, et un poids d'acide nitrique à 30° Baumé, égal à quatre fois ce poids. Il faut avoir soin de recouvrir entièrement le nitrate par l'acide, car le sulfophénol tombant directement sur le nitrate provoque une réaction tumultueuse pouvant aboutir à une explosion.

La terrine étant mise en ordre de marche, on commence le coulage du sulfophénol; il est indispensable d'agiter la masse en réaction, surtout au début, pour l'homogénéiser et répartir le nitrate; mais cette agitation, qui se fait à l'air comprimé, doit être modérée, car elle provoque un départ d'acide nitrique.

Le coulage doit être réglé de façon que la température monte régulièrement et atteigne 115° à la fin. Il se forme, en effet, tout d'abord du dinitrosulfophénol qui ne se nitre lui-même qu'aux environs de cette température. Comme ce composé intermédiaire, très soluble, est perdu dans les eaux-mères, on a intérêt à maintenir aussi longtemps que possible l'opération à cette température où il se transforme en acide picrique; c'est pourquoi les terrines fixes, dans lesquelles la masse en réaction est plus grande et le refroidissement plus lent, donnent en général de meilleurs rendements que les terrines mobiles. Dans ces dernières, on maintient parfois la température, après le coulage du sulfophénol, par une injection de vapeur.

On procède ensuite à un nouveau soufflage qui évite l'agglomération des cristaux en mottes difficiles à laver, et qui élimine la majeure partie de l'acide nitrique res-

tant dans les eaux-mères. On abandonne ensuite l'opération à elle-même pendant plusieurs heures, et la majeure partie de l'acide picrique se rassemble à la surface.

Quand la nitration se fait en terrines mobiles, on sort à ce moment les terrines de la batterie de nitration, et on les remplace par de nouvelles terrines. Après repos, on ajoute dans les terrines de l'eau destinée à empêcher la cristallisation du bisulfate de soude provenant de la décomposition du nitrate de soude; grâce à cette addition, il reste dissous dans les eaux-mères. Les eaux-mères sont ensuite vidées dans des caniveaux qui les conduisent à des bassins munis de chicanes.

L'acide picrique, extrait des terrines et fortement imprégné d'eaux-mères, est lavé dans des cuviers en bois munis de faux fonds perforés. Les eaux de lavage sont conduites dans les bassins des eaux-mères qu'elles étendent à 25° B. environ, concentration correspondant au minimum de solubilité de l'acide picrique; il se forme ainsi une précipitation notable de produit dans ces bassins. La matière est ensuite essorée, séchée, tamisée et emballée, en général dans des fûts en bois.

Nitration à l'acide nitrique. — Quand la nitration se fait exclusivement à l'acide nitrique, la quantité d'acide sulfurique est réduite jusqu'à deux parties et demie d'acide sulfurique pour une partie de phénol, à condition que l'acide nitrique employé titre au moins 35° Baumé; si ce titre est plus faible, on doit augmenter la proportion d'acide sulfurique, sous peine de voir baisser le rendement, la température à la fin de la nitration n'atteignant plus 115°. Les opérations se conduisent d'ailleurs comme dans le procédé au nitrate.

Ces procédés mis en œuvre avec soin peuvent donner un rendement de 195 % du poids du phénol employé. Ce résultat est obtenu si les eaux-mères contiennent

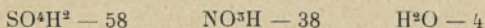
par litre moins de 10 grammes d'acide picrique récupérable par chauffage à 135°, à partir du dinitrosulfo-phénol contenu dans ces eaux-mères; ce résultat doit s'obtenir avec une teneur des eaux-mères en acide nitrique, inférieure à 4 %.

L'acide picrique employé dans les usages militaires doit avoir un taux d'acidité minérale, évaluée en SO_4H^2 , inférieur à 1/1500, un taux de cendres inférieur à 0,20 %, un taux d'humidité inférieur à 0,30 %, un point de fusion différant de moins de 0°,3 du produit pur, et ne pas contenir de picrate de plomb. Nous rappellerons à ce propos que le plomb doit être absolument proscri^t de tout l'appareillage employé à la fabrication de l'acide picrique (Voir p. 104).

Nitration par bains nitrants concentrés. — Cette fabrication aux acides dilués, généralement employée, diffère considérablement, par la concentration des bains nitrants et par l'appareillage, des procédés employés pour la fabrication des autres explosifs nitrés; il est cependant possible d'appliquer ces derniers procédés à la fabrication de l'acide picrique; ils exigent alors des installations plus compliquées avec réfrigération à l'eau et chauffage à la vapeur, et une plus forte consommation d'acide; mais ils donnent de meilleurs rendements, atteignant jusqu'à 220 %.

La nitration s'effectue dans des malaxeurs en fonte, en coulant dans un sulfophénol, un sulfonitrique très concentré. Elle comporte deux phases: dans la première partie du coulage, la température doit être maintenue au-dessous de 50°; puis on la porte progressivement à 80°, et on achève le coulage en amenant la température à 115°. Si l'opération est bien conduite on évite tout dégagement important de vapeurs nitreuses, ce qui rend inutiles les installations de condensation de ces vapeurs. On peut, par exemple, employer un sulfo formé de 400 kg. d'acide sulfurique pour 100 kg.

de phénol, dans lequel on coule 800 kg. de sulfonitrique ayant la composition suivante :



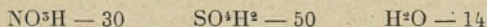
Les eaux-mères sont dénitrées et débarrassées de l'acide picrique qui se précipite, et reconcentrées dans des appareils à cuvettes en quartz ou porcelaine.

