



Contribution à l'étude des nitrocelluloses

<https://hdl.handle.net/1874/273792>

1921

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE
DES NITROCELLULOSES



G. DE BRUIN

u.

A. qu.
192

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES NITROCELLULOSES

A. 4^e = 192, 1921.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES NITROCELLULOSES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR.
J. A. C. VAN LEEUWEN HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 14 NOVEM-
BER 1921 DES NAMIDDAGS TE VIER UUR

DOOR

GERRIT DE BRUIN

GEBOREN TE ZALTBOMMEL

BEDRIJFSCHIEF DER SCHIETKATOEN- EN NITROGLYCERINEFABRIEK
TE OUDERKERK A/D. AMSTEL



A. W. SIJTHOFF'S UITGEVERSMAATSCHAPPIJ — LEIDEN
MCMXXI

TABLE DES MATIÈRES

Bij de voltooiing van dit proefschrift is het mij een aangename taak, U, Hoogleraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn welgemeenden dank te betuigen voor hetgeen Gij aan mijne wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

In het bijzonder richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, hooggeachte promotor en tot U, Hooggeleerde COHEN.

Uw beider onderricht en voorbeeld hebben een onvergetelijken indruk op mij gemaakt en zullen voorzeker hun invloed blijven uitoefenen gedurende mijn verder leven. Voor de belangstelling, die ik van Uwe zijde voortdurend mocht ondervinden sinds ik, nu ruim 7 jaar geleden, de universiteit moest vaarwel zeggen, betuig ik U mijne groote erkentelijkheid. Door de tijdsomstandigheden is het mij niet mogelijk geweest een proefschrift te bewerken onder Uwe directe leiding en ik betreur, dat mij daardoor de gelegenheid is ontgaan nog in meerdere mate van Uwe rijke kennis en ervaring partij te trekken.

Uwe belangrijke colleges en Uw vriendschappelijke omgang, Hooggeleerde KRUYT, zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Zeergeleerde STRENGERS, met genoegen denk ik terug aan den tijd, dat ik als Uw assistent ben werkzaam geweest.

Ten slotte ben ik U, Hooggeachte *Directie* der N. V. „*De Gezamenlijke Buskruidmakers van Noord-Holland, Utrecht en Zeeland*”, grooten dank schuldig, omdat gij mij hebt veroorloofd de in dit proefschrift verwerkte gegevens te publiceeren.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
I. Introduction	I
II. La constitution des nitrocelluloses et les degrés de nitration	2
III. La stabilité des nitrocelluloses	6
IV. Rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 95° des nitrocelluloses	8
V. Rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 132° des nitrocelluloses	13
VI. La solubilité des nitrocelluloses dans le mélange d'alcool et d'éther.	15
VII. Rapport entre le taux d'azote et la solubilité dans le mélange éthéro-alcoolique des nitro-celluloses.	17
VIII. Discussion des résultats	19
Résumé	32

I. Introduction.

„En considérant l'étude persévérante et détaillée faite au sujet de la nitration de la cellulose, on se demande involontairement, pourquoi nos connaissances sur ce procédé, au point de vue théorique, sont si médiocres ?

.... Les causes principales de notre ignorance à ce sujet se trouvent dans la nature même des éthers nitriques de la cellulose, pour lesquels on n'a pas encore établi ni de nombre assez exact, ni de classification”.

Ces paroles ont été prononcées par A. W. SAPOJNIKOW au Congrès International de chimie appliquée à Londres ¹⁾, et, depuis lors, notre connaissance dans ce domaine n'a pas encore fait beaucoup de progrès, malgré des efforts multiples.

En faisant des recherches sur les nitrocelluloses on se heurte continuellement à de grandes difficultés. La matière première se prête très mal à la recherche scientifique ²⁾. Il est impossible de se procurer de la cellulose absolument pure ; on est donc obligé de se servir d'une matière plus ou moins impure. Quiconque a étudié la littérature du sujet pourra aisément citer plusieurs cas, dans lesquels les spécialistes ont obtenu des résultats très différents, probablement parce qu'ils se sont servis de matières premières de qualités différentes.

La forme la plus pure de la cellulose est la fibre de coton. Le coton à l'état brut ne peut pas être employé pour la nitration ; il faut en éliminer d'abord des graisses, gommés etc. et il faut de plus le rendre hydrophile, pour que plus tard les acides soient absorbés avec rapidité. Cette purification, à moins d'avoir été effectuée avec le plus grand soin, peut déjà être cause que la fibre est attaquée et que par conséquent la matière première est rendue impure. Pendant

¹⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffw. 4, 441 (1909).

²⁾ Voir l'opinion de GUTTMANN : Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen, Berlin, 1909, p. 85.

la nitration, et encore davantage après, pendant la purification de la nitrocellulose, peuvent avoir lieu une foule de réactions, capables d'avoir une grande influence sur les qualités du produit.

Si l'on tient compte de ce fait, il faut même s'étonner que les recherches faites avec de petites quantités de nitrocellulose, fabriquées dans le laboratoire, aient pu donner quelques résultats.

C'est pourquoi certains spécialistes se sont servis, pour leurs recherches, de nitrocelluloses fabriquées dans l'industrie. Ceci est déjà un pas dans la bonne direction, parce que ces nitrocelluloses sont en général un mélange des produits de plusieurs nitrations de quantités considérables de cellulose, qui ont subi ensemble la purification. Ainsi nous excluons, en tous cas dans une certaine mesure, des résultats dûs à des circonstances fortuites pendant la nitration. Cependant, même en opérant ainsi, il reste des objections à faire, car, dans l'industrie non plus, on n'a pas réussi à obtenir un produit constant, quand la matière première, i. c. le coton, n'est pas tout à fait homogène. Les résultats des recherches, faites sur une quantité déterminée de nitrocellulose technique, ne peuvent ni être déclarés valables pour une nitrocellulose quelconque, ni même être considérés comme une moyenne.

Pour échapper à ces difficultés il ne nous reste qu'un moyen; il nous faut faire marcher de front l'industrie et les recherches scientifiques. Pour autant que les intérêts de la fabrique ne s'y opposent pas, il faut que l'industrie soit rendue propre aux recherches théoriques, et si possible il est à désirer que l'expérimentateur scientifique soit aussi à la tête de la fabrication, parce que lui seul comprend combien il importe que ses ordres soient exécutés minutieusement et que le produit suive un traitement régulier.

Quand, travaillant de la sorte, on a réuni un grand nombre de données sur un certain sujet, on est en droit d'espérer que les résultats moyens approcheront de la réalité.

Ce que nous nous proposons dans cette étude, c'est une première et timide tentative dans cette voie.

II. La constitution des nitrocelluloses et les degrés de nitration.

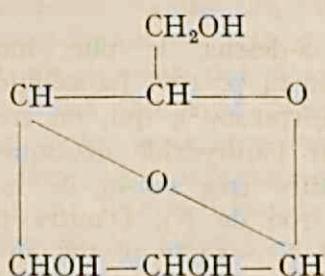
On ignore encore la constitution chimique des matières cellulosiques, en général, et, par suite, celle de leurs dérivés nitriques. Jadis pour la cellulose, la formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ était acceptée universellement. KILIANI¹⁾ propose $(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$. FRANCHIMONT²⁾ et aussi BERL et FODOR³⁾ défendent la formule $n(C_6H_{12}O_6) - (n-1)H_2O$, laquelle est identique à celle de KILIANI. Quand n est grand, ces deux formules se rapprochent de l'ancienne $(C_6H_{10}O_5)_n$ et puisque selon toute probabilité n doit être considéré comme très grand (d'après

¹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 366 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 930 (1909).

³⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **5**, 254 (1910).

BUMCKE et WOLFFENSTEIN ¹⁾ $n = 12$ et d'après NASTUKOFF ²⁾ $n = 40$) la composition de la cellulose est représentée avec assez de précision pour notre but par la formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. D'ailleurs on a proposé plusieurs formules de structure, qui donnent au noyau de la cellulose la formule $C_6H_{10}O_5$. La formule qui correspond le mieux aux propriétés des dérivés connus semble être celle de HIBBERT ³⁾ :



D'après cette formule le plus haut degré de nitration serait le trinitrate, ce qui est d'accord avec l'expérience générale.

Autrefois on a cru devoir distinguer trois nitrocelluloses

EDER ⁴⁾ a proposé ensuite la formule en $C_{12} \dots$. Il admettait l'existence de cinq nitrocelluloses.

VIEILLE ⁵⁾ a cru pouvoir distinguer 8 degrés de nitration. Il a, par suite, doublé la formule d'EDER, et est parti de la formule $C_{24}H_{40}O_{20}$ pour la cellulose. D'après VIEILLE nous avons donc les nitrocelluloses simples suivantes :

Dénominations	Formules chimiques	Dosage p. 100 d'azote
4. Tétranitrocellulose	$C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$	6,76
5. Pentanitrocellulose	$C_{24}H_{35}O_{15}(NO_3)_5$	8,02
6. Hexanitrocellulose	$C_{24}H_{34}O_{14}(NO_3)_6$	9,15
7. Heptanitrocellulose	$C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$	10,18
8. Octonitrocellulose	$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$	11,11
9. Ennéanitrocellulose	$C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$	11,96
10. Dékanitrocellulose	$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$	12,75
11. Endékanitrocellulose	$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	13,47
12. Dodékanitrocellulose	$C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$	14,14

Il est bon de remarquer aussi que VIEILLE n'a pas pu obtenir la dodékanitrocellulose, mais au maximum l'endékanitrocellulose.

MENDELÉJEFF ⁶⁾ a préparé une nitrocellulose titrant $N = 12,44\%$, totalement soluble dans le mélange alcool-éther. VIEILLE ayant déclaré l'ennéa soluble et la déka insoluble, MENDELÉJEFF en a conclu qu'il avait obtenu un autre produit simple, le pyrocollodion, entre la déka-

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **32**, 2493 (1899).

²⁾ " " " " **33**, 2241 (1900).

³⁾ Chem. and Met. Eng. **22**, 838 (1920); Journ. of Ind. and Eng. Chem. **13**, 3, 256 (1921), où on trouve aussi la bibliographie du sujet.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 169 (1880).

⁵⁾ Mém. d. Poudres et Salp tres **2**, 217 (1882—1889).

⁶⁾ Monit. Scientif. **11**, 510 (1897).

et l'ennéanitrocellulose de VIEILLE. C'est pourquoi il proposa de doubler encore la formule de la cellulose à C_{48} ... Pourtant, EDER et quelques années plus tard LUNGE¹⁾ et ses collaborateurs admettaient l'existence d'une dékanitrocellulose soluble et MENDELÉJEFF n'étant point parvenu à prouver par l'expérience, que son produit ne contenait pas des nitrates homologues, son opinion n'a pas rencontré beaucoup de partisans.

D'après le tableau ci-dessus, le plus haut degré de nitration aurait un taux de $N = 14,14$ p. 100. La cellulose la plus nitrée paraît avoir été obtenue par HOITSEMA²⁾, qui, en traitant une nitrocellulose à 13,5 p. 100 de N par l'anhydride azotique, a trouvé un produit titrant 14% d'azote, chiffre très voisin de la composition théorique pour $n = 12$ (14,14 p. 100 de N). D'autre part LUNGE³⁾ a obtenu une nitrocellulose titrant $N = 13,87$ p. 100 en nitrant la cellulose par l'acide nitrique en présence d'anhydride phosphorique et même avec un mélange sulfonitrique. Ces résultats impliquent l'existence de la dodékanitrocellulose ($N = 14,14$ p. 100). Mais ce composé n'a pas été obtenu à l'état de pureté et d'ailleurs d'après les expériences de LUNGE et BÉBIE⁴⁾ il ne serait pas stable et rétrograderait un peu, par dénitration, au taux de $N = 13,5$ p. 100 qui correspond à $n = 11$. Au-dessous de ce terme on obtient des produits dont le taux d'azote décroissant peut varier d'une manière absolument continue.

Comme on ne se trouve pas, dans la pratique, en présence de composés définis, on se contente ordinairement de caractériser les nitrocelluloses par leurs propriétés principales, notamment par leur degré de nitration, c. à d. par leur pourcentage d'azote, par leur solubilité dans quelques dissolvants et par leur stabilité.

Le fait que, dans la pratique, les nitrocelluloses simples ne se rencontrent pas, a fait douter plusieurs spécialistes de l'existence de ces composés.

