

Recherches sur les esters nitriques de la cellulose, de l'hydrocellulose et de l'oxycellulose

Autor(en): **Klaye, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **35 (1907-1908)**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-88538>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

RECHERCHES SUR LES ESTERS NITRIQUES

de la cellulose, de l'hydrocellulose et de l'oxycellulose

PAR R. KLAYE

PREMIÈRE PARTIE

Nitrates de cellulose solubles dans l'éther alcoolisé.

Influence de l'eau

sur l'action nitrante du mélange sulfonitrique sur la cellulose.

Les travaux de Lunge et de ses élèves Bébié et Suter¹, relatifs à la quantité d'eau des mélanges sulfonitriques pour obtenir des nitro-celluloses solubles, n'ont pas complètement élucidé la question. En raison de l'importance du sujet (soie artificielle, explosifs, plaques photographiques, etc.) et pour lui donner une solution définitive, nous avons repris ce travail en employant des méthodes d'analyse plus exactes. Nous avons en outre fait des recherches sur certaines propriétés chimiques et physiques des nitrates de cellulose. La table et les figures qui suivent sont le résumé de notre étude.

¹ LUNGE. *Zeitschr. f. ang. Chem.* 14, 483 (1901); 19, 2051 (1906).

TABELLE I

Composition du mélange sulfonitrique en %			Azote dans les produits obtenus	Solubilité dans l'éther alcoolisé 3:1	Mg. bleu méthylène fixés par 1 gr. substance	Viscosité d'une solution à 2 % dans l'acétone	Nombres relatifs pour la viscosité rapportés au produit 43,50 % N = 10,000
H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O					
46,22	42,03	11,50	13,50	1,0	0,63	322,465	10,000
44,29	42,34	13,20	13,02	23,9	1,74	18,631	578
43,07	41,25	15,49	12,48	94,8	2,43	16,227	503
42,40	41,14	16,30	12,20	99,9			
42,42	40,88	16,52	12,30	99,7			
42,18	40,02	17,63	11,72	100,0			
41,43	39,71	18,69	10,90	87,3			
41,42	38,62	19,78	10,93	97,1			
41,20	38,54	20,07	10,67	87,4			
40,22	39,08	20,53	10,41	43,2	3,19	56	3,19
38,90	36,89	24,05	9,67	6,7			
37,92	36,54	25,31	9,09	1,4	3,66	15	3,66

Influence de l'eau du mélange nitrant sur la teneur en azote des nitrates de cellulose.

Avec des mélanges sulfonitriques, dans lesquels le rapport de l'acide sulfurique à l'acide azotique reste constant, on

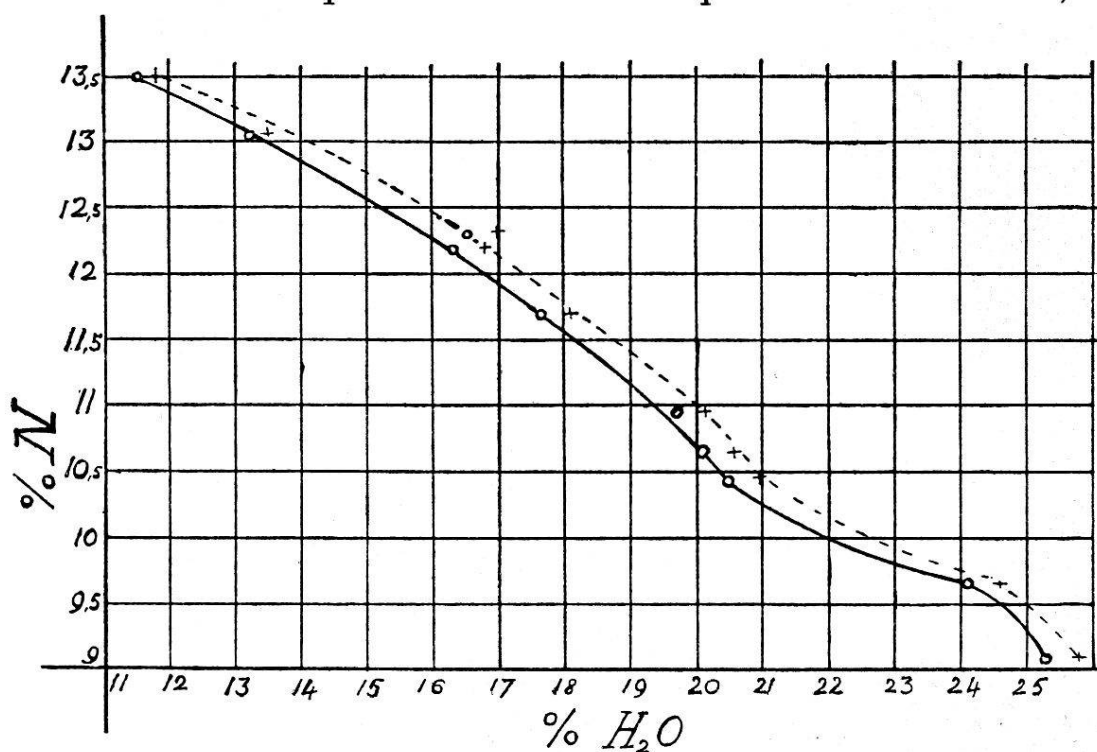


Fig. I.

obtient des produits dont la teneur en azote diminue proportionnellement à l'augmentation de l'eau du mélange.

Comme il se produit de l'eau par l'estérification, la teneur en azote ne dépend pas du mélange initial, mais bien de la composition du mélange final.

La courbe en pointillé est la reproduction graphique de l'influence de l'eau totale sur la teneur en azote des nitrates.

Influence de l'eau du mélange nitrant sur la viscosité et la solubilité des nitrates de cellulose.

a) *Solubilité.* — On obtient des nitrates de cellulose solubles avec des acides contenant de 15,5 à 20 % d'eau, lorsque la quantité d'acide sulfurique est égale à celle d'acide azotique.

b) *Viscosité.* — A condition que la température de nitration reste constante, l'eau agit sur la viscosité comme sur l'azote.

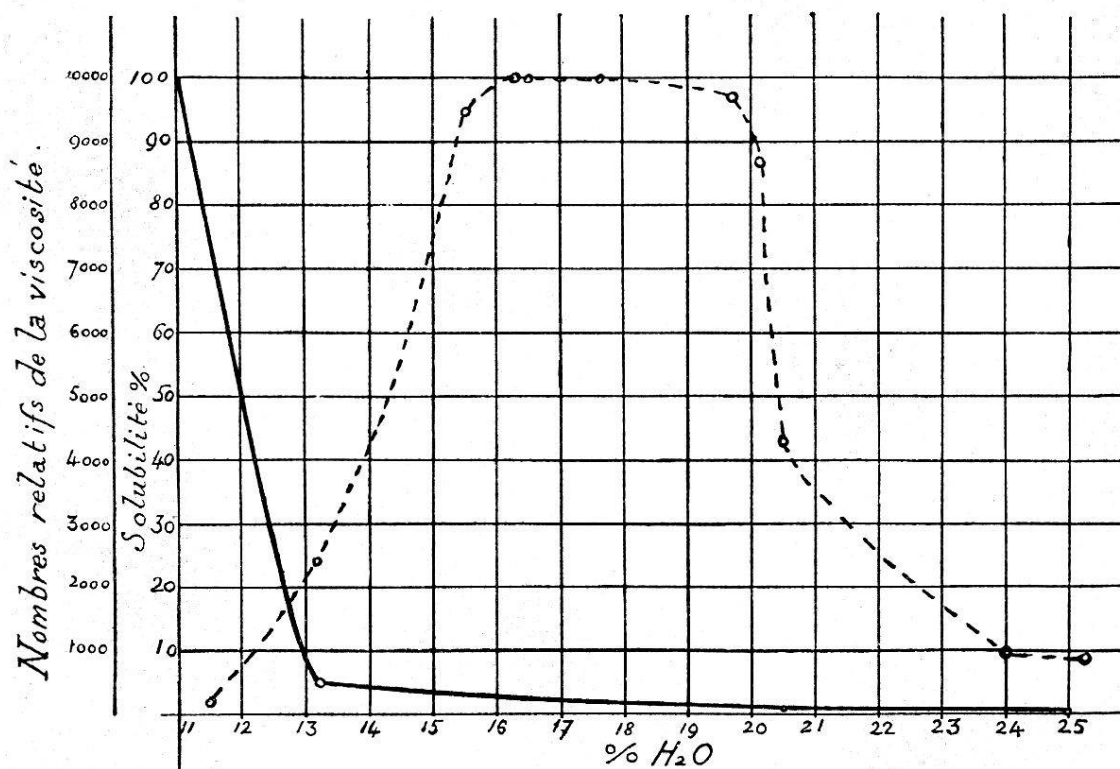


Fig. II.

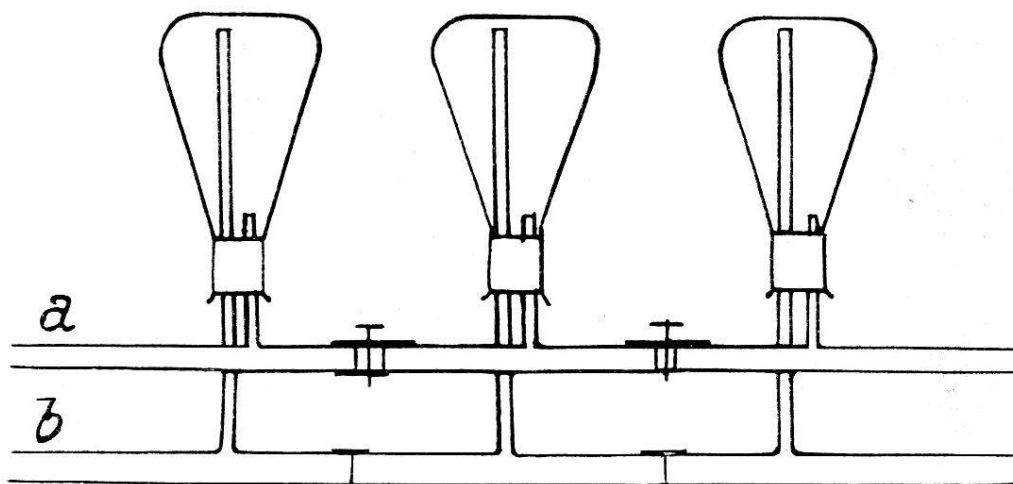
Méthodes de travail.

