

## CHAPITRE III.

## NITROGLYCÉRINE ET DYNAMITES.

## A.

## NITROGLYCÉRINE.

## § I.

## HISTORIQUE

La *nitroglycérine* ou *pyroglycérine* fut découverte en 1847 par A. Sobrero, dans le laboratoire de Pelouze; ses propriétés explosives, bien que signalées dès le début, restèrent sans application pendant plusieurs années. On l'employa, en Amérique, sous le nom de *glonoïne*, comme médicament d'un usage très-restreint.

C'est seulement vers 1860 qu'un ingénieur suédois, Alfred Nobel, réussit à préparer la *nitroglycérine* par un procédé rapide et à la faire détoner en vase clos; il reconnut la puissance de ses effets et en recommanda l'emploi pour les travaux de mines ou de minières. Il fit breveter le nouveau produit sous le nom d'*huile détonante* (*Nobel's Sprengöl*), et, dès 1863, il en installa la fabrication en Suède. Ses fabriques de Stockholm et de Hambourg purent bientôt en livrer de grandes quantités, qui s'écoulaient principalement en Angleterre, en Allemagne et en Amérique.

Les explosions qui se produisirent dans le cours des années suivantes (explosion de la fabrique de Stockholm, catastrophes d'Aspinwall et de San Francisco) jetèrent du discrédit sur la *nitrogly-*

*cérine*: la Suède et la Belgique en proscrivirent l'emploi, et la faveur publique ne revint à l'huile détonante de Nobel que lorsqu'on crut avoir démontré que la plupart des accidents étaient dus à des imprudences. Nobel parvint à rendre ce produit inexplusif, ou plutôt moins sensible, par le procédé de la *méthylisation*, et, bientôt après, il prépara une substance d'un emploi commode et relativement peu dangereux, à laquelle il donna le nom de *dynamite*. On vit alors apparaître une foule de matières détonantes dérivées de la *nitroglycérine* (*lithofacteur*, *dualine*, etc.), qui ont été employées dans les mines avec plus ou moins de succès et qui sont également comprises sous le nom générique de *dynamites*.

L'état liquide et les propriétés brisantes de la *nitroglycérine* en ont rendu impossible tout essai d'application au tir dans les bouches à feu.

## § II.

## FABRICATION DE LA NITROGLYCÉRINE.

## I. GÉNÉRALITÉS.

La *nitroglycérine* résulte de l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sur la *glycérine*.

La *glycérine*, qui constitue un élément essentiel des graisses animales, peut s'obtenir de plusieurs manières dans le cours de la fabrication de la stéarine; le procédé qui donne le produit le plus pur et le mieux approprié à la préparation de la *nitroglycérine* est celui de la haute pression. La *glycérine* du commerce contient habituellement 2 à 6 p. 100 d'eau; son poids spécifique varie de 1,24 à 1,26, celui de la *glycérine* pure étant de 1,27, d'après Chevreul, et de 1,28, d'après Pelouze. Elle doit être blanche ou légèrement teintée, sans odeur sensible, et marquer au moins 30° au pèse-sirops à la température de 15°. Elle doit être exempte de sels de chaux ou de plomb, et ne renfermer que des traces de matières grasses: l'acétate tribasique de plomb ne doit produire qu'un trouble léger sans précipitation sensible. Enfin, elle doit être garantie sans mélange avec le sirop de glucose: on reconnaît la présence

de ce dernier corps au moyen de la soude caustique qui donne, à l'ébullition, une coloration brune.

L'acide nitrique marque au moins 48° B. Il doit être garanti sans mélange avec les azotates de soude ou de zinc, et contenir au plus 0,5 p. 100 d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique marque au moins 65°,5 B. Il doit être blanc et ne renfermer ni produits nitreux, ni sulfate de plomb, ni acide arsénique.

Les principes généraux de la fabrication de la nitroglycérine présentent la plus grande analogie avec ceux de la préparation du coton-poudre (p. 627). Il faut surtout éviter, par un mode d'opérations convenable, le dégagement de chaleur provenant de la réaction même, et maintenir aussi constante que possible la concentration de l'acide nitrique : ce dernier résultat est obtenu par l'addition d'acide sulfurique, destiné à absorber l'eau formée.

## II. PROCÉDÉS DE FABRICATION.

### a) Procédés de laboratoire.

Les premiers chimistes qui se sont occupés de la préparation de la nitroglycérine ont opéré sur de petites quantités de matières. Nous nous contenterons d'indiquer succinctement leurs procédés.