ZACHARIAS⁵⁾ et JUSTIN MÜLLER⁶⁾ les considèrent comme des combinaisons d'adsorption. Cette interprétation est contraire aux recherches de VIEILLE⁷⁾, qui a trouvé que le rapport entre le taux d'azote et la concentration de l'acide nitrique n'est pas représenté par une courbe continue⁸⁾.

En outre, ZACHARIAS et JUSTIN MÜLLER n'ont pas tenu compte du fait que la cellulose et l'acide nitrique entrent en réaction en dégageant une quantité considérable de chaleur⁹⁾.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 527 (1901); Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 441, (1899).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 173, (1898).

³⁾ Ibid. **12**, 441, (1899).

⁴⁾ Ibid. **14**, 513, (1901).

⁵⁾ Zeitschr. f. Farb. und Textilchem. 1903, Chem. Centralbl. 1903, II, 267.

⁶⁾ Koll.-Zeitschr. **2**, 49 (1907).

⁷⁾ l. c.

⁸⁾ Voir A. MÜLLER, Koll.-Zeitschr. **2**, 173 (1907).

⁹⁾ HÄUSSERMANN. Die Nitrocellulosen, Braunschweig, 1914, p. 27.

HÄUSSERMANN ¹⁾ considère les composés obtenus par l'action de l'acide azotique d'un poids spécifique au dessus de 1,45, comme de véritables nitrates et les composés peu stables, obtenus par le traitement de la cellulose avec un acide plus dilué, comme des combinaisons d'adsorption.

En résumé, nous croyons pouvoir dire que, d'une façon générale, les nitrocelluloses sont considérées comme des éthers nitriques purs de la cellulose. Quant à la constitution et à la quantité des composés qui se présentent, on n'est absolument pas d'accord.

Malgré des essais multiples faits par plusieurs spécialistes, on n'a pas encore pu arriver à isoler les nitrocelluloses simples.

Peut-être pourrait-on faire une exception quant au composé titrant $N = 13,47$ p.100, obtenu par LUNGE ²⁾ par la décomposition spontanée du produit à 13,87 p.100 de N. De même, certaines indications semblent prouver assez clairement l'existence d'un produit à 12,75 p.100 de N, qui se présente sous deux formes isomères, dont l'une est soluble et l'autre insoluble dans le mélange alcool-éther. L'existence de ces deux composés confirmerait l'opinion de VIEILLE et infirmerait celle d'EDER, ce qui n'exclut cependant pas l'existence de composés autres, que ceux de VIEILLE.

Si l'on n'a pas encore réussi à fabriquer des nitrocelluloses simples privées d'homologues, OST et KLEIN ³⁾ sont toutefois parvenus à obtenir un tribenzoate pur de la cellulose, par l'action de chlorure de benzoyle à l'excès en présence de pyridine comme base et de nitrobenzène comme dissolvant pour l'éther formé. D'après ces spécialistes l'existence de nitrates de cellulose, qui en apparence ne sont pas composés d'après les rapports stœchiométriques, s'expliquerait par le fait que le bain d'acide exerce en même temps une action saponifiante sur les nitrates et que, par conséquent, une fois l'équilibre établi, il s'est formé un produit qui est un mélange de plusieurs degrés de nitration ⁴⁾. HÄUSSERMANN ⁵⁾ remarque, que pendant la cuisson du produit de nitration dans l'eau, en présence d'acide sulfurique, il peut se former des produits insolubles qui restent dans la nitrocellulose purifiée.

Une séparation nette des composés est donc à peu près impossible et les matières qu'on peut se procurer par l'extraction par les divers dissolvants ne nous donnent par leur constitution colloïdale ou amorphe aucune certitude d'avoir obtenu des composés simples.

Pour mieux pénétrer la question des nitrocelluloses simples il faut donc prendre une autre voie et en ce cas il semble indiqué d'essayer d'établir l'existence et la composition de ces produits par l'étude du rapport entre le taux d'azote et quelques autres propriétés chimiques ou physiques. Si, plus tard, nous représentons ce rapport

¹⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **3**, 122 (1908).

²⁾ l. c. ³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 437 (1813).

⁴⁾ Voir aussi BERL et KLAYE, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **2**, 403 (1907).

⁵⁾ Die Nitrocellulosen, Braunschweig, 1914, p. 29.

par un graphique, les discontinuités éventuelles de notre ligne pourront donner lieu à quelques conclusions intéressantes.

Pour pouvoir établir un tel rapport, il faut disposer d'une quantité de nitrocelluloses, à taux de N différents, pouvant être comparées entre elles.

Et voilà bien la difficulté. Car il est presque impossible de se procurer des nitrocelluloses comparables. Deux nitrocelluloses préparées identiquement avec la même matière première offrent quelquefois une diversité étonnante dans leurs propriétés, par exemple dans leur stabilité. De petits écarts dans la fabrication exercent parfois une très grande influence sur les propriétés du produit. Ainsi, par exemple, le traitement de la cellulose nitrée, qui au sortir de l'essoreuse garde encore quelque acide, est d'une importance très grande pour la stabilité; la marche plus ou moins correcte de l'essoreuse a déjà de l'influence. SCHRIMPF¹⁾ dépeint les difficultés qu'il a éprouvées pour la stabilisation de ses nitrocelluloses parce qu'il ne pouvait pas disposer d'uneessoreuse pour éliminer les acides. Pendant la fabrication il y a donc une foule de facteurs qui exercent une influence sur le produit et dont l'action échappe tout à fait à notre contrôle. Comme nous l'avons déjà expliqué dans l'introduction, seules les données obtenues dans l'industrie peuvent mener les recherches sur les nitrocelluloses à de bons résultats. Pour fixer le rapport entre le taux d'azote et d'autres propriétés des nitrocelluloses, cette méthode doit être considérée comme la seule exacte. Puisqu'il est à peu près impossible d'obtenir des nitrocelluloses comparables, on doit chercher la solution en fabriquant une grande quantité de nitrocelluloses, aussi comparables que possible.

Il nous a semblé que l'importance du sujet justifiait le grand travail, exigé par de telles recherches, et nous avons cherché de cette manière le rapport qui existe entre le taux d'azote d'un côté et, de l'autre, la stabilité et la solubilité dans l'alcool-éther de nitrocelluloses dont le taux d'azote variait entre 11,00 et 13,50 p.100.

III. La stabilité des nitrocelluloses.

Depuis la découverte de la nitrocellulose par BRACONNOT en l'an 1832 la stabilité de ces composés a été une question à l'étude de laquelle plusieurs spécialistes se sont voués.

FREDERICK ABEL fut le premier à proposer une méthode pour examiner le degré de stabilité des nitrocelluloses. Cette méthode, nommée „Epreuve d'Abel" est encore en usage actuellement dans quelques pays.

Elle consiste essentiellement à noter au bout de combien de minutes, de la nitrocellulose chauffée dans des conditions bien déterminées, commence à émettre des vapeurs nitreuses, que l'on décèle au moyen d'un papier réactif. En général, on opère sur 1,30 grammes de nitrocellulose séchée à l'air et dans un tube à essai bouché, chauffé dans

¹⁾ Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen, München, 1919, p. 91

un bain d'eau à 65° en présence d'un papier à l'iodure de potassium amidonné, mouillé d'eau glycinée.

On note l'instant exact où une très légère coloration jaunâtre commence à apparaître. Cette méthode a subi de nombreuses modifications, dont l'étude a été motivée par les irrégularités de ses résultats. On emploie comme réactifs l'iodure de zinc, la diphénylamine, la métaphénylènediamine etc., à des températures variant entre 65° et 80°.

Ce genre d'épreuves permet donc d'observer la première trace de décomposition. D'autres spécialistes ont été d'avis que de cette manière on n'obtient pas une idée exacte de la stabilité, et le fait que des additions minimales de substances étrangères voilent l'épreuve d'ABEL est une des raisons qui leur a fait préférer suivre la marche plus avancée de la décomposition. Ainsi VIEILLE a proposé une épreuve, moins sensible que celle d'ABEL, mais qui pourtant décèle un degré déterminé de décomposition. Cette épreuve, nommée épreuve à 110°, est réglementaire en France et consiste à chauffer dans un bain d'air à 108,5° des tubes spéciaux, contenant 2,25 gr. de nitrocellulose séchée, au contact d'une bande de papier tournesol bleu, spécialement préparé. On note le temps au bout duquel le papier a viré au rouge d'une nuance type. Ce temps est appelé communément „résistance à 110°”.

SIMON THOMAS ¹⁾ a proposé de chauffer une quantité déterminée de nitrocellulose dans de petits flacons, bien clos, pendant huit heures par jour à une température voisine de 100° et de noter le temps au bout duquel les vapeurs rutilantes font leur apparition. Cette méthode, sous une forme un peu modifiée, est réglementaire en Hollande. Plus loin nous détaillerons plus spécialement cette épreuve de stabilité. L'épreuve allemande à 135° est analogue à la précédente. On observe le temps nécessaire pour décolorer un papier de tournesol suspendu dans le tube d'essai, pour voir apparaître des vapeurs rutilantes caractéristiques et enfin pour obtenir l'inflammation de la nitrocellulose.

Un grand nombre de spécialistes ont étudié des méthodes permettant d'apprécier quantitativement la vitesse de décomposition des explosifs soumis au chauffage. Les plus connues sont celles de WILL, OBERMÜLLER, MITTASCH, SY, BERGMANN et JUNK etc.

Dans l'essai de WILL ²⁾ l'explosif est chauffé à 135° et les gaz dégagés sont entraînés par de l'acide carbonique pur, puis réduits par du cuivre au rouge : on mesure l'azote recueilli après absorption de l'acide carbonique. Cette méthode, sans doute la plus scientifique, est très délicate et est utilisée plutôt pour des recherches. OBERMÜLLER ³⁾ mesure le volume total des gaz dégagés en opérant dans le vide. MITTASCH ⁴⁾ mesure la pression des gaz et enregistre

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1027 (1898).

²⁾ Mitteil. a. d. Centralstelle f. wiss.-techn. Unters., Heft **3** (1902).

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 347 (1905), Chem. Centralbl. 1905, II, 472.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 929 (1903).

son accroissement progressif à 150°. SY¹⁾ détermine la perte de poids progressive de la substance soumise au chauffage.

L'épreuve de BERGMANN et JUNK²⁾ paraît être actuellement l'une des plus intéressantes et la plus employée. On dose le bioxyde d'azote contenu dans les gaz dégagés après le chauffage de la nitrocellulose à 132°. Cette méthode sera étudiée plus en détail dans un autre chapitre.

Dans les derniers temps on revient de plus en plus à la forme la plus simple de l'épreuve de la stabilité, c'est à dire, au chauffage à une température pas très élevée et à l'observation des premières traces visibles de la décomposition. Ces méthodes ont l'avantage incontestable de s'approcher le plus possible de la réalité. LENZE et PLEUSS³⁾ ont publié récemment une méthode à 75° qui a beaucoup d'analogie avec celle de SIMON THOMAS.

Pour les recherches sur le rapport entre le taux d'azote et la stabilité de la nitrocellulose, il nous a donc fallu choisir entre une grande quantité de méthodes pour établir la stabilité. Au point de vue scientifique l'épreuve de WILL aurait joui probablement de la préférence, mais cette méthode se prête très mal aux déterminations en masse. De petites erreurs de l'expérimentateur ou de petits défauts de l'appareil ont une grande influence sur le résultat. Cette méthode, quelque exacte qu'elle soit théoriquement, est trop délicate pour notre but.

Les avis peuvent différer quant à la valeur plus ou moins grande de la plupart des autres méthodes. Chaque méthode a ses défauts et presque toutes aussi ont leurs qualités.

C'est pourquoi nous avons cru devoir opérer en premier lieu d'après la méthode de SIMON THOMAS à 95°, surtout parce que d'après notre expérience cette méthode donne des résultats très satisfaisants. L'épreuve est très facile comme expérience; des erreurs dans l'opération ne sont pas à craindre, et une assez grande quantité d'épreuves peut s'effectuer à la fois.

Après avoir fixé pour la plus grande partie le rapport entre le taux d'azote et la stabilité en suivant cette méthode, nous avons répété les mêmes recherches d'après une autre épreuve de stabilité.

Nous avons alors choisi l'épreuve de BERGMANN et JUNK à 132° parce que celle-ci est adoptée par plusieurs pays et donne des résultats assez constants, à condition d'être effectuée avec beaucoup de soin.

