

d) Analyses de Poleck (1865).

Les expériences de Poleck, exécutées à Neisse (août-septembre 1865), ont eu pour but de déterminer la composition des gaz dégagés à l'intérieur des mines.

La mine spécialement disposée à cet effet contenait un long tube en fer forgé qui traversait le cuvelage; ce tube était en communication avec un aspirateur, qui permettait de recueillir les gaz. Les tubes d'épreuve étaient, à chaque expérience, fermés au chalumeau, et leur contenu était analysé par la méthode de Bunsen (p. 465).

La poudre employée était au dosage suivant :

Salpêtre.	72,00
Soufre.	11,88
Charbon.	16,12
	100,00

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau ci-après :

COMPOSITION des produits gazeux recueillis.	IMMÉ- DIATEMENT après l'explosion.	¼ D'HEURE après.	8 HEURES après.	8 HEURES après.
Produits gazeux de la combustion.	76	39,27	18,18	21,38
Air atmosphérique.	23,28	60,73	81,82	78,62
Total.	100,00	100,00	100,00	100,00
Acide carbonique.	4,49	3,45	2,28	2,22
Oxyde de carbone.	2,98	3,39	3,26	2,72
Gaz des marais.	»	0,20	0,15	»
Hydrogène.	»	1,09	0,58	0,88
Protoxyde d'azote.	»	»	»	0,58
Oxygène.	4,88	12,73	17,15	16,48
Azote.	87,65 (*)	79,14	76,58	77,12
	y compris l'hydrogène			
Total.	100,00	100,00	100,00	100,00

(*) La partie endiométrique de cette analyse avait été manquée.

Il peut sembler étonnant, au premier coup d'œil jeté sur ce ta-

bleau, que l'acide carbonique y figure en si faible quantité: ce résultat anormal provient de ce que les matériaux du cuvelage absorbent de préférence cet acide. Pour étudier l'influence de ces matériaux sur la composition des produits, une fois que la mine fut déblayée, c'est-à-dire au bout de six jours, on les fit bouillir dans de l'eau distillée et l'on recueillit les gaz dans des récipients privés d'air. On obtint ainsi, en moyenne :

Acide carbonique.	73,32
Hydrogène.	1,11
Protoxyde d'azote.	0,81
Azote.	24,76
	100,00

On conçoit donc que les gaz recueillis à différents instants présentent des compositions différentes. Mais rien n'explique pourquoi la proportion d'oxyde de carbone est plus forte au bout d'un certain temps qu'immédiatement après l'explosion: on ne trouve pas trace de ce corps dans les matériaux du cuvelage, et l'hypothèse d'une réduction ultérieure de l'acide carbonique est tout à fait invraisemblable. Quant au gaz des marais, il doit provenir des substances organiques des matériaux soumis à une température élevée; on peut encore admettre un autre mode de formation de ce corps, si, comme Poleck le suppose, les matériaux renferment de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone. Poleck soutient, il est vrai, qu'ils ne contenaient pas trace de sulfures alcalins; mais il serait possible que ces sulfures eussent été oxydés, pendant les six jours d'intervalle, par le contact de l'air atmosphérique.

Quel que soit le soin avec lequel ces expériences ont été exécutées, on ne saurait affirmer qu'elles donnent des indications précises sur les proportions relatives des produits de la combustion de la poudre de mine, à cause de l'absorption considérable de l'acide carbonique par les matériaux du cuvelage. Tout ce qu'on peut en conclure, c'est la composition qualitative de la partie gazeuse de ces produits, les résidus solides étant d'ailleurs complètement laissés de côté.

e) Analyses de Noble et Abel (1874).

Les recherches les plus récentes et les plus complètes sur la combustion de la poudre sont dues à Noble et Abel. Ces auteurs se sont

proposé d'analyser les produits de la combustion de la poudre, brûlée dans des circonstances semblables à celles qui se trouvent réalisées quand elle fait explosion dans les canons ou dans les mines, et d'étudier l'influence de ses qualités physiques ou chimiques et de la pression développée au moment du tir sur la nature et les proportions des corps qui en résultent.