Sobrero verse goutte à goutte la glycérine dans le mélange des acides convenablement refroidi; il emploie les proportions suivantes de ces substances :

Glycérine . . . . .	1/2 vol.
Acide nitrique (densité 1,525) . . . . .	1 —
Acide sulfurique (densité 1,831) . . . . .	2 —

On a soin de remuer continuellement la liqueur, afin d'éviter une élévation brusque de température. On laisse la réaction se produire pendant quelques minutes, et l'on jette le tout dans 15 à 20 fois son volume d'eau froide. Le liquide blanchâtre, presque insoluble dans l'eau, qui se précipite au fond du vase, est lavé avec soin, enlevé au moyen d'une pipette, et finalement séché dans le vide.

Präger et Bertram font réagir sur 1 partie en poids de glycérine 8 parties d'un mélange acide présentant la même composition que celui de Sobrero.

Liebe emploie 6 parties du même mélange pour 1 de glycérine, et

prescrit de maintenir la température de la réaction au-dessous de 25°.

De Vrij supprime l'acide sulfurique, et traite 100<sup>re</sup> de glycérine par 200<sup>re</sup> d'acide nitrique concentré.

### b) Procédé de Nobel.

On ne connaît le procédé de Nobel que d'une manière générale, par les brevets qu'il a pris dans divers États (1869).

Nobel prépare d'avance le mélange acide en grandes quantités, en faisant dissoudre 1 partie de salpêtre dans 3,5 parties d'acide sulfurique; la liqueur est refroidie à 0°, et presque toute la potasse se précipite à l'état de sulfate acide. Le mélange liquide ainsi obtenu s'écoule, en même temps que la glycérine et en proportion convenable, par un tube qui aboutit dans un vase où l'on produit une vive agitation : la réaction s'achève sans qu'il soit utile de refroidir la liqueur. La nitroglycérine est ensuite lavée à grande eau et séchée.

C'est seulement lorsqu'on se sert d'acide nitrique très-concentré (densité 1,52) que l'on est obligé à d'assez grandes précautions. D'après Lieke, Nobel s'est probablement servi, à l'origine, d'un mélange d'acide sulfurique avec de l'acide nitrique faible (densité 1,30).

### c) Procédé de Kopp.

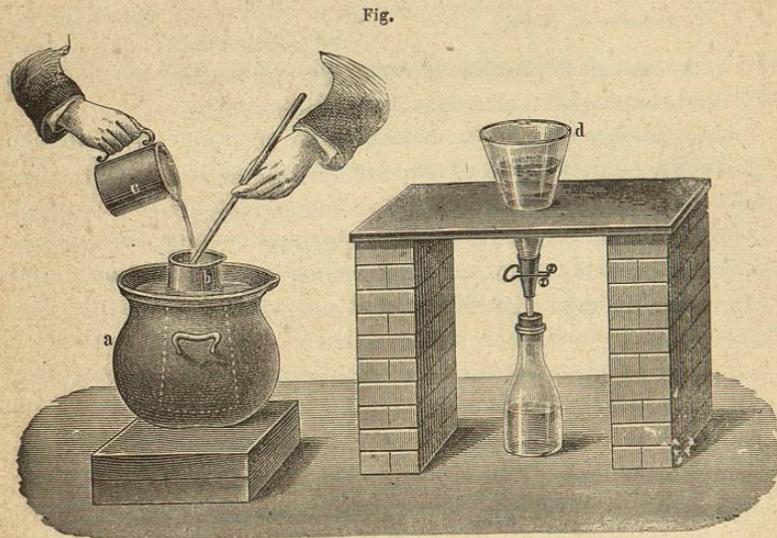
E. Kopp a fait connaître d'une manière complète le procédé appliqué par lui avec succès à la fabrication de la nitroglycérine; il se proposait principalement de trouver une méthode simple, qui permit de préparer le produit sur le lieu même des travaux et presque au moment de l'emploi.

D'après les documents les plus récents, Kopp prépare le mélange acide en faisant passer des vapeurs nitriques dans de l'acide sulfurique (densité 1,834) contenu dans les flacons d'un appareil de Woolf. La liqueur ainsi obtenue (*nitriksäure*, acide nitré) peut être transportée dans des vases en fonte ou en fer forgé, qu'elle n'attaque pas; on évite ainsi les inconvénients qui résultent de l'usage des ballons de verre, en raison de leur fragilité.

Les ustensiles nécessaires pour la fabrication de la nitroglycérine sont les suivants (*fig. 88*) : un grand vase en grès *a*, pour le refroidissement et le lavage de la nitroglycérine; un vase en fonte *b*, pour le mélange, avec un trait de repère marqué à l'intérieur et à l'extérieur; une mesure en fer-blanc ou en porcelaine *c*, pour la glycérine; un entonnoir en verre *d*, muni d'un tube de caoutchouc, d'une

pince pressante et d'un tuyau de dégagement; enfin, une tige en fer, portant une marque, pour agiter le mélange.