IV. Rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 95° des nitrocelluloses.

Pour établir le rapport entre la stabilité et le taux d'azote, il était nécessaire, pour des raisons déjà mentionnées ci-dessus, de pouvoir disposer d'un matériel très vaste. Grâce à notre position dans la S. A. „De Gezamenlijke Buskruidmakers van Noord-Holland,

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 549 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 982 (1904).

³⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffw. **14**, 297 (1919).

Utrecht en Zeeland" nous avons pu faire fabriquer dans la fabrique „De Oude Molen" à Nieuwer-Amstel, dans le courant des années 1917, 1918 et encore en 1920, une grande quantité de lots de nitrocellulose, qui furent nitrés et purifiés le plus possible dans les mêmes conditions. Pour obtenir la différence dans le taux d'azote, il a naturellement été nécessaire d'apporter de petits changements dans la composition du mélange sulfonitrique; toutefois nous avons tenu constant le pourcentage d'acide sulfurique, afin d'obtenir des produits aussi comparables que possible. Il va de soi, que la fabrication a dû se guider d'après les besoins de l'industrie de la poudre sans fumée, en sorte que nous n'avons pas pu fabriquer des quantités égales des différents taux d'azote. Chaque lot a été d'environ 1000 kgs de nitrocellulose sèche, et en tout nous avons fabriqué 500 lots. Chaque lot se composait d'une mixture de 36 nitrations dans le même mélange sulfonitrique. Ainsi avons-nous obtenu des moyennes de $500 \times 36 = 18,000$ nitrations. Le taux d'azote ayant varié de 11.00 à 13.50 p. 100, c'est sur les nitrocelluloses en usage dans l'industrie des explosifs que nos recherches se sont effectuées. Nous allons donner maintenant un court aperçu des matières premières employées, de la méthode de fabrication et des analyses du produit.

Matières premières.

a. *La cellulose.* Le matériel employé a consisté pour la plus grande partie en coton vierge court ou linters, pour le reste en déchets de filature. Avant l'emploi le coton avait subi le dégraissage usuel, sans être pourtant blanchi. Chaque lot a été analysé d'abord et a dû répondre aux conditions suivantes:

Graisse ¹⁾ au maximum 0,6 p. 100.

Cendres ²⁾ „ „ 0,7 „ „

„Kupferzahl" ³⁾ „ „ 1,5

Hydrophilité: une boulette de coton, jetée dans un verre d'eau, doit aller au fond en moins d'une minute.

Avant la nitration le coton a été cardé et séché à 0,5 p.100 d'humidité.

b. *Les acides.* L'acide sulfurique à 66° Bé a été fourni par le commerce, l'acide nitrique préparé par nous-même d'après la méthode de Valentiner, dans le vide. L'unité du mélange sulfonitrique a été de 35.000 kgs, ce qui a suffi pour ± 36 nitrations.

La nitration. La nitration a eu lieu dans des centrifugeuses à nitration avec circulation d'acide d'après SELWIG & LANGE.

La charge de coton montait à 17,5 kgs, la quantité du mélange sulfonitrique à ± 950 kgs. La nitration s'est faite pendant 40 minu-

¹⁾ La graisse a été déterminée dans un appareil SOXHLET par extraction avec de l'éther.

²⁾ Voir SCHRIMPF, l. c., p. 21.

³⁾ D'après SCHWALBE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1347.

Voir aussi WORDEN, Nitrocellulose Industry II, London, 1911, p. 1052.

tes à une température de 20°. Après la nitration le contenu a été essoré et amené par un transporteur hydraulique au bassin de rinçage.

La stabilisation. Pour des raisons bien compréhensibles il ne nous est pas possible d'entrer dans les détails sur la méthode de stabilisation du produit nitré. Après quelques lavages préliminaires les produits de 36 nitrations, effectuées dans le même mélange sulfonitrique, ont été réunis pour former un lot d'environ 1000 kgs de nitrocellulose. Ces lots ont subi en entier le procédé de purification et ont été moulés ensemble dans la pile; ainsi une mixtion parfaite en a été assurée. Tous les lots ont été stabilisés de la même manière. C'est-à-dire qu'ils n'ont pas été, comme il est d'usage dans l'industrie, soumis à un procédé de purification, dont la durée leur eût fait acquérir un degré suffisant de stabilité, mais tous les lots ont subi le même procédé de lavage, de cuisson et de broyage, sans tenir compte de la stabilité acquise par le produit achevé. Nous avons essayé d'obtenir de cette manière des chiffres aussi comparables que possible. Naturellement on a choisi pour la purification un procédé qui permit d'obtenir avec certitude un produit capable de répondre à ce qu'exigent les épreuves de stabilité; et il en a été ainsi, comme l'ont démontré les résultats, sauf quelques rares exceptions.

Les lots d'une stabilité insuffisante ont dû plus tard être stabilisés à nouveau.

La nitrocellulose pure, essorée jusqu'à 30% d'humidité, a été emballée dans des caisses.

Les échantillons. Il était de la plus grande importance que l'échantillon représentât la composition moyenne de tout le lot. Pour obtenir ce résultat nous recueillîmes au moyen d'une vrille, sur toute la profondeur de chaque caisse, une petite quantité du produit et nous rassemblâmes ces quantités dans une boîte en zinc.

Le contenu de la boîte fut frotté à plusieurs reprises à travers une toile en fils de cuivre à mailles de 3 mm.

C'est des échantillons ainsi obtenus que furent déterminés le taux d'azote et la stabilité à 95°.

Le taux d'azote. Nous avons déterminé le taux de N d'après la méthode de SCHLÖSING avec les modifications proposées par SCHULZETHIEMANN ¹⁾ et SCHMIDT ²⁾.

La nitrocellulose fut séchée pendant 8 heures à 95°. Des recherches toutes spéciales ont démontré qu'une telle méthode de séchage n'a pas d'influence sensible sur le taux d'azote. Ceci démontré, nous avons donné la préférence à cette méthode plutôt qu'au séchage à une température plus basse ou dans un exsiccateur sur de l'acide

¹⁾ Voir KAST, Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig, 1909, p. 934.

²⁾ Voir GUTTMANN, Explosivstoffe, Braunschweig, 1895, p. 375.

sulfurique dans le vide, ces méthodes durant longtemps et ne donnant pas de résultats aussi constants que le séchage à 95° . Nous avons exprimé le taux d'azote en pourcentage. De chaque échantillon nous avons fait faire deux analyses. Quand les résultats de ces analyses donnaient une différence de plus de 0,07 p.100, nous en faisons une troisième. La moyenne des deux analyses était adoptée.

La stabilité. L'épreuve de la stabilité à 95° , comme elle est réglementaire en Hollande, est une forme un peu modifiée de la méthode proposée par SIMON THOMAS¹⁾ et consiste à chauffer une quantité déterminée de nitrocellulose dans des flacons bien clos pendant 8 heures par jour à une température de 95° . On note le jour où les vapeurs rutilantes commencent à apparaître.

Les flacons (fig. 1) dans lesquels la nitrocellulose est chauffée doivent répondre à certaines conditions. Le contenu doit être de $29,3 +$ ou $- 3$ cm³, tandis que la hauteur à l'intérieur du flacon doit être $46,1 +$ ou $- 2$ mm. Quant à la fermeture, il est exigé qu'un flacon contenant 10 cm³ d'éther ne perde pas plus de 100 mgr. en poids en 24 heures à la température ordinaire ($\pm 15^{\circ}$).

La détermination se fait comme suit : De chaque échantillon de nitrocellulose deux flacons sont remplis de $2\frac{1}{2}$ grammes de nitrocellulose séchée à l'air et placés ensuite dans une étuve dont la température à l'intérieur est réglée à 95° . Cette température s'obtient très facilement en ajoutant à l'eau de l'étuve une quantité déterminée d'alcool. Les flacons sont chauffés d'abord pendant 4 heures sans bouchon, puis ils sont bouchés et restent clos pendant toute la durée de l'épreuve. Chaque jour ils sont placés dans l'étuve pendant $8\frac{1}{4}$ heures. Le premier quart d'heure étant nécessaire pour chauffer les flacons à la température de l'étuve, ce temps ne doit pas être compté; ainsi donc ils sont chauffés chaque jour pendant 8 heures à 95° . Ensuite, les flacons sortis de l'étuve sont laissés à la température ordinaire jusqu'au lendemain. Chaque jour, après 4 et 8 heures de chauffage, on examine les flacons en les plaçant, s'il est nécessaire, devant un carreau blanc. Quand il y a doute, on laisse le flacon encore 4 heures dans l'étuve; si, après ce temps, le flacon est coloré, on admet qu'il l'était déjà la première fois. On adopte la moyenne des résultats des deux épreuves comme la stabilité à 95° et on la note en jours entiers, de 8 heures.

De cette manière furent examinés nos 500 échantillons représentant chacun un lot de 1000 kgs de nitrocellulose. Les résultats de ces recherches sont réunis dans le tableau I. Nous avons divisé les résultats d'après le taux d'azote en 8 groupes. De ces 8 groupes



Fig. 1.

¹⁾ l, c.

nous avons calculé le taux d'azote moyen et la stabilité moyenne. Ci-dessous nous donnons un aperçu de ces chiffres :

Groupe p. 100 de N.	Nombre de déterminations	Taux moyen de N.	Stabilité moyenne en jours de 8 h.
11.00—11.50	14	11.35	24.21
11.50—12.00	31	11.85	23.42
12.00—12.20	39	12.10	22.82
12.20—12.40	77	12.30	21.09
12.40—12.60	98	12.51	19.73
12.60—12.80	141	12.69	17.92
12.80—13.00	77	12.87	15.16
13.00—13.40	23	13.21	10.44

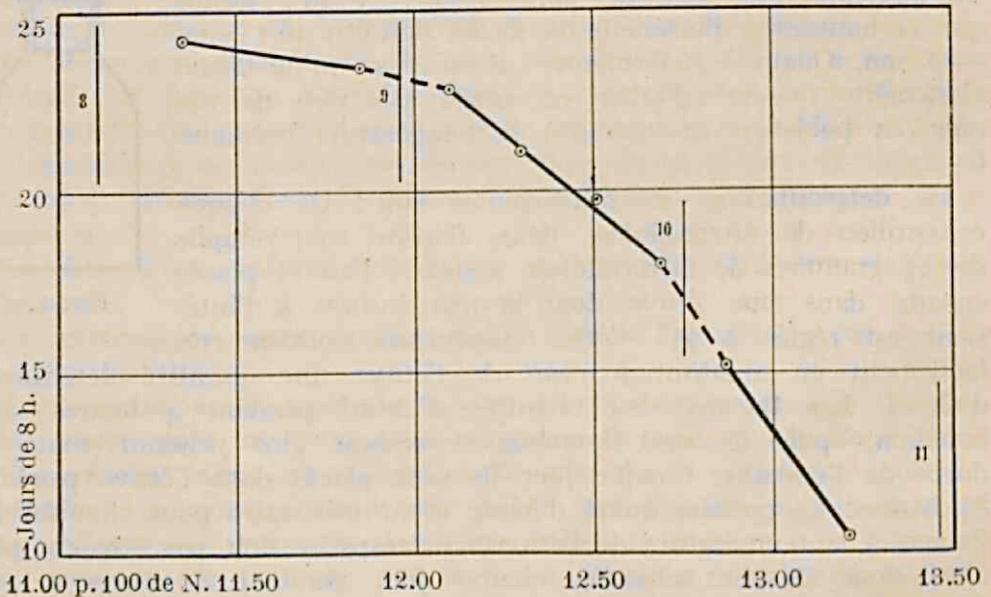


Fig. 2. Taux d'azote et stabilité à 95°.

La figure 2 donne un graphique de ces chiffres. On remarque de suite que les points qui représentent les stabilités correspondant à 12.10, 12.30, 12.51 et 12.69% de N se trouvent à peu près exactement en ligne droite, tandis qu'à 12.00 et 12.80 p. 100 de N un changement de direction bien distinct s'opère dans la ligne qui représente le rapport entre le taux d'azote et la stabilité.

Le cours de la ligne nous donne donc ce résultat, qu'entre 11.00 et 12.00 p. 100 de N la stabilité diminue graduellement; entre 12.00 et 12.80 p. 100 de N la stabilité baisse plus vite, mais très régulièrement, et enfin au-dessus de 12.80 p. 100 de N la stabilité baisse encore plus rapidement. Plus loin nous examinerons ce résultat de plus près.