Les appareils d'explosion consistaient en deux vases cylindriques en acier doux, d'une contenance de 1' et de 0',5 environ, percés de trois orifices : l'orifice principal était fermé par le tampon d'inflammation; muni d'un dispositif permettant de provoquer la déflagration par le passage du courant électrique; le second orifice, fermé par un obturateur à vis qu'on prolongeait au moyen d'un tube en caoutchouc, servait à donner issue aux gaz de la combustion; le troisième était muni d'un crusher ou appareil destiné à la mesure des pressions intérieures. On mesurait le volume des gaz permanents à l'aide d'un gazomètre spécial. Les produits gazeux étaient recueillis, de 5 à 15 minutes après l'explosion, dans des tubes que l'on fermait au chalumeau. Enfin les produits solides, réunis au fond du cylindre en une masse dure et compacte, étaient arrachés au moyen de ciseaux en acier et transvasés dans des flacons secs, que l'on bouchait aussi rapidement que possible.

La méthode employée pour l'analyse des produits gazeux était celle de Bunsen (p. 465), sauf pour l'hydrogène sulfuré. On absorbait, sur une portion du gaz, l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique par la potasse, et l'on dosait l'acide carbonique sur une autre portion débarrassée de l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfate de cuivre. — Le résidu solide était pulvérisé dans un moulin fermé rempli d'azote pur et sec, puis lavé à l'eau bouillie. La partie insoluble, composée d'acier, de verre, de traces de charbon et de soufre, était oxydée dans un ballon par un mélange de bichromate et de chlorate de potasse, et l'on dosait le soufre à l'état de sulfate; quand le charbon était en quantité notable, on le dosait par simple combustion. La partie soluble était traitée, à très-peu près, par les procédés de Bunsen (p. 464). L'eau, provenant en partie d'une condensation ultérieure, était le plus souvent dosée par différence.

Noble et Abel ont opéré sur 4 poudres anglaises, les poudres pebble, RLG, RFG, FG, fabriquées à la poudrière de Waltham-Abbey et dont le dosage se rapprochait sensiblement de celui de la poudre employée par Federow (p. 470), et sur une poudre pebble sphéri-

que, de provenance espagnole, remarquable par son surdosage en soufre.

La composition de ces différentes poudres résulte du tableau suivant :

ÉLÉMENTS.	POUDRE PEBBLE W.-A.	POUDRE RLG W.-A.	POUDRE RFG W.-A.	POUDRE FG W.-A.	POUDRE PEBBLE espagnole.
Salpêtre.	74,67	74,95	75,04	73,55	75,30
Soufre.	10,07	10,27	9,93	10,02	12,42
Charbon {					
Carbone.	12,12	10,86	10,67	11,36	8,65
Hydrogène.	0,42	0,42	0,52	0,49	0,38
Oxygène.	1,45	1,99	2,66	2,57	1,68
Cendres.	0,23	0,25	0,24	0,17	0,63
Sulfate de potasse.	0,09	0,15	0,14	0,36	0,27
Chlorure de potass.	"	"	"	"	0,02
Eau.	0,95	1,11	0,80	1,48	0,65

Noble et Abel ont exécuté avec ces diverses poudres une série de 29 déterminations, en faisant varier de 0,1 à 0,9 le rapport D du volume de la poudre à la capacité du cylindre d'explosion.

Les proportions relatives des produits solides et gazeux et le volume des gaz permanents ont varié dans les limites indiquées par le tableau suivant :

PRODUITS de la combustion	PROPORTION EN POIDS.						VOLUME DES GAZ PERMANENT. rapporté à 0° et à 0 ^m ,760.							
	MAXIMUM de produits gazeux			MAXIMUM de produits solides			Moyenne p. 100.	MAXIMUM			MINIMUM			Moyen p. 1 ^{er}
	p. 100.	Poudre.	D.	p. 100	Poudre.	D.		p. 1 ^{er}	Poudre.	D.	p. 1 ^{er}	Poudre.	D.	
Produits solides.	55,17	Pebble	0,5	62,19	Pebble	0,7	57,50	"	"	"	"	"	"	"
Produits gazeux	44,83	W.-A.		38,71	espagn.		42,50	285 ^{cc}	Pebble	0,2	132 ^{cc}	Pebble	0,7	267 ^{cc}
	100,00			100,90			100,00							

Quant à la composition centésimale des produits, nous donnons ci-après un extrait des résultats, d'ailleurs très-variables, obtenus par Noble et Abel, en indiquant les proportions extrêmes et la proportion moyenne de chacun des produits analysés dans la suite de ces expériences :