Le vase *a* contient 5 à 6 litres d'eau à la température de la glace-



fondante; on y plonge le vase *b*, qui renferme 2<sup>8</sup> d'acide nitré et dans lequel on verse peu à peu 0<sup>35</sup> de glycérine. On remue la liqueur pendant 5 minutes avec la tige de fer, on lave le produit brut dans des vases en grès tels que *a*, on décante et l'on élimine les dernières traces d'eau à l'aide de l'entonnoir séparateur *d*.

Le procédé de Kopp se recommande par sa simplicité et par sa rapidité: on peut faire 3 ou 4 opérations en 1 heure. On obtient chaque fois 0<sup>5</sup> à 0<sup>7</sup> de nitroglycérine, ce qui correspond à un rendement de 143 à 200 p. 100, le rendement théorique étant de 246 p. 100. Mais le produit ainsi préparé ne possède pas le degré de pureté qui serait indispensable pour un emmagasinage un peu prolongé; en outre, d'après Champion, si l'on verse à la fois une trop grande quantité de glycérine, la liqueur s'échauffe en dégageant des vapeurs rutilantes, avec formation d'acide oxalique, et se trouve en partie projetée en dehors du récipient *b*.

Procédé de Rudberg.

Rudberg, de Stockholm, a recommandé (1868) un appareil d'un

Fig. 89.

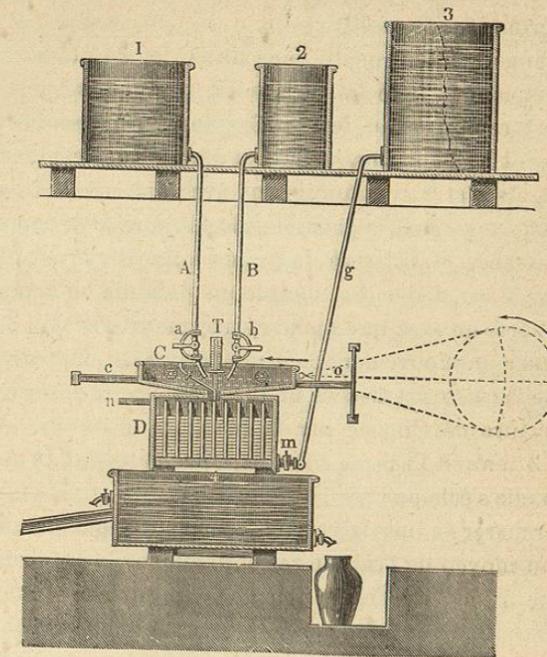
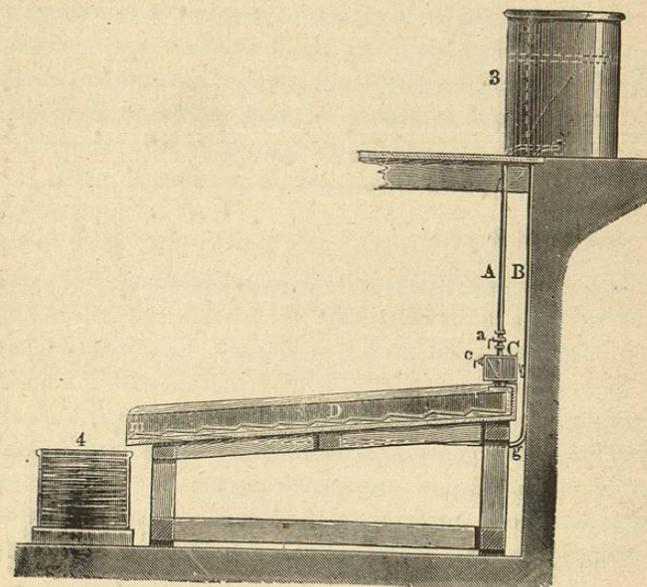


Fig. 90.



manièrement facile pour la préparation continue et sans danger de la nitroglycérine (*fig.* 89 et 90).