V. *Rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 132° des nitrocelluloses.*

Après avoir fixé le rapport entre le taux d'azote et la stabilité, comme nous l'avons décrit ci-dessus, il nous a paru désirable de déterminer ce même rapport selon une autre épreuve de stabilité.

Pour des raisons déjà mentionnées, nous avons choisi la méthode de BERGMANN et JUNK.

Ayant entrepris ces nouvelles recherches bien plus tard, nous ne pouvions pas disposer d'un matériel aussi vaste que pour les recherches à 95°. Les échantillons dont nous nous étions servis pour l'épreuve à 95° étaient bien encore tous en notre possession, mais les circonstances dans lesquelles ils avaient été conservés ne nous permettaient plus de les prendre tous pour termes de comparaison, tout au moins pour une épreuve de stabilité.

En effet, ces échantillons avaient été renfermés dans des flacons en verre blanc et exposés pendant tout ce temps (environ un an) à la lumière, quelquefois même au soleil. Nous fûmes donc obligé de nous restreindre dans l'étendue de nos recherches et nous examinâmes 204 échantillons de lots de 1000 kgs, représentant $204 \times \pm 36 = \pm 7300$ nitrations. (Les échantillons ont servi pour la plus grande partie aussi pour les recherches précédentes; nous en avons ajouté quelques autres).

Le taux d'azote variait entre 12.00 et 13.00 p.100, ce qui montre qu'à ce point de vue aussi l'étendue de ces recherches était moindre que celle des recherches à 95°.

Quant à la description de la matière employée, de la fabrication et des méthodes, suivies pour la détermination du taux d'azote de la nitrocellulose, nous renvoyons le lecteur au chapitre précédent.

L'épreuve de la stabilité d'après BERGMANN et JUNK¹⁾ consiste, comme nous l'avons déjà mentionné, à chauffer la nitrocellulose pendant quelque temps à une température de 132°. Après le chauffage on détermine quantitativement l'azote dégagé, lequel est exprimé en cm³ de NO.

Ainsi on met 2 grammes de nitrocellulose sèche dans un tube de 35 cm. de longueur et de 20 mm. de diamètre, portant un trait de jauge de 50 cm³ et dont le col rodé reçoit un petit tube à absorption, (fig. 3) rempli à moitié d'eau distillée. On place une dizaine de ces tubes dans un bain à 132°, construit spécialement pour cet usage. L'eau qui se trouve dans le tube d'absorption dissout les vapeurs nitreuses, formées en présence de l'air du tube.

L'exécution pratique de cette épreuve s'opère de la manière suivante:

BERGMANN et JUNK recommandent de sécher la nitrocellulose, d'abord dans un courant d'air chaud à 50°, ensuite dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 1904, 982.

Cette méthode est très compliquée, et en outre il est très difficile de distinguer, quand le maximum d'humidité admissible (les auteurs admettent 1. p. 100) est atteint. Pour en avoir la certitude, il faudrait encore déterminer séparément l'humidité, à une température plus élevée. De plus, la présence d'eau exerce une influence sur les résultats de ces épreuves de stabilité. Aussi avons-nous jugé préférable, pour le but que nous poursuivions, d'effectuer le séchage à une température plus élevée. Nous avons donc séché la nitrocellulose à 95° pendant 8 heures. Il va de soi que ce séchage a quelque influence sur la stabilité, mais, étant donné que nous avons fait subir la même manipulation à tous les échantillons, étant donné surtout que nous envisagions seulement des résultats comparables et non les valeurs absolues de la stabilité, notre méthode de sécher le produit n'a pas pu avoir une influence sur le résultat de nos recherches.

Au lieu d'alcool amylique comme bain de chauffage, ainsi que l'indiquent BERGMANN et JUNK, nous avons employé du xylène, auquel nous avons additionné un peu de toluène. Le point d'ébullition de ce mélange est très facile à régler en y ajoutant un peu de toluène ou de xylène, suivant les variations de la pression barométrique. Le chauffage s'est fait au moyen d'une lampe à alcool. Les variations de température n'ont pas atteint plus de $0,2^{\circ}$.

Par un entonnoir en nickel, 2 grammes de nitrocellulose sèche furent mis dans le tube et tassés au fond en frappant légèrement contre le tube. Quand les tubes sont bien secs, on n'a pas l'ennui de voir la nitrocellulose se coller contre la paroi. La partie rodée du tube à absorption a été graissée avec un peu d'huile minérale; puis ce tube a été rempli à moitié d'eau distillée. En général 8 à 10 tubes ont été mis en même temps dans le bain de chauffage.

Ce dernier se trouvait dans une armoire, fermée au moyen d'une porte à vitre double. Un système de cordes et de poulies permettait d'enlever les tubes du bain de chauffage et de régler la lampe, sans qu'il fût nécessaire d'ouvrir la porte. Cet arrangement n'est pas inutile, car des explosions peuvent

se produire pendant le chauffage. Pendant les premières déterminations nous avons vérifié si, pendant le chauffage, la température dans les tubes était égale à celle qu'indiquait le thermomètre, placé séparément dans un tube rempli en partie de glycérine. A cet effet, nous avons placé tour à tour un thermomètre dans chaque tube. Les différences n'ont pas été de plus de $0,1^{\circ}$.

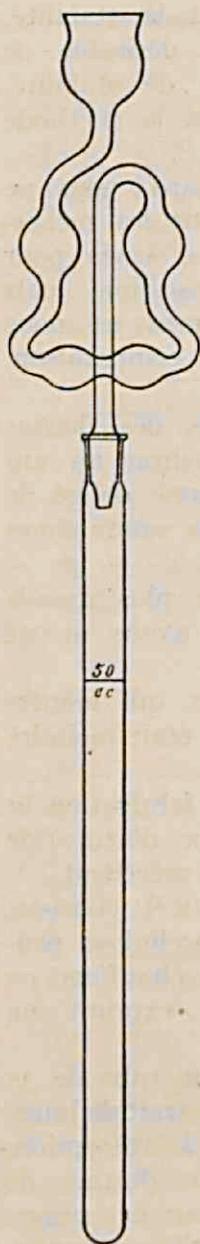


Fig. 3.

Après un chauffage de 2 heures à 132° , les tubes sont enlevés du bain. Par le refroidissement une partie de l'eau, contenue dans le tube d'absorption, passe dans le tube et mouille la nitrocellulose. Après le refroidissement on fait passer toute l'eau dans le tube, on agite et on remplit jusqu'à 50 cm^3 . On filtre soigneusement le contenu, et 25 cm^3 du liquide sont analysés. L'analyse se fait d'après la méthode de SCHLÖSING. Le liquide est d'abord neutralisé et ensuite on y ajoute 2 cm^3 de KMnO_4 0,5 n pour oxyder l'acide nitreux.

C'est de cette manière que furent examinés les 204 échantillons. Les résultats de ces recherches sont réunis dans le tableau II. Nous avons divisé les résultats, d'après le taux d'azote, en 5 groupes. De ces 5 groupes nous avons calculé le taux d'azote moyen et la stabilité moyenne. Nous donnons ci-dessous un aperçu de ces chiffres :

Groupe.	Nombre de déterminations.	Taux moyen de N.	Moyenne de cm^3 . NO.
12.00—12.20% de N	19	12.10	1.22
12.20—12.40 „ „ „	43	12.30	1.35
12.40—12.60 „ „ „	62	12.51	1.49
12.60—12.80 „ „ „	57	12.69	1.58
12.80—13.00 „ „ „	23	12.88	2.34

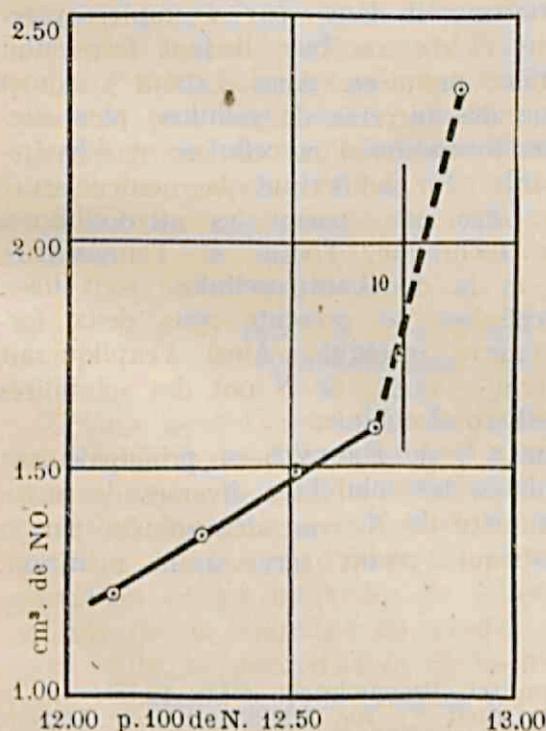


Fig. 4. Taux d'azote et stabilité à 132° .

La fig. 4 donne un graphique de ces chiffres. Ici, comme sur le graphique qui représente le rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 95° , les points entre 12.00 et 12.70 p. 100 se trouvent en ligne droite. Le point représentant la stabilité à 12.83 p. 100 de N, s'écarte beaucoup, ce qui provoque un changement de direction très prononcé entre 12.69 et 12.88 p. 100 de N. Dans la discussion finale nous examinerons ce résultat de plus près.

VI. Solubilité des nitrocelluloses dans le mélange d'alcool et d'éther.

La solubilité des nitrocelluloses dans le mélange éthéro-alcoolique a une grande importance pour plusieurs industries (poudre sans fumée, celluloïd, soie artificielle etc.).

Toutes les nitrocelluloses ne sont pas solubles dans ce mélange.

En général on peut dire que les nitrocelluloses avec un taux d'azote au-dessus de 13% sont très peu solubles; les nitrocelluloses de 10,5 - 12,0% de N sont très solubles (plus de 90%), tandis que les nitrates de cellulose contenant moins de 9% de N ne sont que très peu solubles dans le mélange éthéro-alcoolique.

La solubilité des nitrocelluloses titrant de 9—10,5% de N et surtout de celles contenant 12-13% de N semble à première vue absolument irrégulière.

EDER ¹⁾ dit que la pentanitrocellulose (C₁₂... , 12,75 p. 100 de N) est soluble. De même MENDELÉJEFF ²⁾ a obtenu une nitrocellulose soluble titrant 12,44 p.100 de N. VIEILLE ³⁾ et aussi LUNGE ⁴⁾ et WEINTRAUB ne pouvaient fabriquer qu'une dékanitrocellulose (C₂₄... , 12,75 p.100 de N) insoluble. Evidemment, il existe deux sortes de nitrocellulose, titrant 12,75% de N, une qui est soluble et l'autre insoluble. C'est ainsi qu'à l'occasion du procès sur la cordite entre NOBEL et le gouvernement anglais, ROSCOE a fabriqué une nitrocellulose soluble titrant 12,74% de N et une autre insoluble, titrant 12,83% de N ⁵⁾.

Depuis, on a réussi à obtenir des quantités même considérables de nitrocellulose soluble titrant 13,2 p.100 de N. Cependant, pour la fabrication de tels produits, offrant une grande solubilité tout en ayant un taux d'azote très élevé, il est nécessaire de changer beaucoup les conditions de la nitration; il faut, par exemple, opérer à une température beaucoup plus élevée, ou bien il faut faire subir un traitement spécial à la matière première. Ainsi LUNGE ⁶⁾ admet que de cette manière il se forme des nitrates de cellulose plus simples et GUTTMANN ⁶⁾ croit qu'ici la formation d'oxycellulose et d'hydrocellulose joue un rôle considérable. En admettant la nomenclature de VIEILLE nous pouvons donc dire que, parmi les nitrocelluloses qui sont importantes pour la technique, l'octo- et l'ennéanitrocellulose sont solubles, l'endéka- et la dodékanitrocellulose sont insolubles, tandis que la dékanitrocellulose se présente sous deux formes, une qui est soluble et l'autre insoluble. Ainsi s'expliquerait le fait que les produits titrant 12,0 — 13,5% de N ont des solubilités très diverses dans le mélange éthéro-alcoolique.

D'après les recherches de VIEILLE ⁷⁾ de BRULY ⁸⁾ et principalement de LUNGE ⁹⁾ et de ses collaborateurs, les solubilités diverses de nitrocelluloses, contenant la même quantité de N, sont déterminées par la composition du mélange sulfonitrique, ayant servi à la nitration,

¹⁾ l. c. ²⁾ l. c. ³⁾ l. c. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ GUTTMANN, Schiess- und Sprengmittel, Braunschweig, 1900, p. 71.

