

La chimie des gaz de guerre

Autor(en): **Goldstein, Henri**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **58 (1933-1935)**

Heft 235

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272185>

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.

La chimie des gaz de guerre

PAR

Henri GOLDSTEIN

Résumé l'une conférence faite le 24 janvier 1934, devant la Société vaudoise des Sciences naturelles.

Les gaz ont fait leur apparition sur le front en 1915, sous forme de vagues de chlore. Au début, la technique était rudimentaire: on transportait dans des tubes ou des réservoirs en acier le chlore liquéfié; en laissant le gaz s'échapper, on obtenait des nappes suffocantes, qui étaient entraînées par le vent vers l'ennemi. Il fallait attendre un vent soufflant dans la direction désirée et pas trop violent, afin que le gaz ne soit pas rapidement dispersé dans l'atmosphère.

Ensuite on a eu l'idée d'introduire les gaz comprimés ou liquéfiés dans des obus spéciaux, munis d'une charge d'explosif. Au moment de l'éclatement de l'obus, le gaz se répand; ce procédé permet d'en diriger la distribution d'une façon beaucoup plus précise.

D'ailleurs, on peut introduire dans ces obus aussi des liquides ou des solides. Lorsque l'obus éclate, la substance s'évapore ou, si elle est peu volatile, est pulvérisée par la violence de l'explosion et se transforme en un brouillard constitué par des particules liquides ou solides extrêmement ténues. Dans le langage technique, l'expression *gaz de guerre* s'emploie indifféremment pour désigner les produits gazeux, liquides ou solides.

On peut classer les gaz de combat d'après leur action physiologique :

les *gaz toxiques* sont des poisons violents, qui agissent sur le système nerveux ou sur les globules rouges du sang; — les *gaz suffocants* irritent les organes respiratoires, provoquent la toux et des étouffements pouvant entraîner la mort par asphyxie; — les *gaz lacrymogènes* irritent les yeux, en provoquant un larmoiement très pénible, qui rend toute vision impossible; l'homme est ainsi, pendant un temps plus ou moins long, mis hors de combat; — les *gaz vésicants* attaquent la peau en provoquant des brûlures, des ampoules et

des ulcères; — les gaz *sternutatoires* agissent sur la muqueuse nasale en provoquant de violents accès d'éternuement, qui rendent le port du masque protecteur impossible.

En fait, cette classification n'est pas rigoureuse, un produit pouvant manifester simultanément plusieurs des actions mentionnées; on connaît des gaz à la fois suffocants et toxiques; les gaz sternutatoires possèdent également des propriétés lacrymogènes; et nous verrons plus loin encore d'autres exemples.

L'*oxyde de carbone* CO a tout d'abord retenu l'attention des spécialistes. On l'obtient par combustion incomplète du charbon ou en faisant passer l'anhydride carbonique CO₂ sur du charbon chauffé au rouge. C'est un produit industriel très important, que l'on fabrique en temps de paix en quantités considérables; il joue un rôle fondamental en métallurgie, est utilisé comme carburant pour certains moteurs et sert de point de départ pour la synthèse de nombreux composés organiques, l'alcool méthylique et l'acide formique en particulier.

L'*oxyde de carbone* est un gaz toxique, qui agit sur les globules rouges du sang: il se combine à l'hémoglobine et la rend impropre à jouer son rôle normal de véhicule d'oxygène. Lorsque l'air en contient 2 à 3 ‰, de graves intoxications se produisent; si la proportion atteint 1 %, l'homme et les animaux supérieurs meurent rapidement par asphyxie.

Et pourtant, comme gaz de guerre, l'*oxyde de carbone* n'a pas donné de résultats satisfaisants. La raison en est la suivante: c'est un gaz léger, qui diffuse très facilement; à l'air libre, il se disperse rapidement dans l'atmosphère et on n'arrive pas à réaliser une concentration suffisante; dans un local fermé, par contre, c'est un composé extrêmement dangereux. C'est pourquoi on a dû renoncer à utiliser l'*oxyde de carbone* comme gaz de combat; mais il a néanmoins joué un rôle très important dans l'industrie des gaz de guerre, car il sert de point de départ à la fabrication du phosgène, dont nous parlerons plus loin.

L'*acide cyanhydrique* HCN est un liquide très volatil, dont la toxicité est connue depuis longtemps. Dans un local fermé, c'est un poison foudroyant pour tous les animaux; une dose d'environ 0,05 gr. suffit pour tuer un homme: le sujet atteint tombe brusquement et meurt en quelques minutes par paralysie des centres nerveux. En temps de paix, l'*acide cyanhydrique* est utilisé pour la désinfection des locaux par les gaz toxiques, la destruction des punaises, etc. Mais, pour la même

raison que l'oxyde de carbone, il est généralement inefficace à l'air libre, à cause de sa faible densité.