TRINITROTOLUÈNE

Fabrication. — La fabrication du trinitrotoluène peut s'effectuer en une seule phase à partir du toluène; c'est ce procédé qui simplifie l'appareillage au maximum, mais il est dangereux et exige des bains nitrants très concentrés. On peut l'effectuer en deux phases, avec production intermédiaire de mono ou de dinitrotoluène. On peut enfin l'effectuer en trois phases, et ce dernier procédé, qui exige le moins d'acide et les acides les plus étendus, est le plus rationnel; on prépare ainsi, successivement, le mononitrotoluène, le dinitrotoluène, puis un trinitrotoluène brut qu'on purifie ensuite; cette fabrication comporte donc quatre opérations successives.

Toutes les nitrations se font dans les nitreurs ordinaires, en fonte, que nous avons déjà décrits; les charges sont déterminées par un jaugeage en volume dans des récipients appropriés.

Pour la préparation du mononitrotoluène, on charge, par exemple, dans un appareil de 3500 litres, 1125 kg. de toluène et on y fait couler 2600 kg. de sulfonitrique ayant la composition suivante :



La température est maintenue, pendant le coulage, entre 20 et 35°; on monte ensuite à 60° et on maintient cette température pendant une heure; puis on envoie le contenu du nitreur dans un décanteur où, après repos, on sépare le

mononitrotoluène de ses eaux-mères qui, ne contenant que des traces d'acide nitrique et de dérivés nitrés, sont envoyées à la concentration sans dénitrification préalable. Le rendement est de 135 à 140 % du poids de toluène employé.

Le bain de nitration peut être constitué également en surdosant en acide nitrique les eaux-mères de la fabrication du dinitrotoluène.

Pour la préparation du dinitro, on emploie un bain nitrant obtenu en surdosant avec de l'acide nitrique les eaux-mères correspondantes de la fabrication du trinitro.

Dans un nitreur de 3500 litres on charge, par exemple, un sulfonitrique formé de 7300 kg. d'eaux-mères de toluène et 700 kg. d'acide nitrique à 43° B., ce qui lui donne sensiblement la composition suivante :

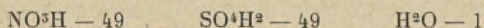
SO^4H^2 — 72 NO^5H — 10 H^2O — 9 N^2O^3 — 5 Tolite — 4

On coule le mononitrotoluène dans l'acide, en laissant monter progressivement la température jusqu'à 90°; on l'y maintient ensuite pendant une heure, puis on envoie le contenu de l'appareil dans un décanteur, d'où on sépare le dinitrotoluène de ses eaux-mères. Le rendement, à partir du mono, est de 130 %.

Les eaux-mères contiennent 7 à 8 % de produits nitreux et 1 % de dinitro. Lorsqu'elles ne sont pas employées à la fabrication du mono, on les dénitre et on les concentre. Parfois, surtout lorsqu'on emploie des dénitrantes constituées par des colonnes garnies d'un remplissage, ces eaux-mères chargées de produits nitrés produisent des obstructions désagréables qu'on évite en les débarrassant au préalable de leur dinitro, par un malaxage avec du mononitro; parfois même on conduit la deuxième phase de façon à ne produire qu'une nitration très incomplète, donnant une petite quantité de dinitro dans une grande quantité de mononitro, et on surnitre directement ce mélange.

Dans le procédé que nous décrivons, seule la troisième phase se réalise avec des bains concentrés exigeant l'emploi d'oléum. Le dinitro qui, lorsqu'il est préparé avec des eaux-mères de trinitro, contient, au sortir des décanteurs,

environ 10 % de trinitro qu'il a extrait de ces eaux-mères, est envoyé directement dans un malaxeur où il est dissous dans le double de son poids d'acide sulfurique à 100 % de monohydrate. Cette dissolution, qui reste liquide à la température ordinaire, est beaucoup plus facile à transporter par tuyauterie et à jauger que le dinitro lui-même; elle est introduite dans les nitreurs; on la porte à 60° et on y coule, pour 100 kg. de dinitro, 150 kg. de sulfonitrique ayant la composition suivante :



La température est élevée progressivement, pendant le coulage, jusqu'à 120°, et on l'y maintient pendant 1 heure 1/2. On refroidit alors jusqu'à 90° et on ajoute une certaine quantité d'eau pour ramener à 60° B., environ, le degré des eaux-mères, afin de réduire au minimum la quantité de trinitro qu'elles garderont en dissolution.

On peut remplacer cette addition d'eau par une addition d'acide nitrique à 43° B.

Le contenu du nitreur est envoyé ensuite dans un décanteur où le trinitro se sépare à l'état liquide de ses eaux-mères. Ce trinitro est distribué ensuite dans des cuves en bois, munies d'agitateurs en bois et d'injecteurs de vapeur, où il est débarrassé, par lavage à l'eau chaude, de son acidité minérale; on le sèche, toujours à l'état liquide, par une injection d'air, puis on le coule dans des plats où il se solidifie. On obtient un rendement de 105 % environ, à partir du dinitro.

Le produit brut obtenu fond, après séchage, entre 77 et 78°, tandis que le produit pur fond à 81°. Il convient tel quel pour le chargement des projectiles après mélange par fusion avec d'autres explosifs; mais s'il doit être employé comme explosif d'amorçage, il est nécessaire de le purifier pour élever son point de fusion au-dessus de 80°.