Le mélange acide, préparé dans un cuvier de plomb, est soutiré dans le récipient 1; le récipient 2 reçoit la glycérine pesée; le récipient 3 est rempli d'eau froide. Ces vases sont munis de tuyaux d'écoulement A, B, *g*, auxquels sont adaptés des robinets *a*, *b*, *m*. Les récipients 1 et 2 communiquent avec une caisse C, placée au-dessus d'un long canal D garni de plomb, divisé en compartiments formant escalier et enfermé dans une auge imperméable en bois; cette caisse C est suspendue comme un pendule ou repose sur des roues, en sorte qu'avec une bielle et une manivelle (*fig.* 89) on peut lui imprimer un mouvement continu de va-et-vient; à la partie inférieure de la caisse est disposé un thermomètre T, destiné à indiquer la température développée par la réaction. L'eau qui s'écoule du récipient 3 remplit l'espace compris entre le canal D et l'auge en bois, d'où elle s'échappe par le tuyau *n*.

Pour préparer la nitroglycérine, on commence par nettoyer le canal D au moyen de l'eau de refroidissement; puis on fait écouler le mélange acide dans l'entonnoir de C en ouvrant le robinet *a*, et l'on communique à la caisse un mouvement oscillatoire qui permette au mélange de se répandre dans les différents compartiments du canal D. Dès que les acides commencent à s'échapper de ces compartiments, on fait arriver la glycérine en ouvrant le robinet *b*. La réaction est terminée lorsque les liquides ont cessé de s'écouler du canal D. On les recueille dans le récipient 4, qui contient de l'eau: la nitroglycérine, qui se dépose au fond, est lavée avec soin. La température doit être maintenue au-dessous de 30°.

On ignore le rendement obtenu par ce procédé.

e) Procédé de Mowbray.

On doit à Mowbray d'assez notables perfectionnements apportés à la fabrication de la nitroglycérine. Ce produit, spécialement préparé pour les travaux du tunnel de Hoosac, dans le Massachusetts (7860<sup>m</sup> de longueur), devait être le plus souvent fait sur place; la consommation, qui était en moyenne de 75<sup>k</sup> par jour, s'est élevée à 150000 litres environ, sans qu'on ait eu aucun accident à signaler.

L'atelier de fabrication avait environ 45<sup>m</sup> de longueur. Dans 9 longs bacs en bois, surélevés de 1<sup>m</sup> au-dessus du sol, se trouvaient 116 bonbonnes en grès, contenant chacune 17 livres d'un mélange

acide préparé comme celui de Kopp (p. 677), dans lequel on faisait préalablement passer un fort courant d'air pour en chasser les vapeurs nitreuses; ces bacs étaient remplis d'un mélange de glace et de sel marin jusqu'à 0<sup>m</sup>,1 environ au-dessous de l'ouverture des bonbonnes. Sur une tablette était disposée une série de bouteilles correspondant à ces dernières et contenant chacune 2 livres de glycérine pure, qu'on faisait tomber goutte à goutte dans le mélange acide au moyen de siphons en caoutchouc. Sous la planchette passait un tuyau en fer dans lequel on refoulait de l'air froid et sec, qui se dégageait par des tubes de verre dans la bonbonne même. Ce courant d'air, en même temps qu'il opérait le mélange des liquides, avait l'avantage d'empêcher leur échauffement et de balayer les vapeurs nitreuses au fur et à mesure de leur formation: on sait, en effet, que la tendance à une décomposition spontanée paraît être favorisée par la présence de l'acide hypoazotique.

Pendant l'opération, qui durait 1<sup>h</sup> 1/2, on surveillait attentivement la température du mélange au moyen d'un thermomètre; on évitait un échauffement exagéré en agitant vivement la liqueur ou en ralentissant l'écoulement de la glycérine. La réaction terminée, on versait le contenu de deux bonbonnes dans un réservoir rempli de 180 litres d'eau environ; la nitroglycérine qui se déposait était soigneusement lavée, 3 fois avec de l'eau et 2 fois avec une solution étendue de soude, puis décantée dans des vases en verre ou en grès.

Le rendement obtenu par cette méthode est très-élevé: 21<sup>k</sup> de glycérine donnaient, en moyenne, 47<sup>k</sup> de nitroglycérine (théoriquement 51<sup>k</sup>,7), ce qui correspond à un rendement de 223,8 p. 100 (théoriquement 246 p. 100). La nitroglycérine pure, incolore, était congelée et conservée dans des flacons en fer-blanc; on pouvait la transporter dans cet état.

Le procédé de Mowbray se distingue par le soin avec lequel sont exécutées les diverses opérations. La durée du lavage est de 72 heures, et celle de la cristallisation de 48 heures.

f) Procédés de Champion et Pellet.

On doit à Champion et Pellet plusieurs procédés de fabrication de la nitroglycérine, fondés sur cette remarque que la durée de la réaction, évaluée ordinairement à 10 ou 12 minutes, peut être réduite sans inconvénient à quelques secondes.

L'appareil employé pendant le siège de Paris consistait en un ser-