

NOTE

SUR LES

EXPLOSIFS NITRÉS (1)

Par la découverte de l'acide picrique en 1788, du coton-poudre en 1845, de la nitroglycérine en 1847, le minage, qui depuis des siècles s'effectuait exclusivement à la poudre noire, entra dans de nouvelles voies. En outre, au cours de ces dernières années, on a réalisé une série de combinaisons chimiques qui ont trouvé un vaste champ d'application dans l'industrie des explosifs.

Le nombre des explosifs nitrés employés dans les travaux miniers a considérablement augmenté et il est intéressant de présenter ces substances dans une étude d'ensemble.

Nous ne dirons rien des explosifs simples, dont les propriétés sont généralement connues.

La première qualité exigée d'un explosif est un grand effet utile.

La substance la plus puissante est, comme on sait, celle qui, dans le plus petit espace, développe la plus grande masse de gaz, à la plus haute température et dans le moindre temps, c'est-à-dire celle qui, sous la plus grande densité de chargement, possède la plus haute température d'explosion et la plus grande vitesse de propagation de l'explosion.

Pour présenter une haute température d'explosion, les gaz doivent avoir une chaleur de formation élevée.

Dans les travaux souterrains, il est en outre exigé que ces gaz ne soient pas vénéneux et que, mêlés à l'air atmosphérique, ils ne forment pas des mélanges détonants.

Il n'y a pour ainsi dire que l'anhydride carbonique (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O) qui remplissent ces conditions.

(1) Par M. le Bergassessor STEGEMANN. — Extrait et résumé du *Glückauf* par M. l'Ingénieur des mines C. NIEDERAU.

En ce qui concerne l'anhydride carbonique, la quantité mise en liberté par la déflagration des explosifs est si réduite qu'elle n'a pas d'influence sur la respiration des ouvriers.

Il en résulte que les éléments les plus avantageux pour entrer dans la composition d'un explosif sont le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'oxygène (O).

L'oxygène de l'air atmosphérique n'est pas utilisable. On a pensé à celui de l'air liquide, qui possède un fort pouvoir oxydant. Des essais entrepris de divers côtés ont montré qu'il n'avait pas la stabilité désirable.

Comme corps riches en oxygène, on peut faire usage des diverses espèces de salpêtre, de chlorate de potasse et d'autres sels. Mais le corps le plus important dans la technique des explosifs est l'acide nitrique (HNO³), lequel joue le principal rôle dans la préparation des explosifs nitrés. Cet acide contient environ 76 % d'oxygène à l'état liquide et peut en céder les 2/3.

L'acide nitrique peut exercer son action chimique comme suit :

1° Oxyder;

2° Nitrer, c'est-à-dire que le groupe NO² peut, dans les combinaisons chimiques des corps organiques, prendre la place de un ou plusieurs atomes d'hydrogène : c'est ainsi que s'obtiennent les produits nitrés;

3° Former des sels avec des bases (production de nitrates et d'eau);

4° Former avec des alcools des esters (éthers composés) et de l'eau.

Dans la chimie des explosifs, ce sont les actions reprises sous les 2° et 4° qui sont utilisées et c'est sur elles que reposent les progrès faits depuis 60 ans dans cette science.

Dans les explosifs, le carbone est introduit sous forme de charbon de bois, houille ou coke. L'emploi du charbon de bois de bourdaine est trop connu dans la fabrication de la poudre noire que pour en parler ici.

Pour les mêmes raisons que celles signalées à propos de l'oxygène, l'hydrogène à l'état gazeux n'est pas utilisable. On pourrait, il est vrai, recourir à l'acide azothydrique N³H, mais comme il détone très facilement, il n'est pas encore employé en pratique.

Plus importants que les corps qui contiennent du carbone ou de l'hydrogène séparément, sont ceux qui contiennent ces éléments réunis. Le nombre de ces substances est très élevé et elles peuvent donner lieu à de nombreuses combinaisons.

Ainsi qu'il a été dit, l'acide nitrique peut dans ces corps remplacer

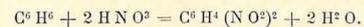
un ou plusieurs atomes d'hydrogène pour former des combinaisons mononitrées, dinitrées ou trinitrées.

Suivant que l'hydrogène remplacé est réuni ou non par de l'oxygène au noyau primitif, on a affaire à un ester ou à un corps nitré.

Nous pouvons aborder à présent les principaux explosifs.

Un corps bien connu est le benzol C⁶H⁶; dérivé du goudron de houille, il est contenu dans les huiles légères qui proviennent de la première distillation.

Suivant que le benzol est soumis à l'acide nitrique concentré, à basse ou à haute température, la réaction s'effectue d'après l'une des deux équations :

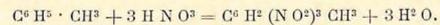


On obtient ainsi soit le mononitrobenzol, soit le dinitrobenzol.

Ces combinaisons sont des corps nitrés parce que l'hydrogène remplacé était uni directement au carbone.