⁶⁾ Voir ESCALES, Die Explosivstoffe, Heft 2: Die Schiessbaumwolle, Leipzig, 1905, p. 168.

⁷⁾ Mém. de Poudres et Salpêtres II, 212.

⁸⁾ Ibid. VIII, 111.

⁹⁾ LUNGE et WEINTRAUB, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 441, 467 (1899); LUNGE et BEBIE, Ibidem **14**, 483, 507, 537, 561 (1901); LUNGE, Ibidem **16**, 197 (1903); **19**, 2051 (1906).

en ce sens qu'une teneur en eau plus élevée augmente la solubilité.

La détermination de la solubilité peut être effectuée d'après plusieurs méthodes. En général on définit quantitativement la partie dissoute et c'est seulement quand une nitrocellulose est très peu soluble qu'il peut être recommandable de fixer la matière non dissoute. Les méthodes les plus usitées sont :

a. *La méthode anglaise*¹⁾. On met environ $3\frac{1}{4}$ gr. (50 grains) de nitrocellulose sèche dans un vase cylindrique bouché et gradué et on ajoute ensuite 150 cm^3 du mélange éthéro-alcoolique. Le contenu est agité à plusieurs reprises pendant 6 heures. On laisse la solution se clarifier et on transporte ensuite 75 cm^3 du liquide clarifié dans un flacon taré. On distille la plus grande partie du dissolvant, puis on sèche jusqu'à poids constant à 50° . En général on obtient des résultats trop élevés, puisqu'il n'est pas possible d'éliminer de cette manière tout le dissolvant.

b. *La méthode américaine*²⁾. On laisse digérer pendant une demi-heure 3 gr. de nitrocellulose avec 50 cm^3 d'alcool pur ; ensuite on ajoute 100 cm^3 d'éther pur et on agite à plusieurs reprises pendant 12 heures. Quand le contenu s'est clarifié, on laisse évaporer 50 cm^3 de la solution dans un creuset en platine et on considère le résidu comme nitrocellulose soluble. Comme contrôle on prend de nouveau 50 cm^3 et on laisse la nitrocellulose se séparer en y ajoutant du chloroforme ; on répète la même manipulation encore une fois et puis on sèche à une température de 50° jusqu'à poids constant.

Cette méthode, quoique plus exacte que la méthode anglaise, n'est pas non plus reçue universellement. Une méthode universelle pour la détermination de la solubilité n'existe pas encore. Chaque spécialiste a sa propre méthode, laquelle ne s'écarte d'ailleurs en général que par quelques détails seulement d'une de celles mentionnées ci-dessus.

VII. Rapport entre le taux d'azote et la solubilité dans le mélange éthéro-alcoolique des nitrocelluloses.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre précédent, la solubilité des nitrocelluloses n'est pas en rapport direct avec la teneur en azote, car, il est parfaitement possible de fabriquer deux produits, ayant le même taux d'azote et dont la solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther est pourtant très différente. Les matières premières et les méthodes de fabrication exercent une influence très grande sur la solubilité du produit final. Si l'on veut établir le rapport entre le taux d'azote et la solubilité, il est donc nécessaire de tenir constants le plus possible ces deux facteurs. Pour les recherches sur le rapport entre le taux d'azote et la stabilité nous avons déjà

¹⁾ Voir KAST, Spreng- u. Zündstoffe, p. 930.

²⁾ Voir ESCALES, Die Explosivstoffe, Heft 2: Die Nitrocellulosen; Leipzig, 1905, p. 221.

fabriqué une grande quantité de lots de nitrocellulose, répondant à ces deux conditions; nous avons donc pu nous servir aussi de ces échantillons pour les recherches suivantes. La description des matières premières, la fabrication etc. ont été indiquées au chapitre IV.

La détermination de la solubilité s'est faite comme suit :

On met 2 grammes de nitrocellulose sèche dans un vase cylindrique bien bouché, puis on ajoute 50 cm³ d'alcool technique à 96% (poids spécif. 15/15 0,806) et on agite jusqu'à ce que la nitrocellulose soit bien trempée d'alcool. Ensuite on ajoute 100 cm³ d'éther (poids spécif. 15/15 0,720) et on agite le tout à plusieurs reprises pendant 8 heures. On a soin de laisser le contenu reposer parfaitement pendant au moins 36 heures, pour permettre à la nitrocellulose non dissoute de se déposer. Quand le liquide est devenu tout à fait clair, on prend deux fois 25 cm³ et on les fait couler en mince filet dans des coupes tarées, contenant un peu d'eau.

On obtient l'évaporation de la plus grande partie de l'eau et du dissolvant, en mettant les coupes à un endroit chaud (par exemple sur une étuve) et on sèche après jusqu'à poids constant à 95°. En versant la solution en mince filet dans l'eau, la nitrocellulose se sépare en forme de toile d'araignée, ce qui fait que le dissolvant et l'eau peuvent être éliminés facilement.

En général la différence entre les résultats des deux déterminations effectuées d'après cette méthode ne dépasse pas 0,3%, ce qui est très satisfaisant pour cette analyse.

La présence d'eau dans le dissolvant exerce une influence assez considérable sur la solubilité¹⁾. C'est pourquoi nous avons séché la nitrocellulose pendant 8 heures à 95°. Des recherches toutes spéciales ont démontré que ce séchage, effectué à une température plus haute qu'il n'est d'usage, n'a pas d'influence sensible sur la solubilité du produit. Du reste, ceci n'aurait pas eu d'importance pour nos recherches, puisque nous voulions seulement obtenir des chiffres comparables. Par contre, il importait de se servir pour toutes les déterminations d'alcool de même qualité. Aussi avons-nous mis de côté un fût d'alcool, avec lequel nous avons fait toutes les déterminations. Pour l'éther nous nous sommes servi de plusieurs lots, que nous avons analysés d'abord comparativement.

Nous avons déterminé la solubilité de 384 échantillons, représentant chacun un lot d'environ 1000 kgs de nitrocellulose. Le taux d'azote a varié de 11,00 à 13,50%. Les résultats de ces recherches se trouvent dans le tableau III. D'après la teneur en azote nous avons divisé les chiffres en 12 groupes. De ces groupes nous avons calculé la solubilité moyenne et le taux d'azote moyen et nous avons ainsi obtenu l'aperçu suivant :

¹⁾ MATTÉOSCHAT, Zeitschr. f. d. ges. Scheiss- und Sprengstoffen 9, 105 (1904).

Groupe	Nombre de déterminations	Taux de N moyen	Solubilité moyenne.
11,00—11,50	8	11,38	97,5
11,50—12,00	18	11,90	95,1
12,00—12,20	26	12,09	95,3
12,20—12,30	28	12,25	95,6
12,30—12,40	29	12,34	92,2
12,40—12,50	32	12,45	85,6
12,50—12,60	52	12,55	73,0
12,60—12,70	55	12,64	66,8
12,70—12,80	60	12,74	48,2
12,80—12,90	32	12,85	34,3
12,90—13,00	18	12,93	23,8
13,00—13,40	26	13,19	8,2

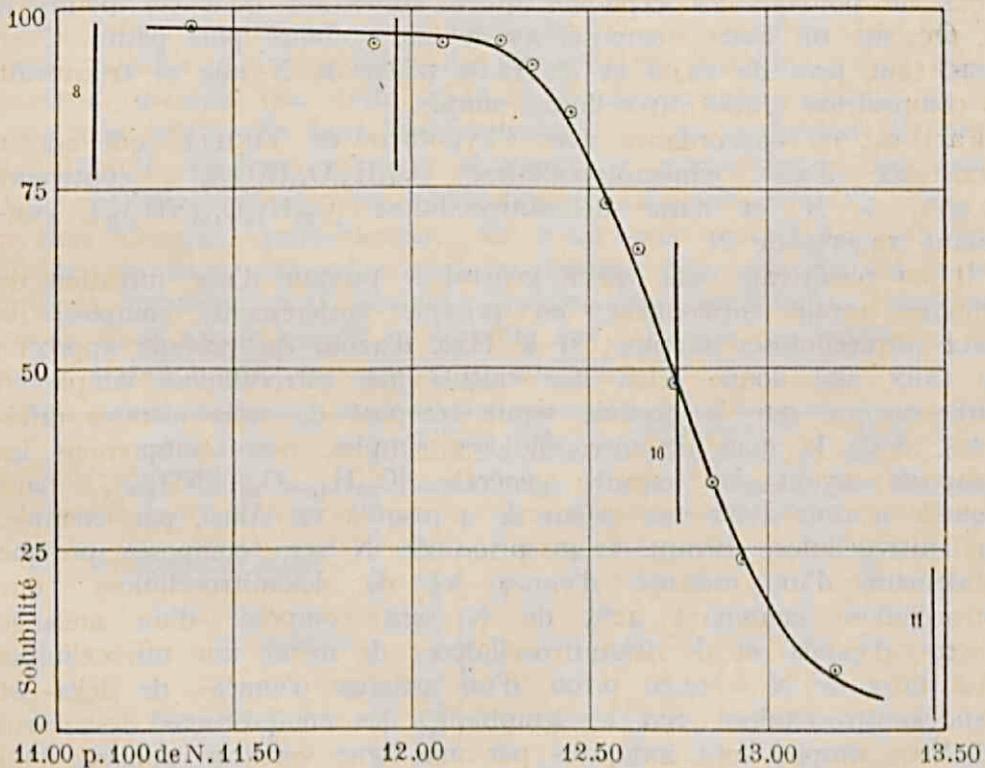


Fig. 5. Taux d'azote et solubilité.

La figure 5 donne un graphique des résultats de ces recherches. Dans le chapitre suivant nous examinerons ces résultats de plus près.

VIII. Discussion des résultats.

A. Le taux d'azote et la stabilité à 95° .

Le graphique qui représente le rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 95° (Fig. 2) donne lieu aux observations suivantes.

A mesure que la teneur en azote augmente, la stabilité des nitrocelluloses diminue, si l'on suit la même méthode de stabilisation. Ce résultat confirme l'expérience générale faite par l'industrie et cette expérience nous prouve que, pour obtenir la même stabilité avec un produit d'une haute teneur en azote, il faut continuer pendant plus longtemps le procédé de lavage, de cuisson etc., qu'avec un produit d'un taux d'azote moins élevé. Toutefois il convient de faire une autre constatation, c'est que cette baisse de stabilité n'est pas représentée par une ligne droite ou une courbe continue, mais qu'au contraire il se présente des changements de direction subits entre 11,85 et 12,10 p.100 de N; de même aussi entre 12,69 et 12,87 p.100 de N. Dans les figures les lignes qui unissent les points entre lesquels les changements de direction ont lieu sont pointillées.

Or, quelle est la signification de ces changements de direction? Nous ne pouvons les expliquer qu'en admettant qu'à ces points il se présente un autre composé, ayant une stabilité plus petite. C'est donc tout près de 12,00 et de 12,80 p.100 de N que se trouverait la composition d'une nitrocellulose simple.

Ceci est en concordance avec l'hypothèse de VIEILLE, qui admet l'existence d'une ennéanitrocellulose $[C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9]$, contenant 11,96% de N et d'une dékanitrocellulose $[C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}]_x$ contenant 12,75% de N.

Il en résulterait donc qu'en général le produit d'une nitration de cellulose serait entièrement, ou presque entièrement, composé de deux nitrocelluloses simples; si le taux d'azote du produit approche du taux que donne selon nos calculs une nitrocellulose simple, il faut conclure que le produit serait composé de trois nitrates différents. Sous le nom de nitrocelluloses simples, nous comprenons les composés ayant la formule générale $[C_{24}H_{40-n}O_{20-n}(NO_3)_n]_x$, dans laquelle n peut avoir une valeur de 4 jusqu'à 12. Ainsi, par exemple, une nitrocellulose titrant 12,40 p.100 de N sera composée presque totalement d'un mélange d'ennéa- et de dékanitrocellulose; une nitrocellulose contenant 12% de N sera composée d'un mélange d'octo-, d'ennéa- et de dékanitrocellulose; de même une nitrocellulose d'un taux de N = 12,80 p.100, d'un mélange d'ennéa-, de déka- et d'endékanitrocellulose. Sur les graphiques les compositions des nitrocelluloses simples sont indiquées par une ligne verticale, pourvue d'un chiffre donnant la valeur de n .