Comme matière première pour nos nitrations, nous nous sommes servi de coton tout à fait pur, ou *coton de pansement*. Pour détruire toute trace de graisse, nous l'avons fait bouillir

pendant quelque temps avec une solution à 2 % de carbonate de soude ; le produit est ensuite lavé avec beaucoup d'eau jusqu'à disparition complète de la réaction alcaline, puis séché à l'air et pour finir à l'étuve à 105°, jusqu'à poids constant. La teneur en cendres n'a jamais dépassé 0,1 % ; l'analyse élémentaire nous a montré que nous avons bien affaire à de la cellulose. (Deuxième partie, tab. II.)

Nous avons nitré à température ordinaire (18° à 19°) et pendant vingt-quatre heures. Le rapport du coton à l'acide était de 1:50. Le temps de nitration écoulé, on sépare l'acide de la nitrocellulose par décantation d'abord, puis au moyen de la pompe à vide et d'un entonnoir en porcelaine. Le nitrate de cellulose est ensuite introduit par petites portions dans une grande quantité d'eau froide. Cette opération demande beaucoup de soins, car il faut éviter un échauffement local et la perte en azote qui en résulterait. On lave à l'eau froide jusqu'à disparition de la réaction acide, puis à l'eau chaude pendant deux ou trois jours dans le but de stabiliser la nitrocellulose, en détruisant certaines substances facilement décomposables. Chaque fois que l'on change l'eau, il est bon de débarrasser la nitrocellulose de tout le liquide qu'elle contient. Pour accélérer le lavage et pour augmenter son effet, on peut couper la nitrocellulose très finement.

Pour laver nos produits, nous nous sommes souvent servi de l'appareil suivant :



La nitrocellulose est introduite dans les ballons Erlenmeyer ; l'air est chassé en envoyant de l'eau par le tuyau *a*, puis pendant le lavage, l'eau entre par *b*. On règle la circulation au moyen de pinces en cuivre.

Le nitrate de cellulose est séché à l'air, puis dans un dessiccateur chauffé à 30° au moyen de petites lampes électriques, et contenant du pentoxyde de phosphore.

Méthodes d'analyses.

Nous avons fait toutes nos *analyses du mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique* par la méthode de LUNGE et de BERL¹. Elle consiste à déterminer l'acidité totale en titrant avec de la soude caustique. Un dosage d'oxyde d'azote au nitromètre nous donne la quantité d'acide azotique et d'acide azoteux; ce dernier est titré directement par du permanganate de potassium; l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'eau s'obtiennent par différence.

Les *dosages d'azote* dans la nitrocellulose ont été effectués avec le nitromètre de Lunge, après avoir préalablement dissous la substance dans des verres à peser avec de l'acide sulfurique concentré. La vitesse de dissolution dans l'acide dépend du degré de nitration, les nitrates de cellulose solubles se dissolvent beaucoup plus rapidement que les autres. Il faut faire la détermination sitôt la substance complètement dissoute, sinon, au bout d'un certain temps, il peut se dégager de l'acide carbonique et du dioxyde de soufre et le volume gazeux est alors trop fort.

En outre, pendant la détermination, il faut avoir soin de diluer l'acide sulfurique concentré à 85 % pour éviter une absorption d'oxyde d'azote par l'acide².

Nous avons déterminé la *solubilité* des combinaisons nitrées selon la méthode anglaise³; elle consiste à traiter la nitrocellulose par une quantité mesurée d'éther alcoolisé (3:1) dans un cylindre fermé. Lorsque la partie insoluble s'est déposée, on pipette une partie aliquote de la solution, on précipite la partie soluble par de l'eau, on évapore et on sèche à 50°.

Pour *l'essai colorimétrique*, nous nous sommes servi de l'appareil de Lummer-Brodhun. Notre solution normale contenait dans 100^{cc} 0^{gr},005 de bleu méthylène. Nous avons traité 0^{gr},5 de nitrate de cellulose par 200^{cc} de notre solution, c'est-à-dire par 0^{gr},01 de colorant et pendant vingt-quatre heures. Le bleu méthylène encore en solution a été déterminé en comparant la solution partiellement décolorée à la solution normale et la quantité de colorant fixée par la fibre a été obtenue par différence.

¹ *Zeitschrift f. ang. Chem.* 18, 1681 (1905).

² LUNGE. *B. B.* 25, 3157 (1892).

TOWER. *Zeitschr. ang. Chem.* 50, 382 (1906).

³ LUNGE. *Untersuchungs Methoden*, II, 492.

La littérature nous renseigne peu sur les *déterminations de viscosité* des solutions de nitrates de cellulose. Les mesures entreprises se rapportent toutes au domaine des nitrocelluloses solubles dans l'éther alcoolisé. Il était à prévoir que les principes énoncés par Lunge¹ étaient applicables à tout le domaine des nitrocelluloses. Pour vérifier cette supposition, nous avons fait des essais sur la fluidité de plusieurs de nos produits en solution à 2 % dans l'acétone à 18°.

Comme appareils, nous nous sommes servi du viscosimètre d'Ostwald², sauf pour la nitrocellulose à 13,50 % d'azote, dont la solution était par trop consistante. Nous nous sommes servi, dans ce seul cas, de l'appareil de Cochius³ et nous avons établi le rapport des deux viscosimètres au moyen d'une solution aqueuse de glycérine, dont on pouvait déterminer la viscosité aussi bien dans un appareil que dans l'autre.

Conclusions.

1° La teneur en azote des nitrates de cellulose baisse au fur et à mesure que la quantité d'eau du mélange sulfonitrique augmente.

2° On obtient des nitrates de cellulose complètement ou presque complètement solubles dans l'éther alcoolisé en nitrant du coton tout à fait sec avec un mélange contenant autant d'acide sulfurique que d'acide azotique et dont la quantité d'eau varie de 15,5 à 20 %. Pourtant il est préférable de s'en tenir à 17 à 18 % d'eau.

3° La teneur en azote des produits solubles est de 12,5 à 11 %.

4° La viscosité est en fonction directe de la concentration de l'acide, mais, à même concentration, elle pourra varier suivant la méthode de préparation.

¹ LUNGE. *Zeitschr. für ang. Chem.* 19, p. 2054 (1906).

² OSTWALD-LUTHER. *Physiko-chem. Messungen*, p. 260 (II. Aufl.).

³ LUNGE. *Zeitschr. für ang. Chem.* 19, p. 2054 (1906).

TABELLE II

PRODUIT	PRÉPARATION	FORMULES ET ANALYSES TROUVÉES dans la littérature		NOS ANALYSES ÉLÉMENTAIRES								Centres en %	CALCULÉ POUR			Masse colorée pour 1 gr. bleu méthyène	Coloration avec l'iode	Coloration avec 1+ H ₂ SO ₄	Coloration avec 1+ Zn Cl ₂	Moyenne de 5 à 10 gr. plus grand pour voir réduction, etc.	EXAMEN MICROSCOPIQUE
				Gr. Substance	Gr. CO ₂	% C	Gr. H ₂ O	% H	Moyenne en %		% C		% H								
									C	H											
I	Cellulose			0,2212	0,3025	44,32	0,1202	6,37	44,32	6,37	0,10	C ₆ H ₁₀ O ₅	44,42	6,23	0,0037	Pas de coloration	Bleu	Bleu violet	7	Fibres enroulées; couleurs d'interférence sous le microsc. polar.	
II	Hydrocellulose			0,1322 0,1233	0,2076 0,1913	42,83 42,06	0,0757 0,0705	6,41 6,45	42,74	6,43	0,18	3 C ₆ H ₁₀ O ₅ + H ₂ O	42,86	6,35	0,0041					Fibres cassantes, divisées en filaments; couleurs d'interférence sous le microsc. polar.	
III	Hydracellulose	6 (C ₆ H ₁₀ O ₅) + H ₂ O	43,64	6,26	0,1343 0,1227 0,1282	0,1973 0,1937 —	43,29 43,19 —	— 0,0684 0,0717	— 6,24 6,25	43,24	6,25	0,16	4 C ₆ H ₁₀ O ₅ + H ₂ O	43,24	6,30	0,0065		Bleu	Bleu	4	Comme la cellulose
IV	K Mn O ₄ Oxycellulose	2 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,03	5,98	0,1183 0,1222	0,1885 0,1960	43,46 43,75	0,0665 0,0693	6,29 6,30	43,61	6,30	0,96	4 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,58	6,05	0,0044	Forte coloration	Bleu	Bleu		Sans structure
V	Ca CO ₃ + Br Oxycellulose	C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	42,29	6,15	0,1205 0,1252	0,2083 0,2010	43,87 43,78	0,0731 0,0706	6,32 6,31	43,83	6,31	1,20	8 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,96	6,11	0,0060	Pas de coloration	Faiblement bleu	Bleu	1	Structure à peine conservée, couleurs d'interférence sur les bords sous le microsc. polar.
VI	Ca (Mn O ₄) ₂ Oxycellulose				0,1103 0,1230	0,1749 0,1940	43,56 43,48	0,0509 0,0580	5,16 5,24	43,52	5,30	0,77	3 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,51	5,74	0,0067	Pas de coloration	Faiblement brun	Bleu	5	Comme la cellulose, fibres bien conservées
VII	HNO ₃ Oxycellulose	4 (C ₆ H ₁₀ O ₅) + C ₆ H ₁₀ O ₅ <i>Celloxime</i>	43,59	6,05	0,1190 0,1236	0,1888 0,1934	43,27 43,07	0,0627 0,0658	5,89 6,00	43,17	5,95	0,27	2 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,03	5,98	0,0068		Jaunâtre	Bleu	2	Structure complètement détruite
VIII	K Cl O ₄ Oxycellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) - H ₂ + O	43,50	5,70	0,1233 0,1237	0,1951 0,1970	43,25 43,44	0,0704 0,0707	6,39 6,39	43,34	6,39	0,32	3 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,37	6,02	0,0065	Faiblement jaune	Jaune brun	Bleu	1	Fibres détruites, aspect de petits bâtonnets; cuticule déchirée
IX	Ca O Cl ₂ Oxycellulose	2 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,02	6,36	0,1186 0,1231	0,1886 0,1980	43,37 43,87	0,0683 0,0692	6,44 6,28	43,02	6,36	0,55	4 C ₆ H ₁₀ O ₅ + C ₆ H ₁₀ O ₅	43,58	6,05	—	Bleuâtre	Bleuâtre	Bleu	3	Structure détruite

DEUXIÈME PARTIE

Etude des celluloses très nitrées.