Le dinitrobenzol est un corps dur, de couleur jaunâtre, qui trouve son application dans la fabrication de la roburite.

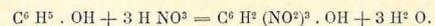
Un autre dérivé du goudron de houille est le toluol C⁶H⁵CH³ que nous pouvons supposer provenir du benzol par le remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupe CH³ radical du méthane. Traité par l'acide nitrique, le toluol donne également des combinaisons nitrées, par exemple du trinitrotoluol d'après l'équation :



Ce corps entre dans la composition de la donarite en usage dans les travaux des mines de sel.

Par la distillation du goudron, on obtient également le phénol C⁶H⁵OH, que nous pouvons également supposer dérivé du benzol par le remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle OH.

Par la nitration, on obtient le trinitrophénol ou acide picrique suivant l'équation :



L'acide picrique et les picrates interviennent dans les explosifs employés par l'art militaire (lydite).

Les autres dérivés du goudron peuvent également subir la nitration.

Passons à la série de la paraffine dont les corps jouissent de la propriété de ne pas être attaqués à froid par des oxydants énergiques.

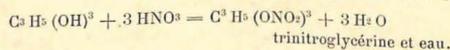
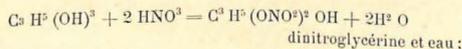
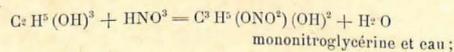
Le premier terme de cette série est le méthane ou grisou CH_4 ; le deuxième, l'éthane C_2H_6 ; le troisième, le propane C_3H_8 , etc.; ces termes ont pour formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, et on connaît même le terme $\text{C}^{25}\text{H}^{52}$.

Ces paraffines se rencontrent dans le pétrole américain et dans les huiles de goudron obtenues par la distillation sèche de la tourbe ou du lignite. Dans ces corps, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe hydroxyle donne des alcools.

Du méthane, on tire l'alcool méthylique ou esprit de bois CH_3OH , de l'éthane l'alcool éthylique ou esprit de vin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, du propane l'alcool propylique $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, etc. Outre ces alcools dits monoatomiques, on connaît les alcools polyatomiques où plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical OH, par exemple l'alcool propylique triatomique $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ou glycérine.

Les alcools sont neutres, mais mis en présence d'acide, ils donnent de l'eau et des éthers composés ou esters.

La glycérine traitée par l'acide nitrique donne suivant le procédé employé trois esters différents, à savoir :

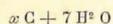


La dernière combinaison a été jusqu'ici simplement dénommée nitroglycérine; elle a été découverte par Sobrero et introduite dans la pratique par Nobel.

Les deux premiers esters sont connus depuis peu de temps.

La propriété principale de la dinitroglycérine est de ne pas se congeler par les plus basses températures.

Si nous nous tournons vers le règne végétal, nous rencontrons les hydrates de carbone, combinaisons d'hydrogène, carbone et oxygène répondant à la formule générale :



Parmi ces corps se trouve la cellulose, qui existe dans toutes les

cellules des plantes et notamment à l'état très pur dans le coton et la moëlle de sureau; sa composition chimique est $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^n$, probablement $(\text{C}^6\text{H}^{15}\text{O}^5)^2$.

Par l'action de l'acide nitrique sur la cellulose, on obtient des nitrocelluloses plus ou moins nitrées suivant la concentration de l'acide employé, la température et la durée de l'opération.

Par exemple, quatre ou six groupes nitrés peuvent remplacer le même nombre d'atomes d'hydrogène du coton, et on obtient soit le coton-collodion $\text{C}^{22}\text{H}^{36}\text{O}^6(\text{O}\text{NO}^2)^4$, soit le coton-poudre $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^4(\text{O}\text{NO}^2)^6$.

Le premier de ces corps est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, le second ne l'est pas.

Par dissolution de 8 parties de coton-collodion dans 92 parties de trinitroglycérine, Nobel inventa, en 1876, la gélatine-dynamite qui est une masse gélatineuse, de couleur jaune et d'une grande brisance. On en fait usage dans les travaux à la pierre, notamment dans le creusement des tunnels.

Comme complément, on peut citer l'acide fulminique, acide organique de la formule $\text{C}(\text{NO}^2)(\text{CN})\text{H}^2$ non connu à l'état libre, et ses sels, les fulminates, lesquels explosent très facilement par la chaleur ou le choc.

Le plus important de ces sels est le fulminate de mercure employé pour la fabrication des détonateurs.

Comme on le voit les corps nitrés sont des combinaisons chimiques et non des mélanges mécaniques; si une explosion s'effectue dans une molécule de ces corps, elle se transmet immédiatement à toute la masse.

C'est précisément dans l'homogénéité des explosifs nitrés que l'on doit rechercher la cause de la brisance plus grande qu'ils possèdent par rapport à d'autres qui ne sont que des mélanges.