Comme nous l'avons déjà mentionné, les points qui indiquent la stabilité des nitrocelluloses d'un taux de N entre 12,1 et 12,7 p.100 se trouvent en ligne droite. Comment expliquer ce fait? D'après ce que nous venons d'exposer, nous traitons ici des mélanges d'ennéa- et de dékanitrocelluloses. La ligne droite signifie que la stabilité d'un mélange de nitrocelluloses est la moyenne arithmétique de la stabilité des composants, en d'autres termes que la stabilité, ou en tout cas la propriété qui est déterminée par l'épreuve à 95°, est une propriété additive. Or, ceci ne s'admet pas sans discussion. Car jusqu'à ces derniers temps il était généralement admis que la

stabilité d'une nitrocellulose se laissait influencer fortement par la présence de petites quantités de composés moins stables, lesquels formeraient comme des noyaux de décomposition. Les produits de décomposition exerceraient une action catalytique sur la décomposition de l'ensemble, ce qui entraînerait la destruction rapide du produit. LENZE et PLEUSS¹⁾ ont entrepris des recherches à ce sujet. Ils ont fait des mélanges de nitrocelluloses stable et instable et ils ont examiné la stabilité de ces mélanges d'après plusieurs méthodes, entre autres selon la méthode de BERGMANN et JUNK; ensuite selon une autre méthode, élaborée par eux-mêmes, laquelle opère à 75° ou à 60°. Cette dernière méthode consiste à chauffer la nitrocellulose sans interruption dans des tubes bien clos à 75° ou à 60° et à noter le temps au bout duquel les vapeurs rutilantes font leur apparition. Cette dernière méthode a donc beaucoup d'analogie avec celle à 95°, suivie par nous.

En opérant selon les deux méthodes, ils ont constaté que l'influence nuisible d'une addition de nitrocellulose instable se fait sentir, pourvu toutefois que cette addition de nitrocellulose instable ne soit pas trop petite. Ils font cette remarque: „Das Auftreten der nitrösen Dämpfe wird um so mehr verzögert, je grösser die in dem Gemische enthaltene Menge der beständigen Schiesswolle ist”.

Mais ce que, probablement, ils n'ont pas remarqué, c'est qu'il résulte de leurs recherches que la stabilité des mélanges est à peu près la moyenne de la stabilité des produits composants. Pour comparer, nous avons calculé la stabilité des mélanges, en supposant que cette stabilité soit une propriété additive.

No.	Genre de nitrocellulose	cm ³ de NO		Jours (75°)		Jours (60°)		
		trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.	
6	Nitrocellulose stable	2,3		14		89		
		2,1		14		72		
7	" instable	3,5				15		
		4,4						4
		4,7						5
		5,0						
8	20% d'instable	2,9	2,6	10	12	72	67	
		3,0		12				
9	30% "	2,8	2,9	10	11	72	61	
		3,1		12				
10	40% "	2,8	3,1	11	10	58	54	
		3,1		11				
11	50% "	4,1	3,3	7	9	50	48	
		3,4		7				
12	75% "	3,5	3,8	6	7	33	31	
		3,3		6				

La concordance entre les valeurs calculées et trouvées peut être jugée bonne quant à l'épreuve à 75° et 60°. Les chiffres de l'épreuve

¹⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **14**, 395 (1919).

de BERGMANN et JUNK (cm³ de NO) sont, il est vrai, moins persuasifs. Pourtant, si l'on tient compte des différences considérables qu'offrent les expériences en double d'après cette méthode, on peut dire que, dans ce cas aussi, les valeurs trouvées et calculées sont en concordance suffisante.

Il nous a paru intéressant de faire des expériences semblables, suivant l'épreuve à 95°, surtout parce que LENZE et PLEUSS ont opéré sur des mélanges de nitrocellulose stable et de nitrocellulose tout à fait instable, tandis que dans nos recherches nous avons traité toujours des mélanges de nitrocelluloses stables. Nous avons donc fait plusieurs mélanges de nitrocelluloses, de stabilités différentes, mais répondant toujours au minimum de stabilité exigé.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Lots		Jours à 95°		Lots		Jours à 95°		
		trouvé	calculé			trouvé	calculé	
Mélanges de 96 et de 99	96	15½	17	Mélanges de 104 et de 38.	104	15½	13,5	
		16½				11½		
		18½				13½		
	99	21½	22		38	18	18,3	
		21½				18		
		22½				19		
	96	20½	19,3		104	16	16,3	15,9
		18				17		
		19½				16		
	99	19	19		38	16	15,7	
		19				15½		
		19				15½		
96	22½	21	104	16	15,7	15,1		
	20½			18				
	20			17				
99	20	20,3	38	18	17		16,7	
	20			16				
	20			16				

Les données fournies par le tableau ci-dessus nous démontrent clairement que la stabilité des mélanges est égale à la stabilité moyenne des parties composantes ; nous pouvons en conclure que la stabilité est une propriété additive.

B. Le taux d'azote et la stabilité à 132°.

Les résultats des recherches sur le rapport entre le taux d'azote et la stabilité à 132° d'après la méthode de BERGMANN et JUNK confirment les conclusions tirées par nous des recherches décrites ci-devant sous A. La ligne qui représente le rapport entre le taux de N et la stabilité offre beaucoup de ressemblance avec la précédente. Rappelons ici que l'épreuve de BERGMANN et JUNK nous fait connaître la quantité d'azote dégagée en cm³ de NO, tandis que l'épreuve à 95° donne le temps au bout duquel les vapeurs rutilantes apparaissent. Avec l'épreuve de 95° un abaissement de la ligne indique donc un abaissement de la stabilité, tandis qu'avec l'épreuve à 132° la ligne monte à mesure que la stabilité diminue.

Nous voyons sur la figure 4 qu'entre 12,10 et 12,70 p.100 de N le dégagement s'accroît régulièrement ; c'est donc que la stabilité diminue

proportionnellement. Puis le dégagement s'accroît tout à coup considérablement, de sorte qu'il se présente un changement subit dans la direction de la ligne. Ici encore l'allure de la ligne azote-stabilité démontre l'existence d'un composé simple, contenant environ 12,80 p.100 de N, lequel n'est autre que la dékanitrocellulose $[C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}]_x$.

Les quatre points entre 12% et 12,70% se trouvent de nouveau presque exactement en ligne droite, ce qui concorde avec nos précédentes conclusions, à savoir que la stabilité est une propriété additive.

Passons maintenant à l'examen des résultats que nous offrent d'autres recherches :

C. Le taux d'azote et la solubilité.

Le rapport entre le taux d'azote et la solubilité dans le mélange éthéro-alcoolique peut être représenté, comme nous voyons sur la fig. 5, par une courbe sans points anguleux. Les changements de direction subits, qui se présentaient dans les lignes azote-stabilité, ne se manifestent pas clairement ici. Néanmoins ce graphique nous permet aussi de conclure à l'existence de l'ennéa-, de la déka- et de l'endékanitrocellulose. Mais il convient de nous entendre au préalable sur le sens du terme „solubilité” dans le cas présent. Car nous n'avons pas affaire ici à des solutions dans le sens commun du mot, mais à des pseudo-solutions. Une nitrocellulose simple est soluble ou insoluble; elle ne peut pas être partiellement soluble, attendu qu'une telle solution ne peut ni être saturée, ni laisser un résidu de la même composition. Ainsi donc, quand un produit est partiellement soluble, il résulte déjà de ce fait que ce produit n'est pas simple, mais qu'il est un mélange d'au moins deux composés différents.

En suivant le cours de la ligne, nous voyons qu'entre 11% et 12% les produits sont presque totalement solubles. Peu après le point qui marque la composition théorique de l'ennéanitrocellulose, la solubilité commence à diminuer rapidement; arrivée au point de la composition théorique de la dékanitrocellulose, la ligne passe par un point d'inflexion et elle atteint d'une manière absolument symétrique l'insolubilité pratique au point où elle rencontre la composition de l'endékanitrocellulose.

Dans notre cas la solubilité à la composition théorique de la dékanitrocellulose est d'environ 50%. Or, nous avons conclu des résultats des recherches sur le rapport entre le taux de N et la stabilité que le produit de nitration d'un tel taux d'azote, était composé de trois nitrates différents, pour la plus grande partie de dékanitrocellulose et, pour le reste, d'ennéa- et d'endékanitrocellulose. Mais on sait que l'ennéa- est totalement soluble, tandis que l'endéka- est insoluble; si donc nous trouvons à 12,75% de N une solubilité de 50 p.100, il en résulte que la dékanitrocellulose elle-même doit avoir une solubilité d'environ 50 p.100. Ceci n'est possible que s'il existe deux dékanitrocelluloses différentes, l'une soluble et l'autre insoluble.

Rappelons, comme nous l'avons indiqué précédemment au chapitre II, que l'on a déjà tiré la même conclusion pour d'autres motifs.

Le tableau III, qui contient les données séparées des déterminations, permet de conclure à la présence des deux isomères. Ce tableau nous offre en effet un tout autre aspect que les tableaux I et II. Bien que, dans ces derniers, les chiffres représentant la stabilité d'un groupe fassent aussi des écarts assez considérables, on remarque pourtant que les valeurs approchant de la moyenne sont en grande majorité et les chiffres s'en éloignant deviennent moins nombreux à mesure qu'ils s'écartent de la moyenne. Dans le tableau III nous retrouvons le même phénomène quant aux groupes d'un taux d'azote de 11,0% à 12,4% et de 13,0% à 13,4%; dans ces colonnes les écarts sont même assez petits. Mais il en est tout autrement si l'on considère les rangées représentant la solubilité entre 12,4 et 13% de N. Là on trouve réunies des valeurs très différentes, et il semble même qu'il ne puisse pas être question d'un groupement autour d'une moyenne. On peut expliquer ce phénomène, d'une manière très satisfaisante, par la formation de deux nitrocelluloses isomères, l'une soluble et l'autre insoluble. Evidemment les chances de formation ont été égales pour les deux isomères, dans nos conditions de nitration, ce qui fait que de petites variations, qui échappent à notre observation, ont déterminé un excès tantôt de la forme soluble, tantôt de la forme insoluble.

Il est fort probable qu'ici la composition du mélange sulfonitrique et le coton employé jouent un rôle important.

Or, en admettant l'existence de l'ennéa-, de la déka- et de l'endéka-nitrocellulose (dont la déka- en deux formes), il nous reste encore à expliquer pourquoi la courbe représentant la solubilité est une courbe à tangente continue et non une ligne brisée, comme les lignes représentant la stabilité. Car nous avons expliqué ce dernier fait par l'additivité de la stabilité, et on peut sûrement s'attendre à ce que la solubilité, elle aussi, soit une propriété additive. Pour toute sécurité nous avons fait quelques expériences pour nous en assurer et nous avons déterminé la solubilité de divers mélanges de nitrocelluloses. Voici les résultats :

Lots		Solubilité en %.	
		trouvé	calculé
	96	15	
	99	97	
Mélanges de 96 et de 99	96)	57	56
	99)		
	96)	42	42
	99)		
	96)	70	70
	99)		

Il résulte de ces recherches que la solubilité des nitrocelluloses

dans le mélange d'alcool et d'éther est, elle aussi, une propriété additive, du moins quant aux solutions employées par nous.

La continuité de la courbe de solubilité doit donc avoir une autre cause. Or, d'après LUNGE ¹⁾, la solubilité d'un produit de nitration dépend surtout de la teneur en eau du mélange sulfonitrique dans laquelle la cellulose est nitrée, en ce sens qu'une teneur en eau plus élevée favorise la solubilité. Mais quand le mélange sulfonitrique est plus riche en eau, le taux d'azote du produit est généralement moindre. Ainsi donc, quand la dékanitrocellulose fait partie d'un produit de nitration contenant peu d'azote, c'est la forme soluble qui prédomine, mais si elle fait partie d'un produit d'un taux d'azote plus élevé, c'est la forme insoluble qui est obtenue en excès. Par conséquent, si nous relions les points qui représentent la solubilité de l'ennéa- et de la déka-, et respectivement ceux de la déka- et de l'endékanitrocellulose, par des lignes droites, il faudra que la courbe représentant la solubilité passe entre l'ennéa- et la dékanitrocellulose, au-dessus de la ligne droite, tandis qu'entre la déka- et l'endékanitrocellulose elle passera en dessous. C'est ce qui apparaît dans le cas que nous observons; la courbe de solubilité est même tout à fait symétrique à l'égard de la composition de la dékanitrocellulose.