Purification. — Les impuretés qu'il contient sont formées par les trinitro dissymétriques qui se produi-

sent en petites quantités, et par des produits d'oxydation, trinitrocrésols, acide trinitrobenzoïque transformé dans les lavages en trinitrobenzène, trinitrométhane.

La purification peut s'effectuer, soit par des procédés physiques, en faisant cristalliser l'explosif dans des dissolvants appropriés (alcool ou benzine, par exemple), soit par des procédés chimiques, en détruisant les impuretés dans des conditions telles que le trinitrotoluène symétrique ne soit pas altéré; cette purification, qui est de beaucoup la plus simple, se fait avec un réducteur modéré, le sulfite de soude, par exemple.

Le trinitro sortant liquide des cuves de lavage est envoyé dans de nouvelles cuves, munies d'agitateurs et de serpents pour le chauffage et le refroidissement, où il est malaxé avec son poids d'eau chaude. Dès l'introduction du trinitro, on refroidit de façon à solidifier la matière dans l'eau, en fins cristaux. Quand la température est à 68°, on ajoute un poids de sulfite égal à 10 % du poids du trinitro; après 1/4 d'heure de réaction, on refroidit rapidement jusqu'à 55°; on essore alors la matière sur un filtre à vide, on la lave à plusieurs reprises sur le filtre, puis on l'introduit de nouveau dans des cuves où on la fond et on achève les lavages.

On la sèche ensuite, toujours à l'état fondu, on la solidifie en plaques et on la broie.

On peut améliorer sensiblement le point de fusion du trinitro brut en recueillant le dinitro liquide dans des récipients où il se solidifie lentement; il s'en sépare ensuite une huile constituée en majeure partie par les dinitros isomères : c'est cette huile convenablement purifiée qui est employée dans la fabrication de la balistite atténuée.

Le dinitro égoutté est fondu, dissous dans l'acide sulfurique à 100 % de monohydrate, et la nitration se poursuit comme précédemment.

Dans le procédé que nous venons de décrire, tous les

produits sont manipulés à l'état liquide, ce qui simplifie les opérations, mais n'est pas sans inconvénient sérieux au point de vue de la sécurité, car les tuyaux pleins d'explosifs constituent des relais d'explosion entre les divers ateliers ou les fractions d'un même atelier; aussi préfère-t-on parfois effectuer toutes les nitrations dans le même appareil, en supprimant l'une des phases; à la fin de la trinitration, le produit est solidifié dans le nitreur sous forme de cristaux fins par addition d'acide froid, et il est sorti de l'appareil à l'état solide, sous forme de bouillie cristalline qu'on purifie ensuite.

On exige, en général, du trinitrotoluène employé comme explosif, un point de fusion supérieur à 80°; il doit, en outre, être suffisamment lavé pour ne posséder ni réaction acide, ni réaction alcaline.

Un des grands avantages qu'au début de son emploi on lui a attribué sur l'acide picrique était son manque d'action sur les métaux; en réalité, le trinitrotoluène non purifié, ou le trinitrotoluène imprégné d'acide nitrique dilué, ou d'eaux-mères de nitration diluées, attaque le plomb et forme un sel organique complexe qui s'enflamme facilement par friction quand il est sec, et qui déflagre quand on le chauffe. Avec le fer, le sel obtenu est moins sensible; avec l'aluminium, l'action, sans être nulle, est beaucoup plus faible et le sel obtenu moins sensible encore.

TRINITROXYLÈNE

Fabrication. — Cette fabrication se conduit en trois phases comme celle du trinitrotoluène. Nous ne reviendrons pas sur la mononitration du xylène qui s'opère comme la nitration du xylène-essence que nous avons décrite à propos du traitement des pétroles contenant des carbures aromatiques (voir p. 95).

La dinitration s'opère en traitant le mono par les eaux-mères correspondantes de la fabrication du trinitro, surdosées pour 100 kg. de mononitro, par 67 kg. d'acide nitrique à 43° B.

On coule le sulfonitrique sur le mononitro en maintenant la température entre 50 et 55°; on porte ensuite à 60°; on y maintient la température pendant une heure, on décante et évacue les eaux-mères de la dinitration, à moins qu'elles ne soient employées par surdosage, à la nitration du xylène.

La trinitration exige quelques précautions; en particulier, si l'agitation est mauvaise ou si le dinitro est en présence d'un excès d'acide nitrique, il se produit des goudrons.

Pour éviter cet inconvénient, on dissout, dans le nitreur, le dinitro dans de l'acide sulfurique à 66° B., en employant environ 180 parties d'acide pour 100 de dinitro (procédé Murdour); on coule ensuite, entre 70 et 75°, 110 parties d'un sulfonitrique formé de 2/3 d'acide sulfurique à 66° B. et de 1/3 d'acide nitrique à 93 % de monohydrate.

Quand le coulage est terminé, on porte la température à 90° et on l'y maintient pendant une heure; on refroidit ensuite, en continuant à malaxer, et on vide le contenu de l'appareil sur un filtre qui sépare le trinitroxylène solide de ses eaux-mères. On lave à l'eau froide, sur filtre, pour enlever la majeure partie de l'acidité restante, et on complète par des lavages à l'eau chaude dans des cuves en bois, munies d'agitateurs; puis on essore et on passe la matière au séchoir.