Introduction.

Les nombreuses recherches faites dans le domaine des nitrocelluloses n'ont pas apporté une solution définitive à la constitution de la cellulose très nitrée. Dans le cours de ce travail, nous admettons comme maximum de nitration avec un mélange sulfonitrique 13,50 % d'azote, calculés pour la molécule $C_{24}H_{40}O_{20}$.

On ne peut pas affirmer, *a priori*, que le mélange sulfonitrique n'ait pas une action oxydante ou hydratante, en même temps qu'un pouvoir nitrant. Presque chaque auteur a une opinion particulière sur le phénomène de la nitration et sur la nature des produits obtenus.

LUNGE et BÉBIÉ¹ ont montré, au moyen de l'attraction des nitrooxycelluloses pour le bleu méthylène, que les acides concentrés donnent naissance à des dérivés directs de la cellulose, tandis que les produits moins nitrés, résultant du traitement de la cellulose par des acides dilués, sont des *mélanges de nitrocelluloses et de nitrooxycelluloses*.

Voici ce que dit OST²: « En nitrant comme en acétylant, il y a trois atomes d'hydrogène sur six atomes de carbone qui sont substitués par des radicaux acides. Les nitrates, pyroxyles et nitrocelluloses solubles ne sont pas des dérivés de la cellulose elle-même, mais d'une hydrocellulose à poids moléculaire élevé. Le fait qu'en nitrant la cellulose très fortement, on obtient toujours quelques dixièmes d'azote de moins que la formule $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ n'en donne, vient de ce que cette trinitrocellulose est tout simplement de la trinitrohydrocellulose et contient de l'eau combinée chimiquement, de même que plus ou moins de trinitrooxycellulose et de trinitrooxyhydrocellulose. »

BUMCKE et WOLFFENSTEIN³ pensent que l'estérification

¹ *Zeitschr. ang. Chem.* 14, p. 510 (1900).

² *Zeitschr. ang. Chem.*, 19. p. 993 (1906).

³ *B. B.*, 33 p. 2493 (1899).

de la cellulose par l'acide sulfonitrique est précédée de l'hydratation de la cellulose. Ils veulent en donner la preuve en cherchant et en comparant les poids moléculaires de dérivés de la cellulose, de l'hydraulicellulose (obtenue en traitant de la cellulose avec H_2O_2) et de l'acide-cellulose (obtenue en dissolvant de la cellulose dans le réactif de Schweitzer et en précipitant par un acide). Les trois produits ont été nitrés avec le même acide azotique et dans des conditions tout à fait identiques. Malheureusement, les auteurs ont choisi 80° comme température de nitration et il n'est pas étonnant du tout que leur cellulose se transforme en nitrooxycellulose et que ce dernier produit soit analogue aux deux autres.

Dans un travail sur la soie artificielle, le Dr BRONNERT¹ s'exprime ainsi: « Les fils dénitrés fixent directement les couleurs basiques sans intervention d'un mordant. Ils se comportent comme une oxycellulose et ce fait concorde bien avec ma théorie de considérer la tétranitrocellulose comme de la tétraoxycellulose. »

Nous pensons que le fait d'avoir obtenu de l'oxycellulose en réduisant de la nitrocellulose en solution basique n'est pas une preuve suffisante pour conclure que la *nitrocellulose* est de la *nitrooxycellulose*.

En traitant de la nitroglycérine par la potasse caustique, on n'obtient pas, comme on pourrait le croire, de la glycérine et du nitrate de potassium; mais comme l'ont montré MATHEN HAY², HESS et SCHWAB³, il se forme du nitrate et du nitrite de potassium, de l'oxalate et peut-être du formiate de potassium et seulement des traces de glycérine.

Il est fort probable que la nitrocellulose, comme la nitroglycérine⁴, ne se saponifie pas complètement en acide et en alcool, mais qu'une partie de la cellulose est oxydée par l'acide azotique, qui se transforme lui-même en acide azoteux.

Pour résoudre le problème de la constitution des celluloses très nitrées (environ 13,50 % d'azote et insolubles dans l'éther alcoolisé), la seule méthode possible selon nous consiste à nitrer parallèlement de la cellulose et les différentes hydrocelluloses et oxycelluloses décrites dans la littérature avec le même acide et dans des conditions tout à fait analogues (durée et température de nitration).

¹ Bull. Soc. ind. de Mulhouse 70, 177 (1900).

² Monit. scient., 1885, p. 424.

³ B. B. 11, 192 (1878).

⁴ P. KLASON. B. B. 39, 2752 (1906).

En comparant ces différents esters par des méthodes physiques et chimiques, nous en arrivons à la conclusion suivante: *Les nitrates de cellulose (environ 13,50% d'azote) préparés à la température ordinaire avec un mélange sulfonitrique doivent être considérés comme des dérivés directs de la cellulose. En tout cas, la formation de nitrohydrocellulose et de nitrooxycellulose n'est que très minime.*

En vue de les comparer nous avons préparé différentes oxy-celluloses et hydro-celluloses d'après les méthodes énoncées plus bas et nous avons résumé les résultats de nos observations dans la table II.

I. *Cellulose* traitée par une solution de soude à 2% pour dissoudre toute trace de graisse.

II. *Hydrocellulose*. (Girard, *Ann. Chim. Phys.* 24, 337 [1881]; *Ost. Z. f. angew. Chem.* 19, 994 [1906].) Tremper de la cellulose dans de l'acide sulfurique à 3%, sécher, puis chauffer le produit à 70° pendant 3 heures dans des bouteilles fermées.

III. *Hydratcellulose*. (Bumcke et Wolffenstein, *B. B.* 32, 2493 [1899].) 15 gr. cellulose, 30 gr. d'eau oxygénée à 30%, pendant 30 jours, température ordinaire.

IV. *K Mn O₄ Oxycellulose*. (Nastukoff, *B. B.* 34, 719 [1901].) 320 gr. cellulose, 3000^{cc} d'eau, 300 gr. permanganate de potassium, pendant 36 heures, en remuant souvent, température ordinaire, puis décolorer par du dioxyde de soufre et traiter par de l'acide sulfurique dilué; dissoudre dans de la soude caustique à 10% et précipiter par un acide.

V. *Ca Co₃ + Br. oxycellulose*. (Faber et Tollens *B. B.* 32, 2589 [1899].) 250 gr. cellulose, 75 gr. carbonate de calcium, 50 gr. brome, 4000^{cc} d'eau, pendant 24 heures à température ordinaire; chasser le brome au bain-marie, ajouter 50 gr. de brome et 75 gr. de carbonate de calcium et secouer plusieurs heures.

VI. *Ca (Mn O₄)₂ oxycellulose*. (Berl et Klaye.) 5 gr. cellulose, 22 gr. permanganate de calcium, pendant une semaine à température ordinaire; ajouter le permanganate peu à peu.

VII. *HNO₃ oxycellulose*. (Cross et Bevan. *Chem. News*, 46, 63 [1883]; Faber et Tollens, *B. B.* 32, 2589 [1899].) 500 gr. cellulose, 3500^{cc} acide azotique à 1,3, 2 1/2 heures au bain-marie.

VIII. *K Cl O₃ oxycellulose*. (Vignon, *C. 2. 2.* 125, 448 [1897].) 30 gr. cellulose, 150 gr. chlorate de potassium, 3000^{cc} d'eau, à 100°, ajouter peu à peu 125^{cc} d'acide chlorhydrique à 20° Bé.

IX. CaOCl_2 oxycellulose. (Witz. *Bull. soc. ind. de Rouen*, 1883, p. 416; Nastukoff: *Bull. soc. ind. de Mulhouse*, 1892, 493; B. B. 33, 2237 [1900]; B. B. 34, 719 [1901].) Cellulose, solution de chlorure de chaux à 10% pendant 24 heures à température ordinaire; exposer le produit à l'action de l'acide carbonique de l'air, laver à l'eau faiblement acidulée, dissoudre dans de la soude caustique à 10% et précipiter par de l'acide chlorhydrique.

Hydrocelluloses, oxycelluloses.

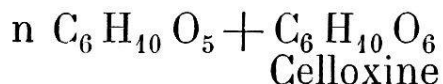
Nous consacrons ce chapitre à la chimie des produits que nous nitrerons dans la suite. La *tablelle II* contient en résumé les données de la littérature et le résultat de nos propres recherches.

Comme matière première, nous nous sommes servi pour toutes nos préparations, de *coton de pansement*, traité préalablement par une solution de carbonate de soude à 2% et séché à 105°, comme, du reste, nous l'avons indiqué dans la première partie du travail. La méthode employée pour l'essai colorimétrique a aussi été décrite plus haut.

Outre les oxycelluloses décrites dans la littérature, nous avons préparé un produit en traitant de la cellulose avec du permanganate de calcium. Ce dernier agit moins énergiquement que le sel de potasse.

Nos résultats d'analyse diffèrent dans plus d'un cas de ceux donnés dans la littérature. Il faut en chercher la cause dans le fait qu'il est très difficile de s'en tenir exactement à la méthode donnée et qu'une petite variation dans la température ou la durée de l'opération peut ralentir ou pousser trop loin les phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse. Les corps obtenus n'ont plus alors la même composition.

Les analyses des produits III, IV, VII, VIII et IX, comme celles de Vignon et de Faber et Tollens, nous amènent à une formule :



dans laquelle n varie entre 2 et 8, suivant l'énergie du moyen d'oxydation : $n=8$ pour $\text{Br} + \text{Ca Co}_3$, tandis que l'acide azotique nous donne un produit pour lequel n est égal à 2.