Avec la poudre noire, malgré l'emploi des moyens les plus parfaits, on ne peut pas arriver à en diviser les éléments jusqu'à la molécule, et avec les meilleurs mélangeurs, on ne parvient pas à obtenir un produit homogène dont toutes les parties répondent à la même composition chimique.

Un autre avantage des explosifs nitrés est leur gazéification complète lors de l'explosion.

Outre les éléments oxygène, carbone et hydrogène, les corps nitrés renferment encore de l'azote qui se retrouve à l'état élémentaire après la déflagration. Cet azote augmente la masse des gaz mis en liberté et

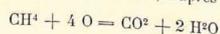
élève leur tension; mais comme il doit être échauffé, il emprunte de la chaleur aux autres gaz et il en résulte que la tension finale du mélange peut être abaissée. Quoi qu'il en soit, le rôle de l'azote est des plus important.

Par les formules de structure, on voit qu'il est d'abord fixé à l'oxygène, il sépare ce dernier des substances inflammables carbone et hydrogène et empêche toute explosion prématurée. Cependant comme l'oxygène se trouve dans un état peu stable parce qu'il est uni à l'azote, il se fait qu'il suffit du choc d'un détonateur pour opérer son départ et l'oxydation du carbone et de l'hydrogène.

Les explosifs nitrés ont la même composition qualitative que les atmosphères grisouteuses: les premiers sont des combinaisons chimiques de carbone, hydrogène, oxygène et azote, tandis que les dernières sont des mélanges de méthane, oxygène et azote.

Sous le rapport de l'explosibilité, les corps accusent entre eux autant de différences que les divers mélanges grisouteux.

Un mélange de grisou et d'air atmosphérique présente son maximum d'explosibilité lorsqu'il y a en présence une partie en volume du premier contre dix parties du second; d'après l'équation:



il n'y a pas d'excès de méthane, ni d'oxygène.

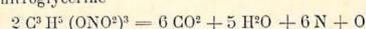
De même, parmi les corps nitrés, le plus explosible est celui qui renferme exactement la quantité nécessaire d'oxygène pour transformer le carbone en anhydride carbonique et l'hydrogène en eau.

Si nous examinons les corps que nous avons étudiés plus haut, nous verrons qu'aucun d'entre eux ne satisfait complètement à cette proposition.

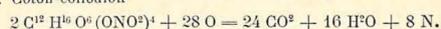
Les explosions s'accomplissent suivant les équations ci-après (en prenant deux molécules de la substance):

1. Trinitrotoluol
 $2 \text{C}^9 \text{H}^2 (\text{NO}_2)^3 \text{CH}_3 + 21 \text{O} = 14 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}$
2. Acide picrique
 $2 \text{C}^6 \text{H}^2 (\text{NO}_2)^3 \text{OH} + 13 \text{O} = 12 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}$
3. Mononitroglycérine
 $2 \text{C}^3 \text{H}^5 (\text{ONO}^2) (\text{OH})^2 + 9 \text{O} = 6 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{N}$
4. Dinitroglycérine
 $2 \text{C}^3 \text{H}^5 (\text{ONO}^2)^2 \text{OH} + 4 \text{O} = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{N}$

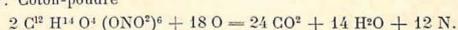
5. Trinitroglycérine



6. Coton-collodion



7. Coton-poudre



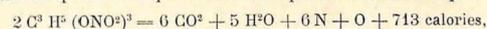
Il en résulte que la trinitroglycérine seule donne de l'oxygène, et que les autres corps ont trop peu de ce gaz. Si on calcule la proportion d'oxygène en % et en poids, on obtient le tableau suivant:

1. Trinitroglycérine	+ 4 % oxygène.
2. Dinitroglycérine	— 18 % id.
3. Coton-poudre	— 24 % id.
4. Coton-collodion	— 44 % id.
5. Acide picrique	— 45 % id.
6. Mononitroglycérine	— 53 % id.
7. Trinitrotoluol	— 74 % id.

C'est dans la trinitroglycérine que le rapport de l'oxygène aux éléments combustibles est le plus favorable; cette substance est d'ailleurs détonante par elle-même et pour absorber l'oxygène en excès, on lui ajoute certains produits.

Quant aux autres corps, ils exigent tous une addition de matières riches en oxygène pour suppléer à ce qui manque de ce gaz, et comme il s'agit d'un mélange mécanique, la force de l'explosion est diminuée.

Dans notre tableau, la trinitroglycérine occupe la première place; lors de l'explosion, elle fournit également plus de chaleur que les autres explosifs ainsi qu'il résulte de l'équation thermo-chimique:



les poids moléculaires étant comptés en grammes.

La trinitroglycérine est l'explosif le plus puissant parmi les corps nitrés et cette qualité constitue un danger lors de la fabrication, pendant le transport et l'emmagasinage de ce produit. Dans les dérivés de cette substance le danger est moindre, mais il existe quand même.

C. NIEDERAU.