

veur analogue, sauf la double enveloppe, au barbotteur précédemment décrit. Après avoir tourné les manivelles pendant quelques minutes, on fait écouler l'eau, on remet de l'eau nouvelle, et l'on recommence la même opération tant que l'eau emporte quelque trace d'acidité. Le nombre des lavages successifs peut varier de 10 à 18, suivant la pureté de la glycérine employée; pour arriver à neutraliser plus facilement la substance, on ajoute à l'eau de lavage, dans deux opérations, 100<sup>gr</sup> environ de bicarbonate de soude.

La nitroglycérine lavée, qui est trouble, émulsionnée et même hydratée, est filtrée à travers des éponges dans un cylindre en tôle forte dont le fond est percé de trous; ces éponges sont comprimées entre le fond du cylindre et une rondelle de bois également percée de trous et surmontée d'une tige de fer filetée qui s'engage dans un écrou à oreilles. Le tout repose sur un entonnoir en fer-blanc, placé au-dessus de vases cylindriques également en fer-blanc; on recommence, au besoin, l'opération, jusqu'à ce que la nitroglycérine sorte parfaitement limpide. Ce mode de filtration repose sur la propriété que possède l'éponge de se saturer à la fois d'eau et de nitroglycérine, en enlevant à celle-ci toute l'eau qu'elle peut contenir.

La nitroglycérine parfaitement neutre, anhydre et limpide, est envoyée à l'incorporation (p. 700).

Le rendement obtenu par ce procédé varie de 185 à 190 p. 100.

### § III.

#### PROPRIÉTÉS DE LA NITROGLYCÉRINE.

##### I. PROPRIÉTÉS PHYSIQUE

La nitroglycérine, parfaitement séchée et purifiée, constitue un liquide huileux, d'un jaune clair, sans odeur et d'une saveur brûlante; sa densité est de 1,6.

Elle possède, même en petites doses, des propriétés vénéneuses très-marquées. D'après Schuchardt, qui en a fait l'expérience sur lui-même, si l'on avale une goutte de nitroglycérine, on éprouve des douleurs de tête et des vertiges accompagnés d'une lassitude générale; si l'on absorbe, par mégarde, une plus grande quantité

de liquide, les accidents deviennent plus graves: on ressent des frissons, des nausées, et l'on finit même par perdre connaissance. Les vapeurs de nitroglycérine paraissent également, bien que dans de moindres proportions, produire les mêmes effets; on a pu toutefois constater, dans la plupart des cas où des plaintes ont été exprimées sur les inconvénients de cette substance, que le commencement d'empoisonnement provenait du contact direct de la peau avec le liquide: c'est pour cette raison que les ouvriers sont souvent munis de gants spéciaux. On recommande, comme contre-poison, d'absorber du café noir et de se frictionner avec une solution de potasse caustique ou d'acide iodhydrique, qui décompose le liquide en reconstituant la glycérine. Schuchardt croit que la nitroglycérine traverse la peau et subit une décomposition en présence du sang, peut-être avec formation de protoxyde d'azote.

D'après Werber, on peut découvrir des traces de nitroglycérine en se servant d'un mélange d'aniline et d'acide sulfurique concentré: il se produit une coloration rouge pourpre, qui tourne au vert par addition d'eau.

La nitroglycérine se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et la benzine; les procédés de purification qui lui sont généralement appliqués reposent sur son insolubilité presque complète dans l'eau.

Refroidie jusqu'à + 8°, la nitroglycérine se congèle et forme une masse cristalline en augmentant, d'après la plupart des auteurs, de 1/16 de son volume environ; Mowbray a observé, au contraire, une contraction de 1/24. Cette divergence doit tenir à la pureté du produit employé par Mowbray, et notamment à l'absence d'acide nitreux.

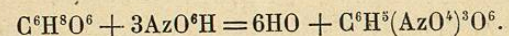
La nitroglycérine gelée fond vers + 11°; elle présente dans cet état moins de dangers qu'à l'état liquide, parce qu'elle détone moins facilement par le choc; on affirme cependant que la rupture des cristaux suffit pour provoquer l'explosion. Elle doit donc être maniée avec beaucoup de prudence; il faut surtout prendre les plus grandes précautions pour la dégeler. Cette dernière opération ne doit jamais s'effectuer en employant la chaleur directe d'un foyer: il faut se contenter de plonger la matière dans l'eau tiède (cf. p. 703); on doit également proscrire d'une façon absolue l'usage d'instruments durs ou tranchants. Les transports de la nitroglycérine gelée en Suède n'ont donné lieu qu'à un petit nombre d'accidents: ceux



de Bochum et de Hirschfeld ont été attribués uniquement à un défaut de prudence dans l'opération du dégelage.