Comme on le voit, le résultat de nos recherches sur le rapport entre le taux d'azote et la solubilité s'accorde parfaitement avec l'existence des nitrocelluloses simples d'après VIEILLE, en même temps qu'il confirme l'opinion générale sur l'existence de deux isomères de la dékanitrocellulose. La présence de ces deux isomères ne s'est pas manifestée dans les recherches sur le rapport entre le taux d'azote et la stabilité. Evidemment les deux composés ont la même stabilité moyenne, d'où nous pouvons conclure que la stabilité des nitrocelluloses dépend surtout de leur teneur en azote.

Que le nombre des nitrates de la molécule de la cellulose soit si restreint, alors que l'on pouvait le supposer considérable, cela ne concorde pas avec notre manière de voir scientifique. Nous avons entrepris nos recherches dans l'intention de démontrer qu'il existe un grand nombre de ces composés. Et voici que ces recherches ont prouvé exactement le contraire! Personne n'en sera plus surpris que nous ne l'avons été nous-même.

Nous ne voulons pas terminer cet exposé sans mettre en garde contre telle erreur éventuelle relativement aux données, réunies par nous. Les recherches décrites dans les pages précédentes n'ont de valeur qu'autant qu'elles sont prises dans leur ensemble et seulement pour le but en vue duquel elles ont été entreprises. On ne saurait assez insister sur le fait que ces chiffres n'ont par eux-mêmes que très peu de valeur, en ce sens qu'ils dépendent absolument de la méthode suivie dans la fabrication du produit. Si nous avions procédé d'après une autre méthode, ou si nous nous étions servi d'une autre matière

¹⁾ l. c.

TABLEAU I

Taux d'azote et stabilité à 95°

11,00—11,50 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	11,50—12,00 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	12,00—12,20 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	12,20—12,40 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	12,40—12,60 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	12,60—12,80 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	12,80—13,00 p. 100 de N.	Jours de 8 heures	13,00—13,40 p. 100 de N.	Jours de 8 heures
11.48	31	11.88	16	12.15	21	12.29	15	12.56	13	12.64	17	12.90	16	13.03	15
11.11	31	11.92	29	12.14	26	12.28	19	12.53	25	12.69	16	12.84	11	13.01	12
11.48	22	11.96	25	12.06	34	12.33	20	12.51	19	12.70	16	12.81	14	13.04	19
11.32	27	11.83	30	12.05	33	12.25	22	12.42	18	12.61	18	12.85	12	13.01	10
11.27	26	11.80	33	12.01	32	12.26	24	12.59	19	12.60	21	12.88	13	13.02	13
11.20	24	11.91	27	12.19	24	12.24	18	12.54	16	12.69	19	12.93	14	13.31	9
11.42	20	11.60	27	12.16	25	12.24	23	12.55	21	12.69	23	12.84	12	13.28	8
11.43	18	11.56	27	12.16	28	12.26	23	12.42	23	12.64	22	12.82	10	13.31	16
11.47	20	11.64	26	12.12	27	12.35	22	12.53	23	12.69	21	12.81	10	13.28	9
11.40	22	11.70	28	12.07	28	12.33	18	12.46	25	12.70	17	12.85	13	13.32	8
11.18	23	11.98	28	12.07	23	12.39	26	12.59	22	12.67	18	12.80	12	13.05	9
11.23	22	11.99	26	12.03	25	12.20	24	12.55	22	12.63	22	12.82	14	13.35	9
11.46	28	11.98	26	12.18	26	12.37	26	12.51	22	12.71	13	12.83	20	13.32	10
11.43	25	11.91	27	12.03	25	12.30	28	12.45	20	12.70	15	12.85	12	13.24	8
		11.80	26	12.18	25	12.35	20	12.40	23	12.63	15	12.93	18	13.18	12
		11.86	36	12.13	24	12.39	27	12.59	26	12.69	14	12.84	11	13.27	10
		11.65	23	12.07	25	12.37	22	12.44	20	12.66	14	12.86	13	13.37	11
		11.98	32	12.06	24	12.38	19	12.48	24	12.65	18	12.94	16	13.40	9
		11.94	22	12.11	15	12.30	26	12.47	20	12.76	17	12.83	13	13.25	9
		11.68	20	12.04	18	12.37	21	12.55	19	12.68	17	12.85	11	13.22	9
		11.66	18	12.11	18	12.37	20	12.52	17	12.60	14	12.89	15	13.20	9
		11.88	20	12.19	22	12.30	22	12.58	22	12.75	18	12.98	12	13.08	9
		11.94	12	12.03	21	12.30	25	12.48	18	12.66	16	12.92	15	13.09	7
		11.98	14	12.03	22	12.28	25	12.54	19	12.72	15	12.93	12		
		11.97	13	12.05	17	12.28	23	12.53	21	12.68	18	12.84	14		
		11.98	15	12.12	14	12.38	15	12.47	20	12.78	18	12.83	12		
		11.92	23	12.09	12	12.26	28	12.59	14	12.77	19	12.86	16		
		11.98	23	12.14	15	12.38	20	12.40	16	12.78	19	12.85	24		
		11.89	23	12.15	16	12.38	22	12.55	15	12.68	16	12.81	17		
		11.73	12	12.14	17	12.20	22	12.56	17	12.75	14	12.83	18		
		11.91	19	12.02	25	12.35	14	12.58	16	12.61	15	12.89	15		
				12.05	22	12.32	16	12.57	15	12.62	24	12.87	15		
				12.09	22	12.27	20	12.51	16	12.67	14	12.91	15		
				12.06	29	12.28	23	12.55	17	12.79	19	12.87	19		
				12.18	20	12.21	25	12.47	17	12.77	15	12.91	14		
				12.12	24	12.29	17	12.55	21	12.78	19	12.89	17		
				12.08	22	12.27	17	12.49	16	12.65	18	12.90	12		
				12.03	22	12.26	19	12.56	20	12.73	14	12.89	12		
				12.18	22	12.30	19	12.45	15	12.71	15	12.83	10		
						12.36	17	12.59	17	12.77	12	12.81	10		
						12.28	21	12.48	24	12.79	22	12.80	13		
						12.36	20	12.56	22	12.66	18	12.85	16		
						12.22	22	12.54	17	12.71	18	12.92	18		
						12.33	20	12.53	16	12.68	15	12.80	19		
						12.26	23	12.43	15	12.68	24	12.82	19		
						12.33	21	12.56	16	12.65	23	12.94	19		
						12.22	21	12.40	25	12.73	22	12.98	22		
						12.21	26	12.43	18	12.74	19	12.90	17		
						12.22	25	12.42	24	12.74	22	12.86	16		
						12.26	24	12.51	20	12.64	21	12.90	14		
						12.35	17	12.53	19	12.61	19	12.96	12		
						12.36	21	12.41	18	12.71	19	12.83	23		
						12.33	15	12.47	17	12.62	14	12.95	16		
						12.28	16	12.44	18	12.60	13	12.91	13		
						12.32	19	12.42	18	12.72	14	12.85	19		
						12.36	15	12.47	20	12.60	14	12.82	15		
						12.35	22	12.53	16	12.78	13	12.91	15		
						12.36	14	12.48	23	12.67	14	12.90	14		
						12.39	26	12.58	17	12.78	15	12.88	13		
						12.30	19	12.47	22	12.75	13	12.86	14		
						12.20	23	12.53	23	12.71	20	12.88	12		
						12.20	21	12.58	22	12.67	23	12.82	18		
						etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.		
158.88	339	367.41	726	471.87	890	947.45	1624	1225.45	1934	1789.32	2527	991.11	1167	303.63	240
14 Déterm. en moyenne		31 Déterm. en moyenne		39 Déterm. en moyenne		77 Déterm. en moyenne		98 Déterm. en moyenne		141 Déterm. en moyenne		77 Déterm. en moyenne		23 Déterm. en moyenne	
11.35 %	24.21	11.85 %	23.42	12.10 %	22.82	12.30 %	21.09	12.51 %	19.73	12.69 %	17.92	12.87 %	15.16	13.21 %	10.44

TABLEAU II

Taux d'azote et stabilité à 132°

12.00—12.20 p. 100 de N.	cM ³ de NO.	12.20—12.40 p. 100 de N.	cM ³ de NO.	12.40—12.60 p. 100 de N.	cM ³ de NO.	12.60—12.80 p. 100 de N.	cM ³ de NO.	12.80—13.00 p. 100 de N.	cM ³ de NO.
12.03	1.3	12.27	1.3	12.40	1.5	12.72	2.1	12.89	2.4
12.05	1.2	12.28	1.3	12.55	1.4	12.71	1.5	12.90	3.8
12.12	1.4	12.27	1.2	12.58	1.3	12.60	1.4	12.89	2.5
12.09	1.2	12.29	1.6	12.56	1.5	12.60	1.7	12.82	2.1
12.14	1.5	12.36	1.4	12.55	1.2	12.67	1.2	12.83	2.6
12.15	1.3	12.35	1.2	12.40	1.8	12.61	1.4	12.80	1.5
12.14	1.8	12.22	1.4	12.42	1.7	12.63	1.2	12.83	1.0
12.02	1.5	12.26	1.1	12.48	1.4	12.66	1.7	12.96	2.2
12.05	1.2	12.33	1.4	12.53	2.4	12.73	1.7	12.94	2.7
12.09	1.0	12.26	1.1	12.52	2.1	12.60	1.6	12.90	2.4
12.06	1.0	12.36	1.5	12.53	2.2	12.79	1.8	12.99	3.6
12.18	1.0	12.36	1.8	12.41	1.1	12.66	1.3	12.94	3.0
12.12	1.1	12.29	1.3	12.42	2.4	12.63	1.6	12.89	2.4
12.08	1.4	12.39	1.4	12.58	2.2	12.67	2.3	12.91	3.0
12.03	1.2	12.20	1.5	12.47	1.2	12.61	1.6	12.90	2.6
12.18	0.9	12.22	1.2	12.50	1.6	12.72	1.2	12.88	2.3
12.02	1.2	12.28	1.6	12.40	2.0	12.66	1.6	12.86	2.3
12.14	1.0	12.36	1.4	12.43	1.1	12.79	1.7	12.88	1.7
12.15	0.9	12.35	1.5	12.54	1.2	12.78	1.5	12.82	1.6
		12.35	1.2	12.41	1.1	12.64	0.9	12.82	1.7
		12.31	1.1	12.53	1.5	12.65	1.7	12.81	2.1
		12.30	1.4	12.49	1.5	12.68	1.1	12.88	2.3
		12.20	1.2	12.55	1.6	12.63	1.6	12.91	2.1
		12.21	1.2	12.57	1.1	12.61	1.3		
		12.29	2.1	12.58	1.6	12.69	1.3		
		12.26	1.5	12.57	0.9	12.72	1.7		
		12.24	1.9	12.53	1.2	12.75	1.6		
		12.30	1.3	12.58	1.0	12.73	2.1		
		12.28	1.1	12.58	1.7	12.60	1.5		
		12.36	1.5	12.52	1.1	12.78	1.8		
		12.33	1.4	12.54	1.3	12.75	1.4		
		12.22	1.2	12.57	1.3	12.62	1.3		
		12.21	1.2	12.48	2.0	12.72	1.9		
		12.32	1.2	12.51	1.3	12.78	1.7		
		12.35	1.5	12.46	1.5	12.78	2.1		
		12.30	1.2	12.56	1.4	12.75	2.1		
		12.20	1.5	12.49	1.9	12.73	2.4		
		12.35	0.9	12.59	2.3	12.61	1.2		
		12.33	1.1	12.51	1.7	12.66	1.1		
		12.36	1.6	12.56	1.4	12.70	1.5		
		12.28	1.6	12.42	1.7	12.60	1.2		
		12.28	1.2	12.47	2.4	12.63	1.5		
		12.38	0.8	12.53	1.7	12.77	1.6		
				12.48	1.5	12.74	1.7		
				12.52	1.1	12.75	1.7		
				12.44	1.5	12.78	2.1		
				12.51	1.4	12.71	1.4		
				12.48	1.5	12.67	0.9		
				12.45	1.0	12.69	1.1		
				12.57	1.2	12.67	1.2		
				12.56	1.1	12.77	1.6		
				12.47	1.7	12.68	1.9		
				12.58	1.9	12.70	1.7		
				12.53	1.4	12.71	1.9		
				12.56	1.2	12.70	1.3		
				12.47	1.0	12.63	1.5		
				12.55	1.2	12.78	2.5		
				12.50	1.4				
				12.40	1.2				
				12.54	0.8				
				12.55	1.4				
				12.58	1.4				
229.84	23.1	528.71	58.1	775.61	92.4	723.40	90.2	296.25	53.9
19 Déterminations en moyenne		43 Déterminations en moyenne		62 Déterminations en moyenne		57 Déterminations en moyenne		23 Déterminations en moyenne	
12.10	1.22	12.30	1.35	12.51	1.49	12.69	1.58	12.88	2.34