En partant d'un xylène brut ou d'un mononitroxylène obtenu par la nitration directe des pétroles, on obtient, par ce procédé, un trinitro fortement imprégné d'huiles, fondant entre 155 et 160°, et constitué par un mélange de trinitrométa, de trinitropara et enfin de dinitroortho, la concentration du bain étant insuffisante pour produire la trinitration de l'orthoxylène.

On peut le purifier par un traitement avec des dissolvants appropriés, solvant-naphta ou alcool, d'où on précipite du trinitrométa à peu près pur. Si on effectue la trinitration à 110°, le trinitrométa existe dans le produit sous une forme cristalline telle qu'on peut, par simple essorage à la vapeur, éliminer la presque totalité des huiles. On peut enfin, et c'est le procédé le plus rationnel, séparer par sulfonation le métaxylène de ses isomères et, en le nitrant par le procédé que nous avons indiqué, obtenir du trinitrométa pratiquement pur.

Le degré de pureté des trinitroxylènes industriels peut s'apprécier d'après le point de fusion et d'après le pourcentage de soluble dans un dissolvant approprié, l'alcool par exemple, dans lequel le trinitrométa est 15 fois moins soluble à froid que le trinitropara. On peut également, pour apprécier ce degré de pureté, utiliser l'action du sulfite de soude, qui détruit le trinitropara avant d'agir sensiblement sur le trinitrométa et les dérivés dinitrés.

NAPHTALINES NITRÉES

Fabrication. — La nitration de la naphtaline ne présente aucune difficulté spéciale; on peut faire la mononitration, soit au nitrate de soude, soit avec un sulfonitrique étendu, en employant des nitreurs en bois ou fonte, doublés de plomb. Quand la fabrication est poussée jusqu'à la production de dinitro, on peut constituer le bain de la première phase avec les eaux-mères de la deuxième.

On emploie par exemple 1575 kilogrammes d'eaux-mères de dinitro, surdosées de 575 kg d'acide nitrique à 40° B., et on introduit dans ce sulfonitrique, petit à petit, 640 kg. de naphtaline en poudre, en maintenant la température entre 35 et 40°. On chauffe ensuite une heure à 55°. On

obtient ainsi, après lavage et essorage, à partir de naphthaline pure, une mono fondant à 53-54°. La dinitration s'opère en traitant 100 kg. de mono par un sulfonitrique contenant 170 kg. d'acide sulfurique à 72 % et 85 kg. d'acide nitrique à 40° B. On introduit la mono dans les acides en maintenant la température à 40°, puis on chauffe 1/2 heure à 55°; le point de fusion de la dinitro obtenue varie entre 118° et 135°, 100 kg. de naphthaline donnent 130 kg. de mono et 153 kg. de dinitro.

Enfin, par action sur la mono d'un sulfonitrique concentré, on obtient des mélanges de tri et tétranitro-naphthaline.

DINITROPHÉNOL

Fabrication. — Le dinitrophénol se fabrique industriellement, soit à partir du chlorbenzène, soit à partir du phénol.

Dans le premier procédé, on dinitre tout d'abord le chlorbenzène. Cette opération se fait en deux phases, dans des nitreurs en fonte.

Pour la mononitration, on fait couler dans 100 kg. de chlorbenzène un sulfonitrique composé de 89 kg. d'acide nitrique à 43° B. et 133 kg. d'acide sulfurique à 66° B., en maintenant la température entre 40° et 50°; puis on chauffe une heure à 60°; après décantage des eaux-mères on obtient 140 kg. de mononitro, mélange d'ortho et de para, dans lequel le para cristallise par refroidissement.

Pour la dinitration, on coule dans le produit brut de l'opération précédente un sulfonitrique composé de 75 kg. d'acide nitrique à 48° B. et de 220 kg. d'acide sulfurique à 66° B., en maintenant la température entre 60 et 70°; on chauffe ensuite une heure à 95°; après décantation des eaux-mères et lavage, on recueille 172 kg. de dinitrophénol fondant à 46°; les eaux-mères de la deuxième phase, surdosées de 89 kg. d'acide nitrique à 43° B., sont ensuite employées à la mononitration.

Le dinitrophénol est transformé à 100 ou 105°, par

l'action d'une lessive de soude à 40° B., en dinitrophénate de soude, et on précipite de la solution le dinitrophénol, par addition d'acide sulfurique à 50° B.

Dans le deuxième procédé, on ralentit la nitration du phénol en le mélangeant à un corps inerte, à de l'eau par exemple.

Pour cela, dans une terrine en grès, analogue à celles employées pour la fabrication de l'acide picrique et reliée à une batterie d'oxydation des vapeurs nitreuses, on introduit 155 kg. d'acide nitrique à 23° B., et on y coule une émulsion de 10 kg. de phénol dans 55 litres d'eau, en agitant fortement à l'air comprimé la masse en réaction; la température monte à 90° et on continue le soufflage jusqu'à ce qu'elle soit redescendue à 70°. La durée totale d'une opération est de 1 heure 1/2. On laisse ensuite reposer l'opération plusieurs heures; on siphonne les eaux-mères qui sont envoyées aux batteries de récupération d'acide nitrique où elles s'enrichissent en acide nitrique et sont réemployées à la nitration; le dinitrophénol est lavé ensuite.