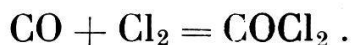
On a cherché à remédier à cet inconvénient en mélangeant l'acide cyanhydrique avec des substances qui émettent au contact de l'air des vapeurs ou des fumées denses; on espérait ainsi le retenir près du sol. Par exemple, la *vincennite* est constituée par de l'acide cyanhydrique, additionné de chlorure stannique, de chlorure d'arsenic et de chloroforme; mais elle ne semble pas avoir été très efficace.

Le *chlore* a joué un rôle considérable dans l'industrie des gaz de guerre. On l'obtient principalement par électrolyse du chlorure de sodium et c'est, en temps de paix, un produit industriel très important, dont on peut évaluer la production mondiale à 400 000 tonnes par an. Il est utilisé pour la fabrication du chlorure de chaux et des hypochlorites, qui possèdent des propriétés décolorantes et désinfectantes; on s'en sert également pour préparer des dissolvants incom bustibles, des médicaments et des matières colorantes.

Le chlore est un gaz suffocant et son emploi en temps de guerre a déjà été mentionné au début de cet exposé. Toutefois, il a été assez rapidement abandonné comme gaz de combat, car on a préféré l'utiliser pour la préparation d'autres substances beaucoup plus efficaces.

On peut faire la même remarque au sujet du *brome*, un liquide très volatil, dont les vapeurs sont douées de propriétés suffocantes analogues à celles du chlore.

Le *phosgène*, appelé aussi oxychlorure de carbone ou chlorure de carbonyle, est obtenu par union du chlore à l'oxyde de carbone :



La réaction est facilitée par la lumière ou par la présence de catalyseurs: noir animal ou charbon de bois, par exemple.

En temps normal, le phosgène est utilisé pour la fabrication d'un certain nombre de matières colorantes et de médicaments. C'est un gaz suffocant et toxique, dont la toxicité est supérieure à celle de l'acide cyanhydrique. Il provoque rapidement la mort lorsqu'il est présent dans l'air à la dilution de 1: 10 000 en poids, ce qui correspond à environ 1 gr. dans 10 m³ d'air; à dose plus faible, son action n'est pas sensible immédiatement, mais il provoque souvent un œdème pulmonaire aigu, dont l'issue est mortelle. On peut évaluer à 30 000 tonnes la quantité de phosgène déversée sur le front pendant la dernière guerre.

En traitant le formiate de méthyle $\text{H} - \text{COOCH}_3$ par le chlore, on peut remplacer successivement les atomes d'hydrogène par des atomes de chlore. On a utilisé le mélange des dérivés di- et trichlorés $\text{Cl} - \text{COOCH}_2\text{Cl}$ et $\text{Cl} - \text{COOCHCl}_2$ sous le nom de *palite*; le dérivé tétrachloré $\text{Cl} - \text{COOCCl}_3$ a reçu le nom de *surpalite*. Ce sont des liquides, dont les vapeurs ont une action suffocante et toxique analogue à celle du phosgène.

Le *bromacétate d'éthyle* $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ et l'*iodacétate d'éthyle* $\text{CH}_2\text{I} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ sont fortement lacrymogènes.

Sous l'action du chlore, l'acétone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ se transforme en *chloracétone* $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_3$. Ce liquide, utilisé en temps normal pour la fabrication de la stovaïne, est un lacrymogène; il en est de même du dérivé bromé correspondant, la *bromacétone* $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CO} - \text{CH}_3$.

Certains dérivés chlorés et bromés aromatiques possèdent aussi des propriétés lacrymogènes. Par chloruration du toluène $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$, on obtient le *chlorure de benzyle* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Cl}$; le *bromure de benzyle* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Br}$ et le *bromure de xylyle* $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{Br}$ ont une action analogue.

La *chloropicrine* CCl_3NO_2 , appelée aussi nitro-chloroforme ou trichloro-nitrométhane, est un liquide, dont les vapeurs sont irritantes, lacrymogènes et toxiques. On l'obtient en traitant l'acide picrique ou trinitrophénol $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 - \text{OH}$ par le chlorure de chaux.