TABLEAU III

Taux d'azote et solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther

11.00-11.50 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	11.50-12.00 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.00-12.20 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.20-12.30 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.30-12.40 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.40-12.50 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.50-12.60 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.60-12.70 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.70-12.80 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.80-12.90 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	12.90-13.00 p. 100 de N.	Sol. p. 100.	13.00-13.40 p. 100 de N.	Sol. p. 100.
11.42	100	11.98	100	12.07	100	12.28	95	12.37	100	12.47	78	12.55	92	12.69	48	12.79	29	12.86	39	12.90	45	13.28	6
11.43	100	11.94	100	12.06	98	12.26	99	12.30	98	12.43	97	12.52	46	12.64	35	12.77	79	12.83	60	12.96	27	13.31	9
11.47	98	11.73	97	12.11	87	12.29	97	12.30	92	12.47	85	12.58	48	12.61	32	12.70	60	12.84	27	12.99	12	13.28	7
11.40	86	11.91	91	12.04	100	12.25	98	12.38	95	12.40	97	12.54	99	12.60	75	12.71	68	12.85	25	12.95	15	13.32	7
11.18	99	11.68	100	12.11	94	12.20	92	12.38	97	12.48	79	12.53	96	12.60	82	12.78	45	12.84	26	12.91	34	13.35	5
11.23	100	11.66	99	12.19	100	12.27	100	12.38	100	12.46	95	12.59	73	12.69	71	12.72	57	12.82	54	12.90	41	13.32	4
11.46	97	11.88	96	12.03	89	12.28	98	12.35	82	12.40	88	12.57	97	12.67	65	12.77	44	12.89	39	12.90	37	13.24	5
11.43	100	11.94	100	12.03	85	12.21	100	12.35	91	12.49	100	12.55	100	12.63	80	12.76	46	12.89	45	12.92	22	13.18	8
		11.98	93	12.05	91	12.29	97	12.32	93	12.42	84	12.58	95	12.69	58	12.77	47	12.82	59	12.93	11	13.27	5
		11.97	72	12.12	97	12.27	91	12.30	95	12.48	91	12.56	89	12.66	6	12.73	62	12.83	47	12.96	23	13.37	5
		11.98	99	12.09	100	12.26	84	12.36	97	12.42	88	12.57	72	12.63	95	12.79	50	12.81	28	12.94	21	13.40	6
		11.92	86	12.14	90	12.24	99	12.35	89	12.41	88	12.51	80	12.69	81	12.78	44	12.80	37	12.90	27	13.25	7
		11.98	94	12.15	100	12.29	100	12.36	79	12.47	88	12.55	99	12.66	64	12.71	47	12.83	55	12.99	15	13.22	8
		11.89	100	12.14	100	12.28	100	12.33	91	12.42	77	12.56	84	12.65	93	12.70	82	12.89	55	12.94	16	13.20	17
		11.97	94	12.02	99	12.22	93	12.33	87	12.48	91	12.59	86	12.68	77	12.76	48	12.83	24	12.91	30	13.08	17
		11.92	97	12.05	95	12.26	90	12.36	100	12.47	83	12.51	94	12.63	83	12.76	83	12.80	18	12.90	27	13.09	16
		11.96	98	12.09	94	12.22	100	12.36	92	12.44	97	12.53	91	12.62	73	12.72	53	12.80	24	12.91	22	13.00	17
		11.90	96	12.06	98	12.21	92	12.32	100	12.48	90	12.56	43	12.60	81	12.71	51	12.86	24	12.99	4	13.07	15
				12.18	92	12.26	96	12.35	97	12.40	98	12.52	73	12.60	80	12.72	79	12.88	25			13.10	8
				12.12	93	12.29	100	12.39	88	12.44	95	12.53	61	12.67	76	12.78	57	12.89	18			13.11	5
				12.08	94	12.20	100	12.30	92	12.47	89	12.53	55	12.61	52	12.78	49	12.88	34			13.00	5
				12.03	96	12.20	100	12.33	86	12.43	80	12.52	98	12.61	42	12.78	29	12.86	37			13.12	5
				12.18	95	12.22	93	12.36	70	12.43	75	12.58	63	12.63	63	12.75	30	12.88	33			13.05	5
				12.02	98	12.28	88	12.36	84	12.48	87	12.51	82	12.66	79	12.73	53	12.82	37			13.04	11
				12.14	95	12.28	88	12.35	98	12.41	74	12.56	90	12.66	67	12.73	78	12.82	44			13.14	5
				12.15	97	12.28	99	12.35	98	12.45	80	12.58	63	12.60	78	12.79	33	12.81	38			13.16	6
				12.29	88	12.38	91	12.49	42	12.54	76	12.65	62	12.70	41	12.88	34						
						12.20	100	12.31	97	12.47	69	12.53	80	12.66	71	12.74	25	12.85	10				
								12.30	96	12.47	69	12.57	67	12.69	72	12.72	23	12.88	11				
										12.47	95	12.56	47	12.65	87	12.75	28	12.84	15				
										12.40	95	12.53	31	12.63	60	12.74	23	12.81	20				
										12.44	95	12.57	62	12.66	32	12.76	32	12.89	56				
												12.58	45	12.63	46	12.75	36						
												12.57	44	12.63	27	12.73	48						
												12.55	33	12.67	24	12.71	25						
												12.57	32	12.61	25	12.76	26						
												12.58	27	12.66	25	12.73	28						
												12.58	24	12.62	48	12.77	40						
												12.52	28	12.65	42	12.74	58						
												12.53	92	12.64	42	12.75	47						
												12.56	93	12.64	67	12.75	42						
												12.57	90	12.66	64	12.71	36						
												12.53	88	12.65	91	12.78	39						
												12.58	79	12.68	83	12.79	43						
												12.55	90	12.60	87	12.71	57						
												12.50	94	12.63	73	12.78	49						
												12.58	76	12.67	88	12.75	52						
												12.52	87	12.69	83	12.71	79						
												12.58	75	12.61	83	12.77	60						
												12.54	88	12.67	84	12.72	33						
												12.54	87	12.68	83	12.79	28						
												12.55	93	12.69	85	12.75	34						
														12.60	89	12.70	62						
														12.63	74	12.73	60						
														12.60	77	12.71	85						
																12.70	71						
																12.78	66						
																12.75	59						
																12.75	36						
																12.78	21						
91.02	780	214.19	1712	314.45	2477	343.08	2677	357.98	2675	398.34	2739	652.66	3797	695.43	3672	764.75	2895	411.08	1098	232.80	429	342.95	214
8 Déterm. en moyenne		18 Déterm. en moyenne		26 Déterm. en moyenne		28 Déterm. en moyenne		29 Déterm. en moyenne		32 Déterm. en moyenne		52 Déterm. en moyenne		55 Déterm. en moyenne		60 Déterm. en moyenne		32 Déterm. en moyenne		18 Déterm. en moyenne		26 Déterm. en moyenne	
11.38	97.5	11.90	95.1	12.09	95.3	12.25	95.6	12.34	92.2	12.45	85.6	12.55	73.0	12.64	66.8	12.74	48.2	12.85	34.3	12.93	23.8	13.19	8.2

première, nous aurions sûrement obtenu d'autres chiffres. Les lignes qui représentent la stabilité peuvent donc se déplacer arbitrairement en entier et dans le sens vertical; il va sans dire que la forme restera la même, seulement les valeurs absolues de la stabilité pourront changer. La ligne de solubilité pourrait elle aussi changer de position, si l'on entreprenait les recherches dans d'autres conditions. Dans notre cas les chances de formation des deux isomères de la dékanitrocellulose ont été égales. Mais, si l'on effectuait la nitration à une autre température, ou dans un mélange sulfonitrique d'une autre composition, il se pourrait fort bien qu'un des deux isomères fût formé en excès. La ligne représentant la solubilité prendrait alors une autre forme entre les compositions de l'ennéa- et de l'endékani-trocellulose; toutefois, elle montrerait toujours un changement de direction au point indiquant la composition de la dékanitrocellulose.

De même, il n'est pas impossible que les lignes aient à subir en entier un léger déplacement à droite ou à gauche, étant donnée la difficulté de déterminer exactement le taux d'azote de la nitro-cellulose. Le séchage offre déjà de grandes difficultés; de plus la nitrocellulose sèche est très hygroscopique et, bien que la détermination de l'azote nous donne des chiffres pouvant très bien se comparer, il n'est pas absolument certain que les valeurs réelles n'en diffèrent pas tant soit peu.

En somme, ces recherches ont eu pour but de fixer l'allure des lignes représentant la stabilité et la solubilité des nitrocelluloses à taux différents d'azote et c'est l'allure établie, qui a seule quelque valeur.

Résumé.

Pour élucider le problème de la composition des produits de nitration de la cellulose, nous avons fait fabriquer industriellement une grande quantité de lots de nitrocellulose, d'après la même méthode. En opérant ainsi, nous sommes partis du principe que, pour obtenir de bons résultats dans l'étude des nitrocelluloses, il est nécessaire d'utiliser les données fournies par l'industrie et que l'on ne saurait se rapprocher de la réalité avec quelques chances de succès, tant que l'on ne disposerait pas des moyennes d'un grand nombre de déterminations.

Partant de ce principe, nous avons déterminé le rapport entre le taux d'azote d'une part et, de l'autre, la stabilité et la solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther de nitrocelluloses d'une teneur en azote comprise entre 11,0% et 13,5%.

Les représentations graphiques des résultats obtenus ont démontré qu'il se rencontre des nitrocelluloses simples, titrant environ 12% et 12,75%; en même temps nous avons pu prouver que le composé titrant 12,75% d'azote se présente sous deux formes isomères, l'une soluble et l'autre insoluble dans le mélange éthéro-alcoolique.

Ces résultats sont en concordance avec la théorie de VIEILLE, qui

admettait l'existence de 9 nitrocelluloses simples en partant d'une formule pour la cellulose $(C_{24}H_{40}O_{20})_x$.

Nous pouvons donc fixer comme formule générale des nitrocelluloses $[C_{24}H_{40-n}O_{20-n}(NO_3)_n]_x$.

Nous avons encore démontré que la stabilité des nitrocelluloses stables peut être considérée comme une propriété additive.

STELLINGEN.

I.

De eigenschappen der organomagnesiumverbindingen worden het best verklaard met de door MEISENHEIMER en CASPER gegeven formuleering (MEISENHEIMER en CASPER. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 1655 (1921)).

II.

De door MANCHOT beschreven additieverbindingen van kwikzouten met phenolaethers bestaan niet. (MANCHOT, Ann. d. Chem. **421**, 331 (1920); DIMROTH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 1504 (1921)).

III.

De uiteenlopende waarden van het atoomgewicht van antimonium moeten grootendeels worden toegeschreven aan het bestaan van isotopen van dit element.

IV.

Door SCHLENK en zijn medewerkers is niet bewezen, dat de „Metallketyle” een driewaardig koolstofatoom bevatten.

SCHLENK en WEICHEL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1182 (1911).

SCHLENK en THAL, Ibidem **46**, 2840 (1913).

V.

De specifieke werking van een enzym op een chemische verbinding berust waarschijnlijk op een polariteit ten opzichte van deze stof.

VI.

Het verschijnsel van HELLER (COHEN en HELDERMAN, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 733 (1915)) vindt niet zijn oorzaak in een allotrope omzetting van lood. (THIEL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **53**, 1052 (1920)).

VII.

Uit chemisch oogpunt kan nitrocellulose niet worden beschouwd als een gewenscht bestanddeel van een ontplofbare stof.

VIII.

De bepaling van de ontploffingstemperatuur is voor de beoordeling van een ontplofbare stof van geringe waarde.

In bedrijven, waarin aan de arbeiders een behoorlijk loon wordt uitbetaald, moet het aan hen uit te keeren winstaandeel beperkt blijven tot een niet te hoog percentage van hunne jaarinkomsten, om te vermijden, dat hun aandeel in de winst beschouwd wordt als een deel van het loon.