Dangers du dinitrophénol. — C'est un corps excessivement toxique qui, lorsque son élimination se fait mal dans des organismes affaiblis, active considérablement les oxydations physiologiques, donne une fièvre intense avec hyperthermie, et provoque parfois la mort avec tous les caractères d'une crise d'urémie; le personnel employé à cette fabrication doit être choisi avec soin, protégé contre l'absorption du toxique par des moyens appropriés : masques respiratoires, gants, vêtements de travail serrés aux poignets et sur les pieds, douches à la fin de chaque séance de travail et changement complet des vêtements et sous-vêtements.

LES MÉLANGES D'EXPLOSIFS

Usage de ces mélanges. — La dinitrophénol, qui constitue un explosif moins puissant que l'acide picrique

et le trinitrotoluène; sert, en mélange avec l'acide picrique, à abaisser le point de fusion de ce corps.

L'emploi de tels mélanges, à point de fusion variant de 70 à 80°, est très fréquent dans l'industrie des explosifs; on obtient ainsi des corps pouvant se charger facilement à l'état fondu dans les projectiles et qui, n'étant pas constitués par un corps pur, se solidifient progressivement, sans cristallisation gênante, et en donnant, par contraction, une *retassure* concentrée au centre et à la partie supérieure du chargement, c'est-à-dire précisément à l'endroit où doit être foré le trou destiné à recevoir l'explosif d'amorçage en cristaux fins. Les proportions des composants doivent être telles qu'il ne se produise pas de séparation pendant la solidification; en outre, les mélanges ne doivent, ni se ramollir, ni exsuder à la température maxima à laquelle les projectiles peuvent être soumis, de façon à ne pas imprégner et agglomérer l'explosif d'amorçage qui ne transmettrait plus alors la détonation.

Un nombre considérable de formules ont été proposées et employées; les unes ne comprennent que deux composants, par exemple acide picrique et dinitrophénol, acide picrique et trinitrophénol; d'autres comprennent trois composants: acide picrique, trinitrocrésol, tolite par exemple; l'emploi de plus de trois composants conduit en général à une exsudation inadmissible.

La plupart du temps, ces composés, destinés au chargement par fusion, sont préparés par le mélange des éléments fabriqués séparément. On a proposé quelquefois de les obtenir directement par nitration simultanée; mais ce procédé, plus simple à première vue, est moins pratique et conduit à des mélanges d'une composition moins certaine; il n'a guère été employé qu'à la préparation de mélanges de di et de trinitrophénol, par nitration incomplètement ralentie du phénol.

CHAPITRE X

ORGANISATION D'UNE FABRIQUE D'EXPLOSIFS

Conditions du travail. — Les fabriques d'explosifs figurent en première catégorie des établissements dangereux ou insalubres; aussi dans tous les pays soumet-on à l'approbation des autorités administratives le principe même de leur construction, le choix de l'emplacement et les dispositions adoptées pour les installations.

En général, leurs emplacements sont éloignés des agglomérations importantes, mais tels, néanmoins, que le logement et le ravitaillement du personnel soient possibles; ils sont raccordés aux voies ferrées et desservis par les réseaux électriques de la région; les usines fabriquant les explosifs proprement dits doivent en outre disposer de grandes quantités d'eau et pouvoir évacuer facilement leurs liquides résiduaux.

Dans ces fabriques, les parties des installations affectées aux services généraux (bâtiments d'administration, atelier de réparations, chaufferies, centrales de secours) et à la production de certaines matières premières (acide nitrique, par exemple) ne comportent aucune organisation spéciale; quant à la fabrication des explosifs même, elle est répartie dans des enceintes distinctes, chaque enceinte ne devant correspondre qu'à un seul type de fabrication, et c'est dans cette partie des poudreries qu'on trouve les dispositions caractéristiques, résultant des propriétés spéciales des produits mis en œuvre.

Dangers. — Deux dangers constituent une menace permanente : l'incendie et l'explosion. L'un et l'autre sont toujours à craindre ; mais, suivant la nature des matières et suivant le travail qu'elles subissent, on doit s'organiser surtout contre l'un ou contre l'autre : ainsi, avec les poudres noires, dès que le mélange des trois éléments, soufre, nitrate, charbon, est formé, toute décomposition dégénère immédiatement en explosion. Le danger est de même nature avec les dynamites. Avec les poudres à la nitrocellulose, au contraire, une décomposition spontanée se propage rapidement dans toute la masse, et l'inflammation se transforme en un incendie violent, mais d'une durée très brève, et qui ne dégénère en explosion que si les gaz produits ne peuvent se dégager assez vite.

Avec les explosifs proprement dits, le danger le plus fréquent, c'est l'incendie ; mais lorsque cet incendie s'étend à des masses considérables de matières dont la température augmente progressivement avant qu'elles n'entrent en combustion, la décomposition s'accélère et aboutit à la détonation. Presque tous les incendies généralisés de fabriques d'explosifs se terminent par une explosion qui, en raison des quantités mises en jeu, produisent de véritables catastrophes.

Mesures de sécurité. — Dans chaque bâtiment, le danger est d'autant plus grand que l'explosif est soumis à un travail plus énergique. De là, trois classes de bâtiments : 1^o les ateliers dans lesquels se font les opérations de fabrication ; 2^o les dépôts, où les matières sont entreposées entre leurs passages dans les divers ateliers, et : 3^o les magasins, où sont rassemblés les explosifs complètement terminés et placés dans leurs emballages définitifs.

Les deux mesures fondamentales de sécurité consistent dans la limitation des charges admises dans les divers

bâtiments, ainsi que dans l'espacement de ces bâtiments.