Les résultats de l'analyse de l'oxycellulose, obtenue en traitant de la cellulose par le permanganate de calcium, concordent assez bien avec la formule suivante :



Cette formule n'est encore que provisoire, car la question de savoir si l'on doit attribuer à la celloxine la formule¹ $C_6H_{10}O_6$ ou la formule^{2, 3} $C_6H_8O_6$, n'est pas encore aujourd'hui définitivement tranchée.

L'essai colorimétrique nous a montré que l'attraction de nos oxycelluloses pour le bleu méthylène varie d'un produit à l'autre. Les oxycelluloses fixent plus de bleu méthylène que la cellulose, c'est un fait connu, qui doit sans doute être attribué à une action chimique. D'un autre côté, l'état physique joue aussi son rôle et voilà pourquoi nous ne pouvons tirer ni loi, ni règle de nos résultats.

La surface extérieure ayant une grande influence, nous ne pouvons rien conclure non plus de *l'action de la liqueur de Fehling* sur nos produits, dont les propriétés réductrices sont très différentes. Nous doutons qu'un essai quantitatif⁴ puisse donner des résultats assez rigoureux pour élucider une question de constitution.

L'oxycellulose se dissout en jaune dans une *solution de soude caustique* (10 %). Nous avons contrôlé cette propriété en observant que la coloration jaune apparaît après un temps plus ou moins long, suivant les produits.

L'action de l'iode, de l'iode et de l'acide sulfurique, de l'iode et du chlorure de zinc, nous montre que la dénomination d'oxycellulose ne doit pas être donnée à une seule substance, mais à un groupe de produits de décomposition de la cellulose, les résultats variant trop d'un produit à l'autre.

Nitration de la cellulose et de ses dérivés.

CROSS et BEVAN⁵ ont nitré l'oxycellulose qu'ils avaient obtenue en faisant agir de l'acide azotique sur de la cellulose. Ils donnèrent à leur produit la formule $C_{18}H_{23}O_{16}(NO_2)_3$. BUMCKE et WOLFFENSTEIN⁶ ont aussi étudié une nitrooxycellulose. Ils ont même travaillé dans des conditions excellentes pour obtenir des produits oxydés, puisqu'ils ont nitré à 80°. VIGNON⁷ a fait un essai comparatif de nitration de

¹ TOLLENS. *B. B.* 32, p. 2600 (1899).

² NASTUKOFF. *Loc. cit.*

³ VIGNON. *Bull. soc. chim.* (3) 21, p. 599 (1899).

⁴ SCHWALBE. *B. B.* 40, 1347 (1907).

⁵ *Journ. Chem. Soc.* 43, 22 (1881).

⁶ *B. B.* 33, 2493 (1899).

⁷ *C. 22.* 126, p. 1658 (1898).

cellulose, d'oxycellulose et d'hydrocellulose. Il obtient des produits donnant des volumes sensiblement égaux d'oxyde d'azote.

	Vol. NO pour 1 gr. de produit sec	% N
Nitrocellulose	203,4	12,75
Nitrohydrocellulose	202,9	12,72
Nitrooxycellulose	198,7	12,46

Il en conclut que par l'oxydation et par l'hydratation, la molécule n'a subi que des modifications partielles.

Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé ont été choisies de façon à éviter autant que possible une action destructive de l'acide sur la molécule de cellulose. Nous avons nitré à température ordinaire (19° à 20°) pendant vingt-quatre heures et avec un acide très concentré, ce qui nous a donné des produits riches en azote.

Notre acide avait la composition suivante :

H ₂ O	11,50	0/0
H ₂ SO ₄	46,22	0/0
HNO ₃	42,03	0/0
N ₂ O ₄	0,25	0/0

Rapport de l'acide à la cellulose et à ses dérivés, 50:1.

Les méthodes d'analyse et de travail ont été les mêmes que pour la première partie du travail.

Pour les dosages d'azote, nous nous sommes servi du nitromètre et dans quelques cas de la méthode de Dumas. La combustion s'effectue très bien, à condition de mélanger la substance à analyser avec beaucoup d'oxyde de cuivre en poudre et sur une grande longueur.

Pour les analyses élémentaires, on place la substance, mélangée à du sable débarrassé de toute substance organique, dans une nacelle de cuivre à compartiments. De cette façon la combustion est ralentie et ne peut pas se propager trop rapidement, ce qui aurait lieu sans les cloisons. Cette méthode est excellente pour les dosages de carbone et d'hydrogène dans des substances explosives.

Les mesures de viscosité des solutions à 2 0/0 dans l'acétone ont toutes été effectuées avec le viscomètre d'Ostwald, sauf celle du nitrate de cellulose, qui, vu sa grande consistance, a été mesurée dans celui de Cochius.

Nous donnons dans la tabelle III les résultats de nos recherches.

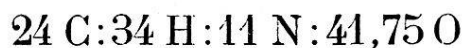
Discussion des résultats d'expériences.

Vignon¹ a montré qu'il est nécessaire de faire, à côté d'un dosage d'azote, une détermination de carbone et d'hydrogène pour élucider la question de savoir si la cellulose très nitrée contient des dérivés de l'oxycellulose.

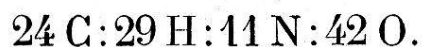
La moyenne des résultats de l'analyse d'un produit riche en azote, obtenu à partir de cellulose tout à fait pure, est la suivante :

Carbone	25,35	0/0
Hydrogène	2,88	0/0
Azote	13,50	0/0

Ce qui nous donne comme rapport entre les atomes :



tandis que pour une cellulose onze fois nitrée, nous avons :



Avec une tolérance de 0,2 à 0,3 0/0 dans le dosage d'hydrogène, dont le poids atomique est si petit, le rapport C:H variera beaucoup; en tenant compte de cette circonstance, nos résultats concordent bien avec les données analytiques d'une cellulose onze fois nitrée.

Dans la tablelle qui suit, nous donnons les rapports atomiques pour des nitrates d'oxycellulose et d'hydrocellulose.

¹ *Mémorial des poudres et salpêtres*, t. XII, p. 100.

TABELLE

				% C	% H	% N
Cellulose	11 fois nitrée	$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$	$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42}$	25,17	2,56	13,47
Hydrocellulose	»	$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11} + H_2O$	$C_{24}H_{31}N_{11}O_{42}$	24,78	2,69	13,27
»	»	$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11} + 2H_2O$	$C_{24}H_{33}N_{11}O_{44}$	24,41	2,82	13,06
»	12 fois	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12} + H_2O$	$C_{24}H_{30}N_{12}O_{45}$	23,88	2,49	13,93
»	»	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12} + 3H_2O$	$C_{24}H_{34}N_{12}O_{47}$	23,19	2,74	13,52
»	»	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12} + 4H_2O$	$C_{24}H_{36}N_{12}O_{47}$	22,86	2,86	13,33
Oxycellulose	11 fois	$C_{24}H_{29}O_{10}(ONO_2)_{11}$	$C_{24}H_{29}N_{11}O_{43}$	24,85	2,50	13,30

TABELLE III

PRODUIT	MATIÈRE PREMIÈRE	ANALYSES ÉLÉMENTAIRES						DOSAGES D'AZOTE							RAPPORTS DES ATOMES calculés à partir des analyses C:H:N:O	Solubilité dans l'éther alcoolisé 1:2 en %	Essai colorimétrique gr. de bleu méthyène déc. par 1 gr. substance	Viscosité-solution à 2% dans l'acétone				
		Substance pesée	Gr. CO ₂	% C	Gr. H ₂ O	% H	Moyenne en %		Nitromètre			Dumas						Temps d'écoulement secondes	Nombre relatifs rapportés à 18,50 % N = 10,000			
							C	H	Pour 1 gr.		Substance pesée	Cm ² N		% N						Moyenne % N		
									Cm ² NO	% N		11°	13°								15°	17°
I	Cellulose	0,0889 0,0801	0,0828 0,0743	25,40 25,30	0,0214 0,0220	2,69 3,07	25,40 2,88	215,33 215,10	13,50 13,50	13,50	0,0984 0,0816	14,3 9,6	731mm 734mm	13° 15°	13,29 13,35	13,32	24 C : 34 H : 11 N : 41,75 O Rapport théorique pour une cellulose 11 fois nitrée 24 : 29 : 11 : 42	1,8	0,0006	322 465	10,000	
II	Hydrocellulose	0,0680	0,0624	25,01	0,0194	3,19	25,01 3,19	210,9 211,2	13,22 13,24	13,23	0,1256	14,8	737mm	18°	13,36	13,36	24 : 36,6 : 10,85 : 42,1	12,15	0,0024	2118	65,7	
III	H ₂ O ₂ Hydracellulose	0,0706	0,0662	25,45	0,0202	3,20	25,45 3,20	208,3 208,7	13,06 13,9	13,07							24 : 36,25 : 10,57 : 41,2	22,5	0,0024	262	8,13	
IV	K Mn O ₄ Oxycellulose	0,0909 0,0845	0,0847 0,0786	25,41 25,47	0,0241 0,0212	2,96 2,80	25,44 2,88	211,90 212,30	13,29 13,32	13,31							24 : 32,8 : 10,8 : 41,5	18	0,0016	166	5,15	
V	Br + Ca CO ₃ Oxycellulose	0,0959 0,0898	0,0783 0,0753	22,27 22,87	0,0220 0,0227	2,57 2,87	22,57 2,72	205,9 206,0	12,91 12,92	12,92	0,0970 0,1104	11°-8 13°-8	17° 16°-5	714mm 725mm	13,24 13,35	13,29			15,5	0,0035	292	9,06
VI	Ca (Mn O ₄) ₂ Oxycellulose	0,0716	0,0665	25,33	0,0200	3,12	25,33 3,12	211,5 211,2	13,25 13,24	13,25							24 : 35,5 : 10,8 : 41,4	20,5	0,0033	358	11,10	
VII	H NO ₃ Oxycellulose	0,1664 0,0829	0,1663 0,0790	26,22 25,68	0,0284 0,0232	2,98 3,09	25,85 3,04	199,7 12,82	12,82	12,82	0,0953 0,1156	11°-6 13°-8	712mm 725mm	16° 17°	13,25 13,36	13,28	24 : 34 : 10,4 : 40 en considérant la valeur N = 13,28	34	0,0050	256	7,94	
VIII	K Cl O ₃ Oxycellulose	0,0816 0,0922	0,0766 0,0888	25,60 26,00	0,0223 0,0250	3,05 3,03	25,80 3,04	208,20 207,90	13,05 13,03	13,04							24 : 33,9 : 10,2 : 40,5	18	0,0030	232	7,20	

Si nous comparons les résultats de l'analyse du nitrate pur de cellulose avec les valeurs correspondantes des nitrates d'oxycellulose et d'hydrocellulose, et en attachant surtout de l'importance aux déterminations d'azote, qui sont les plus exactes et qui doivent servir de base à la comparaison, nous voyons que notre nitrocellulose correspond à la cellulose onze fois nitrée.