## II. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Il est aujourd'hui établi que la nitroglycérine a pour formule  $C^6H^5Az^3O^{18}$ , et qu'elle dérive de la glycérine par la substitution de 3 équivalents d'acide hypoazotique à 3 équivalents d'hydrogène, d'après la formule :



On peut déduire de cette réaction la quantité d'acide nitrique nécessaire pour opérer la transformation de la glycérine et, par suite, le rendement théorique en nitroglycérine : on trouve ainsi que 100 parties de glycérine, traitées par 205,4 parties d'acide nitrique, produisent 246 parties de nitroglycérine. Le rendement pratique est toujours inférieur à 246 p. 100, à cause de la formation de produits accessoires et de l'attaque incomplète de la glycérine.

L'analyse de la nitroglycérine présente les plus grandes difficultés, en raison de l'extrême facilité avec laquelle se produit la décomposition spontanée de la substance; elle se ferait, d'ailleurs, d'une manière analogue à celle du coton-poudre. Beckerhinn a exécuté sur un échantillon de nitroglycérine deux analyses qui lui ont donné les résultats suivants :

ÉLÉMENTS.	PROPORTION RELATIVE DES ÉLÉMENTS.		
	Observée.		Calculée par la formule $C^6H^5AzO^5_3$
	a	b	
Carbone. . . . .	15,42	15,62	15,85
Hydrogène. . . . .	2,27	2,40	2,20
Azote. . . . .	»	17,90	18,50

Quant à la constitution chimique de la nitroglycérine, elle est mise en évidence par un grand nombre de réactions. Si la nitroglycérine était, comme on l'a d'abord admis et comme paraît l'indiquer

son nom, une combinaison nitrique (de la glycérine trinitrée), elle se transformerait, sous l'influence d'un agent réducteur tel que l'hydrogène naissant ou le sulfure d'ammonium, en un amide, par analogie avec l'acide picrique et les autres dérivés nitrés de la benzine. La réduction de ce corps explosif a, au contraire, pour résultat de régénérer la glycérine; l'action des alcalis caustiques donne naissance à de la glycérine et aux nitrates correspondants. Il s'ensuit que la nitroglycérine est un éther de l'acide nitrique et que sa formule rationnelle doit s'écrire  $C^6H^5(AzO^5)^3$ , la glycérine constituant un alcool triatomique qui a pour formule  $C^6H^5(HO^2)^3$ : le véritable nom de l'huile détonante de Nobel serait donc *nitroglycéride* (éther nitrique de la glycérine).

## III. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.

### a) Inflammation et décomposition spontanée.

La nitroglycérine donne lieu à des phénomènes de décomposition lente qui peuvent présenter, dans la pratique, les plus graves inconvénients.

Les causes de cette décomposition n'ont pas encore été bien nettement définies : on les attribue souvent à une mauvaise purification des produits. Aussi la nitroglycérine, destinée à être conservée en magasin ou à subir des transports, doit être livrée à un état de pureté absolue. La décomposition spontanée de la matière est particulièrement favorisée par la présence de petites quantités d'acide nitrique ou d'acide hypoazotique. Il se produit, par suite de l'oxydation, de l'acide glycérique et de l'acide oxalique, comme l'ont montré Warren de la Rue et Müller; Liebe et List ont également constaté la présence de l'acide oxalique dans la nitroglycérine de fabrication ancienne; enfin Beckerhinn, étudiant l'action d'un mélange d'ozone et d'oxygène sur un échantillon de nitroglycérine dont il avait préalablement vérifié la pureté par une analyse chimique (p. 688), a trouvé que l'oxydation avait lieu à la température ordinaire, avec formation d'acide glycérique et d'acide nitrique. En même temps, la partie attaquée se colore en vert, en dégageant des vapeurs nitreuses, du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique.