Dans les ateliers, les quantités d'explosifs doivent être limitées aux quantités simultanément mises en œuvre dans la marche normale de l'atelier, et les stocks, tant de matières à traiter que de matières traitées, doivent être réduits au strict minimum par des transports fréquents entre chaque atelier et les dépôts correspondants. Dans les dépôts, les quantités admises sont limitées en général à 10 tonnes. Enfin, dans les magasins, les quantités entreposées atteignent plusieurs centaines de tonnes.

Les ateliers et dépôts sont, le plus souvent, disposés en quinconce et éloignés les uns des autres d'une quarantaine de mètres au moins. Lorsque des explosions sont à craindre, on isole les bâtiments par des levées de terre, ou *merlons*, dont les crêtes sont en terre meuble, exempte de pierres susceptibles de constituer des projectiles; ou encore on les construit avec trois murs forts et une devanture légère, de façon à limiter et à orienter nettement la zone dangereuse. Contre les jets de flamme, on dispose des écrans, le plus souvent en béton armé.

Les magasins dans lesquels, en raison de leur charge, un accident amène les conséquences les plus graves, doivent être placés aussi loin que possible des autres bâtiments et merlonnés.

On peut admettre que l'explosion donne naissance à une onde sur la surface de laquelle est répartie l'énergie provenant de l'explosif: il en résulte qu'à une distance déterminée, les effets mécaniques produits par l'explosion sont proportionnels à la racine carrée du poids des charges décomposées. La distance à laquelle on doit se placer d'un dépôt ou d'un magasin, pour être à l'abri d'effets déterminés, est alors donnée par la formule: $d = K\sqrt{P}$, dans laquelle d est la distance évaluée en mètres, P le poids de la charge en kilog, et K un coefficient qui dépend de la nature de l'explosif et des effets qu'on veut éviter. Avec les explosifs nitrés usuels, s'il s'agit d'éviter la propagation de l'explosion

entre deux dépôts, K peut être pris égal à 0,3. S'il s'agit d'éviter tout effet mécanique important, K doit être pris égal à 10; dans ce dernier cas, avec la poudre noire, il peut être réduit à 5.

L'emploi de merlons, dont la hauteur doit être au moins égale à celle du bâtiment dangereux, permet de réduire considérablement ces distances. Les plantations d'arbres, taillis et hautes futaies mélangés, opposent également un obstacle très efficace à la propagation de l'onde explosive. Dans les plantations d'arbres on doit admettre de préférence les essences à feuillage permanent et proscrire toutes les essences résineuses, trop favorables à la propagation des incendies.

Les distances imposées entre les bâtiments n'auraient aucune efficacité si, dans les intervalles, il existait des charges relais pouvant transmettre l'incendie ou l'explosion; aussi, les véhicules servant au transport des matières ne doivent jamais stationner chargés entre les bâtiments.

Les bâtiments exposés surtout à l'incendie sont construits en matériaux ininflammables (fer, ciment armé, maçonnerie), ou peu inflammables (bois ignifugé, carton d'amiante, briques en poudre de liège agglomérée avec un liant ignifuge). On doit y proscrire les poussières, les chiffons gras, toute cause de friction anormale, de grippage dans les mécanismes. Le sol doit y être maintenu humide et dans le plus grand état de propreté.

Les bâtiments exposés surtout à l'explosion sont construits, tout au moins dans les parties qui doivent céder au choc, en matériaux légers, se fragmentant en petits éléments : bois, panneaux en carton d'amiante ou en briques de liège. Les frictions et les chocs de fer sur fer sont proscrits dans les mécanismes, et le sol doit également être tenu très propre et humide.

Dans toutes les installations, on doit s'astreindre à

des arrêts pendant lesquels on procède à un nettoyage minutieux et à la vérification complète des mécanismes.

Les seules sauvegardes vraiment efficaces dans une fabrique d'explosifs résident, avant tout, dans l'installation judicieuse des bâtiments et de l'appareillage, puis dans des procédés d'exploitation soumis à des règles minutieusement étudiées, constamment perfectionnées par l'expérience journalière, et rigoureusement observées.

Aucune précaution nécessaire ne doit être négligée sous prétexte d'économie, car les accidents qui en résultent correspondent à des dépenses hors de toute proportion avec l'économie escomptée. A ce point de vue, si les fabriques d'explosifs doivent être comme imprégnées de tous les progrès modernes réalisés dans l'industrie, ces progrès ne doivent y être adoptés qu'après une critique très sérieuse des conséquences qu'ils peuvent avoir dans des fabriques aussi spéciales.

Ainsi, c'est une tendance caractéristique de l'industrie moderne que de grouper les fabrications de même nature dans des ateliers de plus en plus importants et de moins en moins nombreux; que d'astreindre les matières traitées à une mise en œuvre continue, réduisant considérablement les prix de revient. De telles tendances, qui rendraient un accident beaucoup plus grave, ne sont admissibles pour une poudrerie que dans la mesure où le permet la puissance des moyens dont on dispose pour combattre l'accident.

D'autre part, les installations électriques, qui sont maintenant d'un emploi général pour l'éclairage ou la production de force motrice, doivent être établies de manière à éviter toute étincelle, tout court-circuit dans les bâtiments; il faut, en outre, rendre impossible toute introduction de poussière combustible dans les cabines des moteurs. En tout cas, toute installation électrique

est à proscrire formellement des magasins dans lesquels les manipulations doivent être faites de jour.