En nous basant sur nos analyses, notre conclusion est la suivante : *les esters nitriques de la cellulose, obtenus par des acides concentrés et à la température ordinaire, sont de véritables dérivés de la cellulose.* Ceci confirme l'opinion de Lunge et de Bébié¹.

Le dosage d'azote nous donne 13,50 % pour la nitrocellulose, les esters nitriques des dérivés de la cellulose présentent quelques dixièmes de moins. Pour plusieurs de nos nitrooxycelluloses, ceci vient de la structure extérieure. Celle de Cross et Bevan (cellulose + HNO₃) a l'aspect granuleux, et l'acide agit certainement moins bien sur elle que sur un corps formé de petites fibres. D'autre part, comme on l'a souvent fait remarquer, le pourcentage d'azote ne dépend pas du mélange sulfonitrique initial, mais bien de la composition finale². L'estérification donne naissance à de l'eau qui dilue l'acide. La formation de produits instables influence aussi la composition du mélange sulfonitrique.

Nous donnons dans la figure I de la première partie la courbe de la teneur en azote d'une série de nitrocelluloses, courbe que l'on obtient en se basant sur la quantité d'eau contenue dans le mélange final.

Dans ses déterminations d'azote, VIGNON³ trouve aussi des différences qui confirment les nôtres. Toutefois le temps de nitration n'avait peut-être pas été assez long. Nous pouvons conclure, en examinant les résultats d'une nitration prolongée d'oxycellulose (KClO₃) et de cellulose, que vingt-quatre heures suffisent pour nitrer à leur maximum la cellulose, aussi bien que l'oxycellulose.

	Après 24 h.	Après 48 h.	Après 6 jours
Nitrate de cellulose . .	13,45 % N	—	13,44 % N
» d'oxycellulose . .	13,04 % N	13,02 % N	13,02 % N

La table III nous confirme aussi le fait que la méthode de Dumas donne des valeurs d'azote de 0,3 à 0,4 % plus élevées que le nitromètre de Lunge.

¹ *Loc. cit.*

² WILL S. A. *Escales, Die Schiessbaumwolle*, S. 157.

³ *Loc. cit.*

Solubilité dans l'éther alcoolisé 1:3.

La colonne 5 de la table III contient les valeurs de la solubilité des esters nitriques de la cellulose et de ses dérivés. Les nitrates d'oxycellulose et d'hydrocellulose ont une solubilité supérieure à celle du nitrate de cellulose à 13,50 % d'azote. C'est une conséquence de la teneur en azote.

Dans la figure III les valeurs de la solubilité des dérivés nitrés de la cellulose se trouvent de chaque côté de la courbe obtenue en reportant la solubilité de nitrates de celluloses préparés à partir de cellulose pure. (Voir les valeurs dans la première partie, tab. I.)

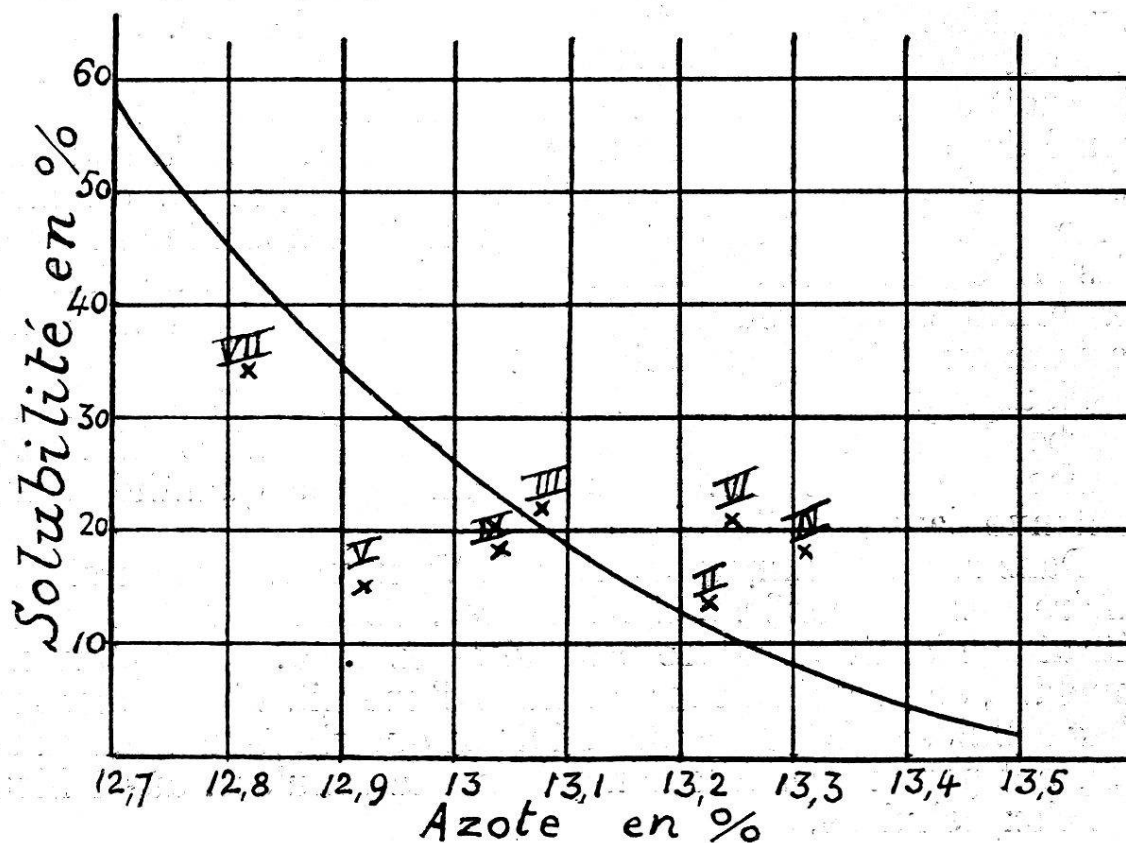


Fig. III.

Absorption de bleu méthylène.

Les résultats de l'essai colorimétrique sont consignés dans la colonne 6 de la table III; nous les avons aussi reportés dans la figure IV. La courbe a été tracée d'après l'essai colo-

rimétrique que nous avons fait avec une série de nitrates obtenus en nitrant de la cellulose pure. (Voir les valeurs dans la première partie.)

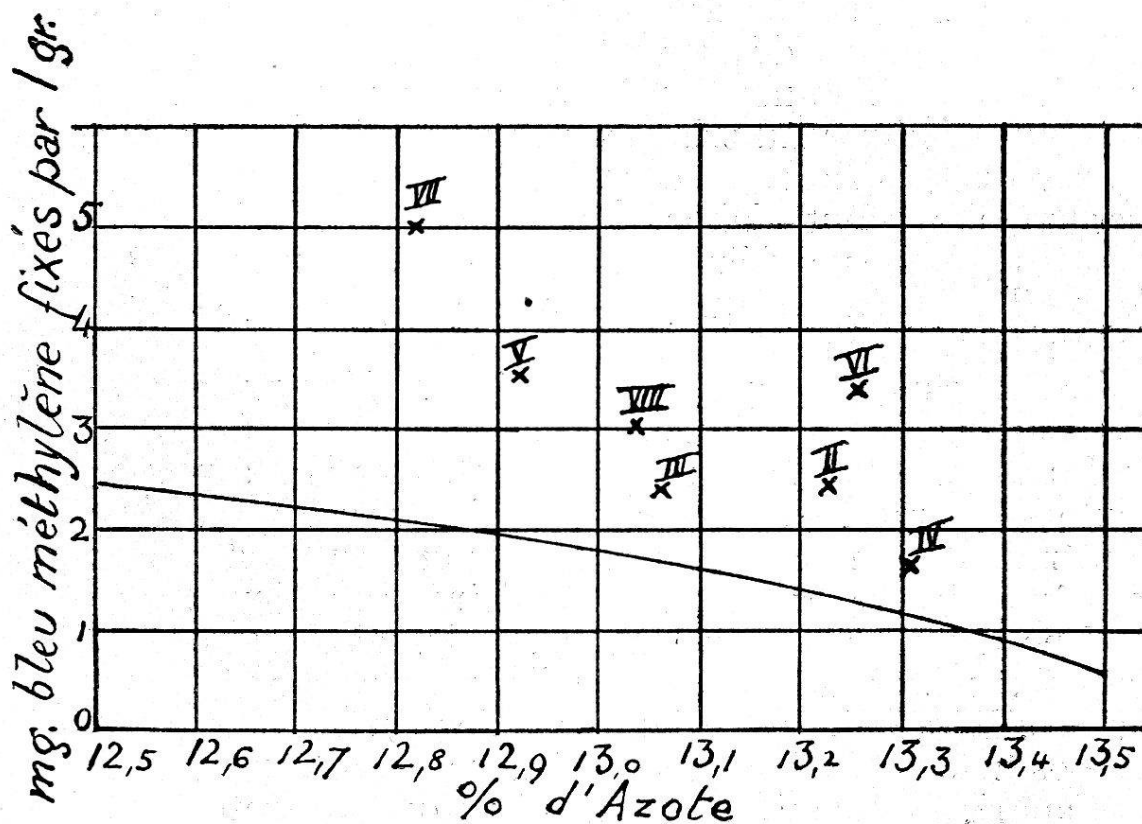


Fig. IV.