Parmi tous les produits qui ont été utilisés pendant la guerre, le plus efficace est certainement le *sulfure d'éthyle dichloré*, auquel on a donné le nom d'*ypérite* parce qu'on s'en est servi pour la première fois dans le secteur d'Ypres. On l'appelle aussi *gaz moutarde*, à cause de son odeur rappelant celle de la moutarde et qui est due d'ailleurs à des traces d'impuretés.

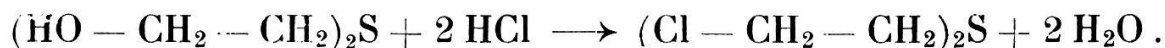
La méthode de préparation utilisée en Allemagne est basée sur les réactions suivantes: Sous l'action de l'acide hypochloreux, l'éthylène se transforme en chlorhydrine du glycol:



Ce composé est d'ailleurs fabriqué aussi en temps de paix; il est employé pour la préparation de la novocaïne et, par certaines usines, pour la synthèse de l'indigo. Traité par le sulfure de sodium, il donne le thiodiglycol:



Finalement, l'action de l'acide chlorhydrique permet d'obtenir le sulfure d'éthyle dichloré ou ypérite :



En France, on a employé une méthode beaucoup plus simple; l'éthylène est transformé directement en ypérite sous l'action du chlorure de soufre :



L'ypérite est un liquide, qui possède des propriétés caustiques et vésicantes très intenses; mise en contact avec la peau, elle provoque des brûlures, des ampoules, des ulcères et même des éruptions sur tout le corps. L'action est particulièrement violente sur la muqueuse des poumons; l'inhalation de vapeurs d'ypérite provoque des crachements de sang et de vives douleurs et, même si la dose est très faible, les « gazés » restent prédisposés aux infections pulmonaires, broncho-pneumonie en particulier. D'autre part, l'ypérite est aussi toxique que l'acide cyanhydrique. Comme il s'agit d'un composé insoluble dans l'eau et peu volatil, les objets qui en sont imprégnés restent dangereux pendant fort longtemps; on a signalé de nombreux accidents dus à l'ypérite adhérente aux vêtements ou au terrain. L'ypérite est décomposée par les oxydants; en particulier le chlorure de chaux et l'eau de Javel la transforment facilement en sulfoxyde et sulfone, qui sont inoffensifs. On utilise ce procédé pour s'en débarrasser.

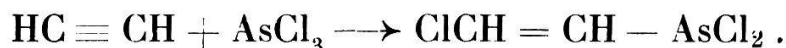
La quantité d'ypérite déversée sur le front par l'armée allemande, vers la fin de la guerre, est évaluée à 1000 tonnes par mois; les alliés en utilisaient également des quantités considérables.

Un dernier groupe de composés très importants sont les *arsines*. Au point de vue chimique, ce sont des dérivés organiques de l'arsenic pouvant être comparés aux amines. Par exemple, la diphénylarsine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ correspond à la diphenylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$.

On a employé principalement la *diphénylchlorarsine* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ et la *diphénylcyanarsine* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$. Il s'agit de substances solides, que l'on introduit dans les obus à gaz; au moment de l'éclatement de l'obus, le composé arsénié se volatilise par suite de la chaleur dégagée par l'explosif, puis il se condense immédiatement au contact de l'air froid en donnant un brouillard constitué de particules solides ultra-microscopiques. Sous cette forme, le composé traverse faci-

lement les masques protecteurs; il irrite les voies respiratoires et provoque de violents accès d'éternuement qui rendent le port du masque impossible: le soldat est ainsi livré sans défense aux autres gaz toxiques que l'on utilise simultanément.

Par addition de chlorure arsénieux à l'acétylène, on obtient une arsine, d'après l'équation :



Ce composé, préconisé après la guerre par le chimiste Lewis, a reçu le nom de *lewisite*. C'est un liquide, qui possède à la fois des propriétés lacrymogènes, sternutatoires, vésicantes et toxiques; certains auteurs le considèrent comme un produit plus dangereux encore que l'ypérite, mais il semble qu'on ait fortement exagéré son efficacité.

Cet exposé, bien que très incomplet, montre que les diverses branches de l'industrie chimique de paix et de guerre sont intimement liées les unes aux autres; en particulier, de nombreuses substances nécessaires à la synthèse des médicaments ou des matières colorantes peuvent être utilisées comme gaz de combat ou servir à la fabrication de ces derniers. Dans ces conditions, il ne semble guère possible d'empêcher par des conventions la fabrication des gaz de combat; pour empêcher leur emploi, la seule méthode vraiment efficace, c'est... d'éviter la guerre !