Une cause d'accident non négligeable réside dans les coups de foudre. Aussi, toutes les masses métalliques sont-elles mises à la terre et les magasins sont protégés par des paratonnerres, du type Melsens de préférence.

La lutte contre l'incendie. — Quand l'usine est bien organisée, un accident quelconque reste limité dans ses effets pendant quelques secondes : la lutte doit être alors entreprise immédiatement, et des moyens rudimentaires, seaux d'eau, linges mouillés, utilisés sur-le-champ par un personnel expérimenté, suffisent le plus souvent à empêcher toute propagation de l'accident. Les bâtiments exposés à un incendie doivent être environnés de bouches d'eau alimentées par des réservoirs surélevés, placés eux-mêmes à l'abri des conséquences d'une explosion. Sur ces bouches d'eau sont adaptés à demeure des tuyaux munis de lance dont les jets peuvent rapidement attaquer le feu.

En même temps qu'il met en action les moyens de protection locaux, le personnel doit donner l'alarme : dans ce but, on répartit en général sur la périphérie de l'usine un ensemble de postes téléphoniques permettant de renseigner les organes intéressés sur le lieu exact et l'importance de l'accident; on fait en outre fonctionner des sirènes qui indiquent, par la nature de leur signal, le secteur où s'est produit l'accident et où doivent être envoyées les pompes.

Il est indispensable que le plus grand calme préside à l'organisation des secours. On ne doit maintenir sur le lieu de l'accident que le personnel indispensable; le reste doit redoubler de soins dans l'achèvement des opérations en cours et dans la protection des installations contre la propagation éventuelle du feu.

Les pompes employées le plus souvent sont, soit des pompes à bras, soit des pompes mues par un moteur à essence et portées sur un chariot, sur un wagonnet ou sur un châssis automobile. Les pompiers doivent être choisis avec soin et tenus sans cesse en éveil.

Le personnel. — Le personnel des fabriques d'explosifs est très spécialisé, non pas qu'il effectue des opérations exigeant un long apprentissage, mais parce qu'il doit posséder cette mentalité que seule peut engendrer une longue expérience; les gestes de sécurité sont alors pour lui une habitude, et ceux qui arrêtent l'accident à ses débuts, de véritables réflexes.

Les précautions nécessaires. — On ne doit pas fumer dans l'établissement et même n'y introduire aucun accessoire de fumeur; aussi opère-t-on des fouilles, non seulement à la sortie, comme dans la plupart des usines, mais encore à l'entrée.

L'ouvrier est muni de vêtements spéciaux, incombustibles quand il est exposé à des inflammations, en drap épais quand il est exposé aux projections d'acides. Dans tous les ateliers où sont manipulés des explosifs secs, il doit changer de chaussures en pénétrant dans l'atelier. Le plus souvent cette règle est satisfaite en munissant l'ouvrier de deux paires de sabots : les sabots d'extérieur et les sabots d'atelier. Quand il est exposé à des produits toxiques, on lui donne des lunettes, des masques respiratoires. Dans certaines fabrications particulièrement toxiques, comme celle du dinitrophénol, ou qui exposent les vêtements ordinaires à des inflammations spontanées, comme celle des explosifs chloratés, l'ouvrier change entièrement de vêtements et prend une douche à la fin du travail.

L'application continue de ces précautions exige que le personnel des fabriques d'explosifs, ou tout au moins un noyau important de ce personnel, soit stable.

L'atelier de réparations. — Les règles minutieuses qui président à la confection de l'appareillage exigent également, dans chaque fabrique, un atelier de réparations spécialisé, assurant l'entretien et les réparations conformément à toutes les exigences des fabrications, et composé d'hommes capables de vérifier l'appareillage confectionné à l'extérieur; les cadres de cet atelier et les ouvriers eux-mêmes doivent donc posséder une expérience particulière.

Il est d'ailleurs possible, dans ces fabrications, de payer suffisamment la main-d'œuvre pour avoir le droit d'exiger des ouvriers toute l'attention et tout le soin nécessaires : les matières premières employées sont en effet d'un prix élevé et leurs frais d'achat constituent la majeure partie du prix de revient; les frais de main-d'œuvre au contraire n'entrent que pour une faible part dans le prix de revient; aussi, une modification dans les procédés amenant une amélioration du rendement diminue-t-elle aussitôt le prix de revient bien plus que ne pourrait le faire une réduction du personnel.

Le laboratoire. — Ces considérations justifient déjà l'importance du laboratoire dans les fabriques d'explosifs, car c'est par son action persistante, étendue à tous les stades de la fabrication, que se maintient le rendement; mais son rôle capital se manifeste encore dans d'autres directions : les produits terminés doivent posséder certaines propriétés; aussi est-il nécessaire de vérifier constamment les matières premières et les produits en cours de fabrication pour éviter les rebuts ou en limiter l'importance quand il s'en produit.

Le laboratoire joue également un rôle considérable dans la sécurité de l'usine. En effet, cette sécurité n'est guère faite que de l'expérience acquise dans les accidents antérieurs, et pour tirer d'un accident les enseignements qu'il renferme, il faut exécuter de nombreux

essais qui ne peuvent être menés à bien que par des esprits rompus à la discipline scientifique.

D'ailleurs, au cours de cette guerre, l'industrie chimique et, en particulier, la fabrication des explosifs ont eu à faire si souvent œuvre créatrice que l'importance de la recherche scientifique et de son organe, le laboratoire, n'est plus contestée par personne.