Nous voyons que l'attraction du bleu méthylène pour les dérivés nitrés de la cellulose est en général deux fois plus grande que pour la nitrocellulose.

Nous arrivons donc à la même conclusion qu'avec les analyses : les nitrates d'oxycellulose et d'hydrocellulose ne se comportent pas de la même manière que le nitrate de cellulose.

Il est intéressant de constater que les esters nitriques ont un pouvoir d'attraction pour les colorants basiques moins grand que les produits non nitrés, oxycelluloses et hydrocelluloses.

A l'exception de l'oxycellulose de Cross et de Bevan (HNO_3), tous les autres esters nitriques des oxycelluloses ont une attraction plus faible pour le bleu méthylène que la cellulose elle-même.

Etude de la viscosité.

La fluidité des solutions des combinaisons nitrées de la cellulose et de ses dérivés est le point fondamental de notre manière de voir et nous amènera une fois de plus à la conclusion que les nitrocelluloses, les nitrooxycelluloses et les nitrohydrocelluloses sont des corps totalement différents. Ils sont dissemblables tout d'abord par leur poids moléculaire, puis par des groupes aldéhydiques en plus, chez les dérivés de l'oxycellulose, tandis que les groupes hydroxylés n'ont subi aucun changement.

La viscosité est fonction du poids moléculaire: la chimie des dérivés de la cellulose nous le montre. Le coefficient de frottement est d'autant plus petit, que l'on a nitré à plus haute température¹, que l'on emploie des acides dilués et que l'on travaille plus longtemps. Toutes ces causes agissent dans le même sens, elles tendent à détruire la molécule.

Une deuxième preuve nous est donnée par l'observation de Lehner, qui fluidifie ses collodions en ajoutant un peu d'acide. Ici aussi, la molécule se dépolymérise.

Les travaux de Graham², de Thorpe et Roger³, de Pribram et Handl⁴, de Beck⁵, nous montrent que le frottement intérieur des molécules est une fonction linéaire de la composition. D'autre part, pour les termes successifs d'une série organique, la viscosité grandit régulièrement avec le poids moléculaire.

La polymérisation, comme l'a constaté Kling⁶, augmente également la viscosité d'une substance dans de fortes proportions.

Il faut ajouter que, dans notre cas, nous avons affaire à des solutions colloïdales et la viscosité n'est pas proportionnelle aux poids moléculaires. Mais la comparaison est tout de même justifiée, ce facteur ayant partout la même influence.

La preuve la plus éclatante que les celluloses très nitrées ne contiennent que des traces de nitrooxycellulose et de nitrohydrocellulose nous est donnée par les chiffres relatifs à la viscosité des solutions à 2 % de nos produits dans l'acétone. Toutes les mesures ont été effectuées à 18°, la température jouant un grand rôle dans les déterminations de fluidité.

¹ LUNGE. *Zeitschr. ang. Chem.* 19, 2054 (1906).

² *Phil. trans.* 1861, p. 373.

³ *Proc. Chem. Soc.*, p. 49 (1896-1897).

⁴ *Wien, Akad.* 84, 717 (1881).

⁵ *Zeitschr. für physik. Chem.* 58, p. 440 (1907).

⁶ *Revue des Sciences*, 1906, p. 271.

Si nous égalons à 10,000 la viscosité de la solution du nitrate de cellulose (I), la viscosité de la solution du nitrate d'hydrocellulose (II) sera 67,5 et celles des solutions des nitrates d'oxycellulose (III à VIII) varieront de 11,10 à 5,15.

La figure IV nous montre que ces valeurs extrêmement faibles ne sont pas dues à la teneur plus petite en azote des nitrooxycelluloses. La courbe a été tracée de la façon suivante : Nous avons pris la viscosité des solutions d'une série de nitrocelluloses obtenues au moyen d'un acide composé de parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique, et dont nous avons fait varier la quantité d'eau.

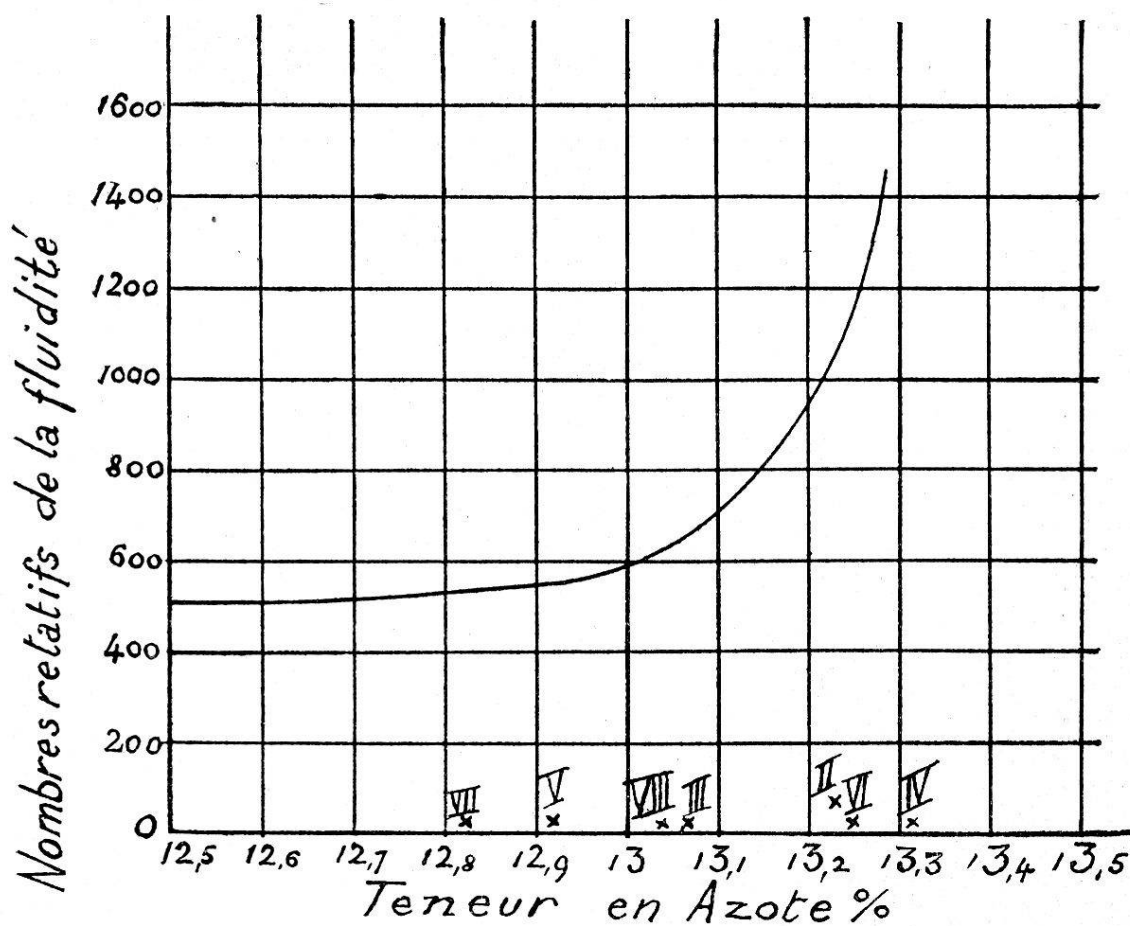


Fig. V.

La préparation d'hydrocellulose au moyen d'acides, de même que celle d'oxycellulose par des oxydants, a pour conséquence une destruction partielle de la molécule. La nitration ayant été effectuée avec tous les produits dans des conditions analogues, il faut rechercher les causes de la faible viscosité des solutions, non pas dans la nitration, mais dans l'opération qui a précédé.

En comparant les chiffres de la colonne 7 (tablelle III) avec ceux de la tablelle I de la première partie, nous voyons que la

fluidité du produit à 9,9 % d'azote est du même ordre de grandeur que celles des produits III, VIII. L'aspect de cette cellulose peu nitrée est le même que celui d'une nitrooxycellulose, dont la masse est composée de petites fibres cassées. Nous en concluons que les celluloses peu nitrées sont en grande partie des dérivés de l'oxycellulose.

Conclusion.

1. Les hydrocelluloses et les oxycelluloses décrites dans la littérature ont été soumises à une étude comparée.

2. Une nouvelle oxycellulose a été obtenue en traitant de la cellulose par du permanganate de calcium.

3. Les produits obtenus par nitration de cellulose, d'hydrocellulose et d'oxycellulose par le même acide et dans les mêmes conditions (durée de nitration, température) ont été comparés les uns aux autres.

4. L'analyse élémentaire et le dosage d'azote prouvent que le nitrate de cellulose à 13,50 % N, obtenu à une température ordinaire, est un véritable ester nitrique de la cellulose.

5. Malgré toutes les précautions prises pour nitrer dans des conditions semblables les hydrocelluloses et les oxycelluloses, celles-ci n'atteignent jamais une teneur en azote aussi haute que le nitrate de cellulose.

6. La solubilité des esters nitriques d'hydrocellulose et d'oxycellulose est la même que celle des esters obtenus à partir de cellulose et avec la même quantité d'azote.

7. L'attraction pour le bleu méthylène des nitrates d'hydrocellulose et d'oxycellulose est beaucoup plus grande que celle des esters nitriques obtenus à partir de cellulose et avec la même quantité d'azote.

8. La cellulose, l'hydrocellulose et l'oxycellulose ont un pouvoir attractif pour le bleu méthylène beaucoup plus grand que leurs esters nitriques.

9. La viscosité des solutions de nitrates de cellulose dans l'acétone croît avec la teneur en azote lorsque la durée et la température de nitration sont les mêmes.

10. La fluidité des solutions dans l'acétone des nitrates de cellulose est beaucoup plus grande que celle des solutions de nitrates d'hydrocellulose et d'oxycellulose à même teneur d'azote et préparés à même température. Le traitement de la cellulose par des acides et des moyens d'oxydation pour préparer de l'hydrocellulose et de l'oxycellulose, a pour conséquence une scission de la molécule de cellulose.