D'après List, tout danger disparaît lorsque les produits gazeux peuvent s'échapper librement dans l'atmosphère; dans le cas con-



traire, l'excès de pression qui se développe à l'intérieur du récipient peut provoquer une explosion. Les instructions du Conseil des mines de Dortmund prescrivent d'enterrer la nitroglycérine qui présente une coloration verdâtre. On peut d'ailleurs s'assurer de la stabilité et de la qualité des produits en y introduisant de temps en temps un morceau de papier de tournesol, qui ne doit accuser aucune réaction acide. De cette condition dépend la valeur industrielle de la nitroglycérine; car un produit qui a éprouvé un commencement de décomposition n'est pas seulement d'un maniement très-dangereux, il a encore perdu une partie de sa force explosive.

b) Explosion et détonation.

La nitroglycérine possède, comme la plupart des substances explosives (p. 494), deux ordres d'explosion.

L'explosion du premier ordre ou détonation, observée pour la première fois par Nobel (1864), se produit par l'action du fulminate de mercure ou par le choc. — Si l'on frappe d'un coup de marteau quelques gouttes de nitroglycérine placées sur une enclume, les particules choquées détonent seules, et les parties voisines ne sont généralement pas enflammées; mais, si la substance est simplement recouverte d'une feuille de papier, la détonation se propage dans toute la masse. De fortes secousses font détoner la nitroglycérine gelée. On provoque enfin la détonation de la nitroglycérine liquide par le choc d'une balle de fusil d'infanterie, tirée à une distance maximum de 150<sup>m</sup>: pour une distance supérieure, la matière reste intacte. — La détonation de la nitroglycérine, sous l'influence d'une forte amorce fulminante, a pour effet d'entraîner l'explosion de certaines substances peu inflammables ou même tout à fait inexplosibles, avec lesquelles elle peut se trouver mélangée. Ainsi, le binaire de nitrate d'ammoniaque et de charbon (p. 606), additionné de 15 p. 100 de nitroglycérine, détone avec une grande violence; on provoque de même la décomposition du chlorate de potasse, des sulfates mélangés au charbon, du chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

On réalise l'explosion du second ordre soit par une élévation de température, soit par le contact de corps en ignition.

Il suffit, d'après Nobel, d'élever la température de la nitroglycérine jusqu'à 180°, pour en provoquer l'explosion instantanée; si l'on chauffe avec précaution, on observe, vers 100°, un dégagement d'acide hypoazotique. On peut même, d'après E. Kopp, produire

l'évaporation de la nitroglycérine en élevant très-lentement la température. Leygue et Champion, en opérant par la méthode précédemment indiquée (p. 446), ont obtenu les résultats suivants :

- A 185° ébullition, avec dégagement de vapeurs jaunes;
- 194° volatilisation lente;
- 200° évaporation rapide;
- 217° déflagration violente;
- 241° explosion;
- 257° explosion violente;
- 267° déflagration moins vive;
- 287° légère déflagration;

Au rouge sombre, pas de déflagration (état sphéroïdal).

Ce dernier résultat est confirmé par Kopp, qui, en laissant tomber une goutte de nitroglycérine sur une plaque métallique chauffée au rouge, n'a obtenu qu'une faible déflagration.

Suivant Nobel, une certaine quantité de nitroglycérine ne peut faire explosion que si toute la masse est portée à une température d'au moins 180°. Cette circonstance serait, dans la pratique, d'une importance considérable: c'est ainsi que de la nitroglycérine, enflammée à la température ordinaire, pourrait déflagrer lentement sans explosion, et serait entièrement consumée avant d'avoir atteint la limite voulue de température; c'est encore ainsi que certains incendies paraissent n'avoir pas présenté toute la gravité qu'on pouvait redouter, lorsque la nitroglycérine ne se trouvait pas accumulée en trop grandes quantités. Toutefois, de semblables résultats ne doivent être acceptés qu'avec une extrême réserve, et l'on pourrait citer nombre d'expériences plus récentes qui en diminuent singulièrement la valeur.

La nitroglycérine s'enflamme difficilement par le contact d'un corps en ignition. Elle éteint une allumette et refroidit un fil de platine rouge: il se produit alors une simple volatilisation de la substance. Mais on réalise facilement l'explosion du second ordre par la combustion d'une petite quantité de poudre ordinaire.

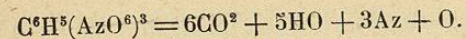
c) Combustion.

La combustion de la nitroglycérine donne naissance à un grand



volume de produits gazeux, avec un dégagement considérable de chaleur.