CONCLUSION

Comme nous l'indiquons dans notre préface, nous n'avons pu donner, au cours de cette brève étude, qu'une vision sommaire de l'industrie des explosifs. Nous espérons tout de même avoir réussi à en montrer la complexité profonde. Cette industrie exige une étroite collaboration entre les consommateurs et les producteurs; or cette collaboration ne peut devenir féconde que par une pénétration constante et réciproque entre les personnels: artilleurs, ingénieurs d'artillerie et poudriers doivent se connaître, pouvoir passer d'un service à un autre afin d'adapter les besoins de chacun des services aux possibilités des autres.

Mais le recrutement du personnel doit être encore plus large: au cours de l'âpre guerre qui vient de finir, au cours de la lutte économique non moins âpre qui prolonge cette guerre dans la paix, toutes les ressources et toutes les forces agissantes de notre pays ont été employées et doivent encore être employées pour parvenir à la victoire. De même que l'industrie des explosifs a reçu un concours décisif de toutes les industries chimiques qui lui ont prêté dans la guerre leur person-

nel, leurs traditions et leurs ressources matérielles, de même, en confrontant ces personnels divers, en transformant leur traditions, en adaptant leurs ressources, l'industrie des explosifs a marqué d'une empreinte profonde les industries chimiques, et c'est ainsi que sous la pression impérieuse des événements, ont été mis au point, en quelques mois, sur une échelle grandiose, des procédés qui ne constituaient jusqu'alors que des expériences délicates de laboratoire.

Il est donc indispensable que le personnel des établissements de l'État soit constamment renouvelé, comme pendant la guerre, par un apport de personnel sélectionné dans l'industrie privée, appelé, soit définitivement, soit pour des stages périodiques.

Et c'est par une telle organisation que l'industrie d'État des explosifs qui a rempli sa tâche dans la guerre, parce qu'elle est devenue l'industrie de toute la nation, peut continuer, dans son domaine, à coordonner, contrôler et vivifier les efforts individuels.

Ouvrages à consulter :

Traité des explosifs, par CHESNEAU et VENNIN. — *Les explosifs modernes*, par P. F. CHALON (Paris et Liège, Ch. Béranger, éditeur, 1911) — *Mémorial des Poudres et Salpêtres* (Gauthier-Villars). — *Traité des explosifs*, d'ESCALES (Leipzig). — *Guncotton and its Manufacture* par le Colonel Sir Fred. L. NATHAN (Journal of the Society of Chemical Industry, feb. 27, Londres, 1909). — *Nitroglycerine and its Manufacture*, par le Colonel F. L. NATHAN et W. RINTOUL.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE IV

CHAPITRE I. — Définition et Constitution des Explosifs.

Définition, p. 1. — Éléments chimiques des explosifs, p. 3. — Association des groupes comburants et des groupes combustibles, p. 4. — Éléments combustibles, p. 4. — Supports inertes et éléments comburants, p. 5.

CHAPITRE II. — La Nitration.

Série grasse, p. 9. — Série aromatique, p. 16. — Mécanisme de la nitration, p. 23. — Ethers nitriques de la série grasse, p. 26. — Dérivés nitrés de la série aromatique, p. 33.

CHAPITRE III. — Les Matières premières minérales.

Charbon, soufre, nitrates, p. 46. — Chlorates et perchlorates, p. 52. — Acide sulfurique, p. 55. — Acide nitrique, p. 65.

CHAPITRE IV. — Les Matières premières organiques.

Glycérine, p. 84. — Cellulose, p. 85. — Carbures aromatiques, p. 89. — Phénols, p. 97.

CHAPITRE V. — L'appareillage dans la fabrication des explosifs.

Métal employé dans les appareils, p. 103. — Appareils non métalliques, p. 105. — Manipulation des acides, p. 109. — Nitration, p. 113. — Lavage, p. 116. — Essorage, p. 116. — Séchage, p. 119. — Emballage, p. 127.

CHAPITRE VI. — Fabrication des explosifs par juxtaposition des éléments.

Trituration, p. 128. — Poudres noires, p. 132. — Schneidérîte, p. 137.

Enrobage, p. 138. — Explosifs chloratés, p. 139. — Paraffinage, p. 140. — Ammonal, p. 140.

**CHAPITRE VII. — Fabrication chimique des Explosifs.
Nitration des corps de la série grasse.**

Coton poudre, p. 142. — Nitro-glycérine, p. 153. — Dynamite, p. 156.

CHAPITRE VIII. — Fabrication des poudres à base de nitro-cellulose.

Poudres progressives, p. 160. — Poudres B, p. 164. — Stabilité des poudres B, p. 169. — Balistite, p. 172.

**CHAPITRE IX. — Fabrication chimique des explosifs.
Nitration des corps de la série aromatique.**

Acide picrique, p. 175. — Trinitrophénol, p. 176. — Trinitrotoluène, p. 181. — Trinitroxylène, p. 185. — Naphthalines nitrées, p. 187. — Dinitrophénol, p. 188. — Mélanges d'explosifs, p. 189.

CHAPITRE X. — Organisation d'une fabrique d'Explosifs.

Conditions du travail, p. 191. — Dangers d'explosion ou d'incendie, p. 192. — Mesures de sécurité, p. 192. — Laboratoire, p. 198.

Conclusion, p. 199.