TROISIÈME PARTIE

Préparation des nitrates de cellulose en considérant la nitration comme une réaction réversible.

Nitration de cellulose et dénitration de nitrates de cellulose au moyen de mélanges sulfonitriques.

Durant notre travail sur les nitrates de cellulose, nous avons nitré avec les acides les plus divers et jamais nous n'avons obtenu un produit dont la teneur en azote ait dépassé 13,50 à 13,60 %, ce qui correspond à très peu près à une cellulose onze fois nitrée : $C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$, $N=13,47\%$.

EDER¹ a obtenu des produits à 13,91 ; 13,82 ; 13,74 %. VIEILLE², LUNGE et WEINTRAUB³, VIGNON⁴, GUTTMANN⁵, SAPO-SCHNIKOFF⁶, n'ont pas dépassé 13,60 %, tandis que LUNGE et BÉBIÉ⁷ ont préparé plusieurs fois un nitrate à 13,8-13,9 % N. Il faut ajouter que ce produit était très instable et qu'au bout de quelques jours la teneur en azote tombait à 13,50 %.

HOITSEMA⁸, de même que LUNGE et WEINTRAUB⁹, sont arrivés à préparer des nitrates à 13,9 et 14 % d'azote, mais en nitrant à l'aide de cristaux d'anhydride azotique.

Cette dernière partie de notre travail a pour but de reprendre cette question de maximum de nitration et d'expliquer pourquoi 13,5 à 13,6 % d'azote ne sont pas dépassés en nitrant avec des mélanges sulfonitriques.

Les premiers chimistes qui se sont occupés de cellulose nitrée, lui donnèrent le nom de *nitro-cellulose*. En 1856,

¹ B. B. 13, p. 176 (1880).

² C. R. 94, 132 (1882).

³ Zeitsch. ang. Chem. 12, p. 144 (1899).

⁴ C. R., 126, 1658 (1898) 1898.

⁵ Industrie der Explosivstoffe, p. 372.

⁶ Zeitschr. f. das gesammte Schiess. und Sprengwesen 1, 453 (1906).

⁷ Zeitschr. ang. Chem. 14, p. 513 (1901).

⁸ Zeitschr. ang. Chem. 11, p. 173 (1898).

⁹ Loc. cit.

dix ans après la découverte du fulmicoton, BÉCHAMP¹ conclut de ses recherches que la pyroxyline, de même que la nitro-cellulose soluble, sont des *esters nitriques de la cellulose*. Cette manière de voir est aujourd'hui partagée par presque tous les auteurs; pourtant il n'y a pas entente absolue: ZACHARIAS² et JUSTIN MULLER³ considèrent les nitrates de cellulose comme des combinaisons résultant d'une absorption d'acide azotique par la cellulose.

Ils n'apportent pas de faits expérimentaux et les raisons qu'ils donnent sont si peu probantes, que nous nous en tiendrons à la manière de formuler de Béchamp.

On sait très peu de chose du phénomène de la nitration; les différents produits qui en résultent sont connus, de même que les rapports qui lient leurs propriétés avec la composition du mélange acide, mais on a émis très peu d'idées théoriques sur le procédé lui-même. Pourtant, ces dernières années, quelques recherches ont été faites dans cette direction.

D'après CROSS, BEVAN et JENKS⁴, l'acide sulfurique ne joue pas seulement le rôle d'agent deshydratant; il agit sur la cellulose, en même temps que l'acide azotique, pour donner naissance à un ester mixte, qui par le lavage à l'eau perd son acide sulfurique et reste sous forme d'ester nitrique.

Les recherches de SAPOSCHNIKOFF⁵ sont d'une très grande importance pour la théorie de la nitration. Il compare la tension de vapeur de l'acide nitrique dans les mélanges sulfonitriques à la teneur en azote des produits obtenus et conclut que la nitration n'est possible que lorsque l'acide azotique du mélange est sous forme de HNO_3 ou $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Les variations de la tension de vapeur de l'acide nitrique sont en rapport direct avec la quantité d'azote des nitrates obtenus.

Pourtant l'acide sulfurique a aussi son importance, et il faut en tenir compte, à côté du rôle de l'acide azotique, pour avoir une idée complète des faits cités plus haut. L'acide sulfurique agit dans diverses directions: il facilite la nitration en liant l'eau produite par la réaction, il favorise l'entrée du reste de l'acide azotique dans la molécule de cellulose, en formant préalablement un ester mixte sulfurique et azotique, mais il a aussi une action contraire, il a la tendance à saponifier les

¹ *Journ. f. prakt. Chem.* 68, 51 (1856).

² *Zeitschr. f. Farben und Textil Chem.* 2, 238 (1903).

³ *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, 10, 263 (1907).

⁴ *B. B.* 34, 2496 (1901).

⁵ *Loc. cit.*

esters formés. Dans les analyses au nitromètre d'après Lunge, il est fait usage de cette propriété de l'acide sulfurique et on peut penser que cette action saponifiante agira aussi dans un mélange sulfonitrique (les ions H de l'acide azotique agiront aussi dans le même sens). Nous pensons que cette saponification est la cause pour laquelle on n'atteint jamais le maximum d'estérification de la cellulose (cellulose 12 fois nitrée à 14,14 % d'azote); nous nous rapprochons d'une cellulose 11 fois nitrée (13,47 % N).

Du fait que l'azote du produit de LUNGE et BÉBIÉ¹ à 13,92% d'azote descend au bout de quelques jours à 13,50%, on pourrait conclure que la cause de l'estérification incomplète est dans la moins grande stabilité des produits contenant plus de 13,50% d'azote. Il est facile de prouver expérimentalement l'inexactitude de cette probabilité.

Nous avons nitré de la cellulose d'après HOITSEMA² avec du pentoxyde d'azote. Le nitrate obtenu a été lavé à l'eau froide, puis à l'eau chaude, séché et immédiatement analysé (I). Nous avons en outre fait une deuxième détermination d'azote après avoir laissé le produit pendant 6 mois à lui-même (II).

I. Analyse du 23 mars 1907.

0,3002 gr.	donnèrent	66 ^{cc} ,42 NO (réduits).	
1 gr.	»	221 ^{cc} ,25 NO	= 13,86 % N

II. Analyse du 24 septembre 1907.

0,4374 gr.	donnèrent	96 ^{cc} ,72 NO (réduits).	
1 gr.	»	221 ^{cc} ,12 »	= 13,84 % N

La quantité d'azote n'a pas baissé. La cause pour laquelle le maximum d'azote pratiquement obtenu correspond à une cellulose 11 fois nitrée, peut à peine être cherchée autre part que dans l'action saponifiante de l'acide sulfurique.

D'après les analyses qui précèdent, nous voyons que l'acide azotique a la même action et qu'elle ne doit pas être négligée. La quantité d'eau très minime qui s'est séparée pendant la nitration de la cellulose par le pentoxyde d'azote, a suffi pour provoquer une saponification partielle; des deux actions agissant en sens contraire, il a résulté un produit avec 13,86% d'azote, encore 0,3% en-dessous du maximum de nitration.

¹ *Loc. cit.*

² *Loc. cit.*

Chaque nitration de cellulose par un acide sulfonitrique doit être considérée de la même façon. Le degré de nitration du nitrate de cellulose n'est pas dépendant seulement de l'état de l'acide azotique, mais aussi de celui de l'acide sulfurique. Voici sans doute pourquoi, malgré les limites étroites entre lesquelles la quantité d'acide azotique peut varier dans le mélange acide, on peut obtenir, grâce aux diverses influences de l'acide sulfurique, une si grande variété dans la constitution et dans les propriétés des nitrates de cellulose.

En admettant que la formation de nitrate de cellulose est un procédé d'estérification, c'est-à-dire une réaction réversible, à chaque mélange acide doit correspondre un nitrate de cellulose de composition déterminée, lorsque l'équilibre se sera établi entre l'ester formé et l'acide.

En traitant de la cellulose ou des celluloses déjà nitrées, avec le même mélange acide, il se formera des produits semblables ayant le même nombre de groupes NO_3 . On pourra donc avec un mélange sulfonitrique nitrer à un plus haut degré des produits pauvres en azote et dénitrer des produits riches en azote; il s'établira un état d'équilibre résultant de l'action nitrante et saponifiante du mélange sulfo-nitrique. En partant de ces considérations nous avons étudié le rôle nitrant et dénitrant de différents mélanges sulfo-nitriques et nous avons cherché à fixer comment varient par la nitration et la dénitrification, la teneur en azote, la solubilité, la viscosité et les caractères extérieurs de la fibre vue sous le microscope de polarisation.

Partie expérimentale et discussion des résultats.

Comme matière première pour nos recherches, nous nous sommes servi de cellulose parfaitement pure et de nitrates de cellulose ayant les propriétés suivantes:

Nitrate de cellulose I, teneur en azote 13,50 %, viscosité de la solution à 2 % dans l'acétone 10,000 (valeur relative), solubilité dans l'éther alcoolisé 1,2 %.

	% N.	Viscosité	Solubilité
<i>Nitrate de cellulose II</i>	12,75	2320	90 %
<i>Nitrate de cellulose III</i>	10,93	103	97,1 %

Les acides employés auront la composition suivante:

<i>Acide I</i>	11,50 %	H_2O	43,62 %	H_2SO_4	44,88 %	HNO_3
» <i>II</i>	18,00 %	»	40,42 %	»	41,58 %	»
» <i>III</i>	19,85 %	»	39,51 %	»	40,64 %	»

Le rapport de la cellulose à l'acide était de 1:80 pour pouvoir négliger l'action de l'eau formée pendant la réaction.

Les viscosités sont données en valeurs relatives rapportées à la viscosité égale à 10,000 d'une nitrocellulose préparée à 18° et contenant 13,50 % d'azote. En outre la manière de travailler a été la même que précédemment.