D'après Berthelot, la réaction pourrait être représentée par la formule suivante :



On voit que la nitroglycérine jouit de la remarquable propriété de dégager plus d'oxygène qu'il n'en faut pour brûler ses éléments combustibles; l'oxygène en excès peut toutefois, surtout sous les pressions faibles, s'unir avec l'azote libre pour donner du bioxyde d'azote : aussi Berthelot conseille-t-il de mélanger la nitroglycérine avec des substances oxydables. D'après la formule précédente, 1<sup>k</sup> de nitroglycérine donne 710<sup>l</sup> de gaz ramenés à la pression de 0<sup>m</sup>,760 et à la température de 100°, soit 1135<sup>l</sup> de produits gazeux pour 1<sup>l</sup> de matière. Le premier chiffre est 3,5 fois et le second 6 fois plus fort que les chiffres correspondants pour la poudre ordinaire. Si l'on tient compte de l'énorme quantité de chaleur dégagée, on trouve que 1 vol. de nitroglycérine exerce 10 fois autant d'action que 1 vol. de poudre ordinaire. Nobel regarde 1 vol. de nitroglycérine comme équivalant à 13 vol. de poudre, et 1<sup>k</sup> de la première substance à 8<sup>k</sup> de la seconde; il calcule que 1 vol. de sa nitroglycérine dégage 1298 vol. de produits gazeux, qui sont portés à 10384 vol. par la chaleur développée, tandis que, dans les mêmes circonstances, 1 vol. de poudre ne produit que 800 vol. de gaz.

Ces résultats théoriques ne sont qu'approximativement confirmés par l'expérience. En effet, la marche de la réaction n'est pas encore exactement connue, et, le fût-elle, il faudrait pouvoir tenir compte des phénomènes si complexes de dissociation résultant de l'énorme élévation de température qui se trouve réalisée (p. 502).

Il n'a été fait jusqu'à présent qu'un seul essai destiné à déterminer les produits gazeux de l'explosion de la nitroglycérine, et encore dans des conditions sensiblement différentes de celles de la pratique.

L'Hôte plaçait dans un eudiomètre à parois très-épaisses, à la surface du mercure, une petite boule de verre contenant environ 0<sup>m</sup>,006 de nitroglycérine; il introduisait ensuite 10<sup>cc</sup> de mélange détonant, qu'il enflammait par l'étincelle électrique : la boule de verre était brisée et la nitroglycérine faisait explosion. Le gaz produit était incolore, mais il attaquait progressivement la surface du mercure

en donnant naissance à du nitrate de protoxyde de mercure. Il résulte des mesures effectuées par l'Hôte que 1<sup>k</sup> de nitroglycérine ne dégage que 284<sup>l</sup> de gaz ramenés à 0° et 0<sup>m</sup>,760. Enfin, l'analyse chimique a indiqué la composition suivante de ces produits :

Acide carbonique. . . . .	45,72
Bioxyde d'azote. . . . .	20,36
Azote. . . . .	33,92

L'Hôte ayant négligé de doser la vapeur d'eau formée, on ne saurait accepter comme définitif le volume gazeux qu'il a mesuré. En outre, l'explosion s'étant produite sous une pression faible, on peut admettre, en se reportant aux résultats trouvés pour le coton-poudre (p. 647), que le bioxyde d'azote, dont la proportion était considérable, doit disparaître plus ou moins complètement dans les circonstances ordinaires de l'explosion de la nitroglycérine.

d) Chaleur de combustion et force.

La chaleur de combustion de la nitroglycérine est de 1720<sup>cal</sup>, d'après Roux et Sarrau (p. 479), et de 1786<sup>cal</sup>, d'après Berthelot (p. 481). La température de combustion paraît être presque double de celle du coton-poudre (p. 484).

Les forces relatives correspondant aux explosions des deux ordres sont, d'après Roux et Sarrau (p. 495) :

$$f_2 = 4,80, \quad f_1 = 10,13.$$

Les valeurs théoriques de  $f_2$ , calculées par Sarrau et par Berthelot (p. 497), sont 4,55 et 7,40.

§ IV.

USAGES DE LA NITROGLYCÉRINE.

Les expériences de sautage exécutées depuis 1864 avec la nitroglycérine, et surtout avec les produits qui en dérivent, ont montré que ces substances sont bien supérieures, sous le rapport de leur puissance explosive, à toutes les matières essayées jusqu'alors, le coton-poudre excepté. A partir de 1867, on a abandonné, en Europe,