Discussion de la tabelle IV (A et B).

a. La teneur en azote des produits obtenus, d'une part par la nitration directe de cellulose, d'autre part par la dénitrification de nitrate de cellulose à 13,50 % d'azote, varie au minimum de 0,3 % d'azote. En prolongeant le traitement acide, on constate une légère augmentation de l'azote pour les nitrates de cellulose formés directement et une petite diminution dans l'azote pour les combinaisons partiellement dénitrées.

Tous les produits n'ont pas la même composition parce qu'en dehors du phénomène de la nitration, il se passe toute une série d'actions secondaires provoquant des changements dans la composition finale du mélange acide. En outre les fibres ne sont pas également attaquées par l'acide. Un examen sous le microscope de polarisation, nous a montré que les produits de la nitration de cellulose avaient une teinte grise, tandis que ceux de la dénitrification avaient parmi beaucoup de fibres grises, quelques fibres qui dans toute leur longueur avaient la teinte bleu d'acier des celluloses très nitrées. Ceci est une preuve que l'action saponifiante de l'acide n'a pas agi régulièrement sur toutes les fibres et voilà pourquoi nous trouvons des valeurs trop hautes pour l'azote de beaucoup de nos nitrates de cellulose. Le produit présentant le plus petit nombre de fibres bleues est celui qui a été traité 336 heures par un mélange dénitrifiant à 18°, sa solubilité dans l'éther alcoolisé est aussi la plus grande.

Les résultats des déterminations de la viscosité concordent tout à fait avec ceux des recherches antérieures¹. Une nitration prolongée et à haute température provoque une destruction partielle de la molécule. La dénitrification d'un nitrate de cellulose (13,50 % N, viscosité 10.000) engendrant des produits moins nitrés (12,57 % N, viscosité 2231 et 12,47 % N, viscosité 115) est liée également à une diminution de la viscosité.

¹ LUNGE. *Zeitsch. ang. Chem.* 19, 2051 (1906).

Tandis que les nitrates obtenus par nitration directe de cellulose sont complètement solubles (conséquence du traitement par un acide à 18% d'eau) les produits partiellement dénitrés ont une solubilité d'autant plus grande que la longueur du traitement a été plus longue.

Les résultats des nitrations à température ordinaires sont très intéressants. La quantité d'azote restant constante, la solubilité augmente dans le même rapport que la fluidité diminue. Ceci est très important et nous pouvons en tirer des conséquences sur la solubilité des nitrates de cellulose dans l'éther alcoolisé. Nous avons à faire sans doute à un procédé autant chimique que physique. La dissolution est due en partie à la formation d'un produit de condensation de l'alcool avec le nitrate de cellulose, cette combinaison est soluble dans l'éther alcoolisé. Bronnert¹ facilite la dissolution en ajoutant à ses collodions un peu de chlorure de calcium (phénomène chimique). D'autre part, en abaissant la température du dissolvant, on arrive à dissoudre des nitrates insolubles. C'est un procédé tout à fait physique et nous avons à faire à une solution colloïdale.

Pour pouvoir dissoudre des produits qui sont à la limite de la solubilité dans l'éther alcoolisé, il faut opérer une scission de la molécule, sans du reste que la teneur en azote doive changer. Le fait étrange, que deux nitrates de cellulose à même dose d'azote peuvent être l'un soluble, l'autre insoluble s'explique très facilement: la grandeur moléculaire n'est pas la même.

Les résultats de la *tabelle IV, B.* nous amènent aux mêmes conclusions que ceux de la *tabelle IV, A.* La teneur en azote présente aussi des différences entre les nitrations de cellulose et les dénitrations de nitrates. Les produits seront d'autant mieux dénitrés que la température de l'acide aura été plus haute. Comme dans la *tabelle A*, une longue nitration à chaud donnera naissance à des nitrates dont la solution sera très peu visqueuse. Le pourcentage d'azote des produits de la nitration, aussi bien que ceux de la dénitruration, tombant dans les limites des nitrocelluloses solubles, nous avons toujours obtenu des produits solubles.

La *tabelle V* contient les résultats de la nitration de cellulose et de cellulose partiellement nitrée. Après traitement par l'acide, la teneur en azote de tous les produits est à peu près la même. L'état final est atteint plus facilement

¹ D. R. P. 93. 009.

NITRATION. — Traitement de cellulose et de nitrates de cellulose à 10,93 % N et à 12,75 % N par un mélange sulfonitrique à 11,50 % d'eau.

TABELLE V

	TEMPÉRATURE 16 A 18 DEGRÉS						TEMPÉRATURE 40 DEGRÉS						TEMPÉRATURE 60 DEGRÉS					
	24 heures			92 heures			4 heures			6 heures			24 heures		1 heure		1 1/2 heure	
	Cellulose	10,93 % N	12,75 % N	Cellulose	12,75 % N	10,93 % N	Cellulose	12,75 % N	Cellulose	10,93 % N	12,75 % N	10,93 % N	12,75 % N	Cellulose	12,75 % N	Cellulose	12,75 % N	
Dosage d'azote																		
Substance	0gr,2810	0gr,2000	0gr,2812	0gr,2010	0gr,2001	0gr,2805	0gr,2020	0gr,2024	0gr,2834	0gr,2050	0gr,2037	0gr,2000	0gr,2010	0gr,2020	0gr,2028	0gr,2008		
Volume de NO	92gr,7 714mm 17°	71gr,12 725mm 12°	92gr,9 714mm 17°	72gr,2 720mm 10°	73gr,1 730mm 10°	70gr,730mm 11°	72gr,722mm 17°	70gr,2	73gr,750mm 10°	71gr,1 730mm 11°	75gr	72gr,7 730mm 11°	72gr,7 725mm 17°	72,4 716mm 14°	73,50 722mm 17°	73		
+ résidu	81gr,28	64gr,92	82gr,10	62gr,51	65gr,25	64gr,64	65gr,19	63gr,78	65gr,60	66gr,48	65gr,56	64gr,55	66gr,10	64gr,89	65gr,71	65gr,28		
+ p. r.	215gr,2	215gr,4	215gr,5	217gr,10	217gr,8	215gr,18	216gr,7	216gr,3	215gr,4	215gr,07	215gr,4	216gr,07	216gr,5	216gr,5	217gr,0	217gr,0		
% d'azote	13,46	13,42	13,48	13,82	13,80	13,46	13,48	13,43	13,53	13,64	13,58	13,43	13,74	13,49	13,58	13,58		
Viscosité																		
Ostwald II, en secondes		120		3196	1100	120	690	791	3110	60	455	630			21	21		
+ l.		2044		4387,712	4883,5	5016	287730	304410	80006	25029	64635	630			8757	8757		
+ Nombre relatif	10,000	15,4		4030	1532	15,4	885	935	279	7,5	200	2			27	27		
Solubilité en %		9		1,4	1,3	8	3	4,6	2,4	13	3,16	10			3,75	5,4		
Colorimétrie																		
4 mg. en solution	0m,57 fixés		0m,02	0m,76	0m,76		0m,92	0m,07	0m,84		0m,76		0m,07		1m	0m,76		

par la nitration de cellulose et de nitrates de cellulose que par la dénitruration¹. Les résultats relatifs à la viscosité et à la solubilité confirment ceux de la table IV. Chaque traitement par un acide sulfonitrique est lié à une scission de la molécule, cette action destructive est d'autant plus faible que le mélange acide contient moins d'eau.

Ainsi la fluidité de la solution du nitrate de cellulose II (12,75 % N; viscosité 2320) traité par l'acide I (11,50 % d'eau) pendant 6 heures à 40°, est encore 200, tandis que la viscosité de la solution du nitrate de cellulose I (13,50 % N; viscosité 10.000) traité dans les mêmes conditions par l'acide III (19,85 % d'eau) n'est plus que 14.

Par la nitration, la solubilité des produits II et III (90 % et 97 %) a beaucoup baissé. La solubilité dans l'éther alcoolisé est une fonction du nombre de restes azotiques NO₃. Ces derniers, en substituant des groupes OH de la cellulose, les empêche de former des combinaisons avec l'alcool et la solubilité est ainsi réduite.

La nitration du nitrate de cellulose III (solubilité 97 %) a bien eu pour résultat une teneur en azote plus haute (de 10,93 % à 13,50 % N), mais la solubilité est encore de 10 %. On ne pouvait pas prévoir cette haute solubilité pour un produit si riche en azote. Il faut en chercher la cause dans la grandeur moléculaire qui est moindre, comme le témoigne aussi la détermination de viscosité.

Conclusion.

1. Le maximum d'azote obtenu par nitration de cellulose avec un mélange sulfonitrique très concentré varie de 13,5 à 13,6 %. Ce produit est stable.

2. Les nitrates de cellulose sont des esters de la cellulose.

3. La nitration est donc une réaction réversible et il s'établit un état d'équilibre entre les nitrates formés et le mélange acide.

4. L'acide sulfurique favorise la nitration, mais a aussi la propriété de saponifier les esters formés.

5. Le produit à 13,86 % d'azote obtenu par nitration de cellulose avec du pentoxyde d'azote est tout à fait stable, en

¹ SILBERRAD. *Journ. chem. soc.* 89, 1759 (1906) a montré que la saponification de nitrates de cellulose par l'acide azotique dilué, s'opère très lentement.

opposition au produit de LUNGE BÉBIÉ préparé par un mélange sulfonitrique.

6. Le maximum de nitration n'est jamais obtenu par un mélange sulfonitrique, parce que l'acide sulfurique surtout, exerce une influence saponifiante.

7. On peut nitrer et dénitrer à volonté avec des mélanges sulfonitriques.

8. La nitration de cellulose et de nitrates de cellulose atteint très vite son état d'équilibre.

9. La dénitrification de nitrates de cellulose s'effectue moins vite que la nitration de cellulose et la quantité d'azote des produits dénitrés présente quelques différences avec celle des produits obtenus directement par nitration.

10. Les fibres soumises à la dénitrification par l'acide ne sont pas régulièrement attaquées.

11. Une longue durée et une température élevée favorisent la dénitrification, la viscosité est diminuée et la solubilité augmentée.

12. En nitrant un produit à 10,93% N et presque complètement soluble (97%) la solubilité baisse jusqu'à 10% et l'azote monte à 13,50%. La solubilité est donc une fonction de la quantité d'azote.