PRODUITS de la combustion.	PROPORTION EN POIDS.						Moyenne p. 100	
	MAXIMUM			MINIMUM				
	p. 100	Poudre.	D.	p. 100.	Poudre.	D.		
Produits solides	KO.CO ² ..	38,18	RLG	0,8	21,75	Peb. esp.	0,7	31,30
	KO.SO ³ ..	29,62	Pebble espag.	0,7	2,69	RLG	0,5	10,00
	KO.S ² O ³ ..	20,25	FG	0,8	1,77	RLG	0,8	8,90
	KS.	10,55	Pebble W.-A.	0,5	0,00	FG	»	3,97
	KCyS.	0,33	Pebble W.-A.	0,9	0,00	FG	»	0,10
	KO.AzO ³ ..	0,58	Pebble espag.	0,7	0,00	FG	0,1	0,10
	AzH ³ O.CO ² .	1,86	FG	0,6	0,01	RLG	0,7	0,10
	C.	0,72	RLG	0,1	0,00	»	»	0,03
S.	6,91	RLG	0,8	0,05	FG	0,8	3,00	
Total.							57,50	
Produits gazeux	CO ²	27,70	Pebble W.-A.	0,5	24,40	Peb. esp.	0,7	26,40
	CO.	5,75	Pebble W.-A.	0,2	1,34	Peb. esp.	0,7	4,00
	Az.	12,02	RLG	0,2	10,22	RLG	0,5	10,91
	HS.	1,84	Pebble W.-A.	0,2	0,17	FG	0,9	1,00
	H.	0,10	FG	0,2	0,03	Peb. esp.	0,7	0,06
	C ² H ⁴	0,16	RLG	0,5	0,00	»	»	0,06
	O.	0,22	RLG	0,2	0,00	»	»	0,02
Total.							42,50	

Il résulte de ce tableau que Noble et Abel ont trouvé sensiblement plus de carbonate de potasse, de sulfure de potassium, d'hyposulfite de potasse, d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré, et beaucoup moins de sulfate de potasse que les expérimentateurs précédents; les quantités de sulfure de potassium et d'hyposulfite de potasse sont toujours en rapport inverse. La proportion de l'acide carbonique croît et celle de l'oxyde de carbone décroît lorsque la pression augmente; mais les pressions sont, en général, indépendantes de la composition des produits. Le dosage de la poudre paraît exercer une influence, non sur la nature, mais sur les proportions relatives des divers produits: la poudre espagnole, par exemple, donne plus d'oxyde de carbone et de sulfate de potasse, et moins de carbonate de potasse, de sulfure de potassium et d'hyposulfite de potasse que les poudres anglaises.

IV. CHALEUR DE COMBUSTION.

Si l'on désigne par T_0 la température absolue (*) des produits de la combustion au moment de la pression maximum, la *chaleur absolue de combustion* Q sera la quantité de chaleur que dégagerait l'unité de poids de la substance en passant, sous volume constant, de la température T_0 au zéro absolu.

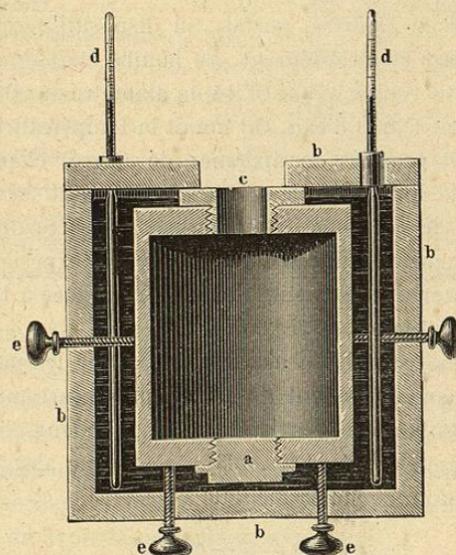
La chaleur de combustion peut se déterminer soit par une simple expérience calorimétrique, soit par le calcul.

a) Détermination expérimentale.

Le principe de cette détermination consiste à faire détoner un poids donné de poudre dans un vase suffisamment résistant, et à évaluer la quantité de chaleur dégagée par les procédés ordinaires de la calorimétrie.

Parmi les appareils construits à cet effet, nous citerons le calorimètre de Melsens (fig. 46). Dans une caisse en bois b , remplie de

Fig. 46.



(* On appelle *température absolue* la température comptée à partir du zéro absolu (273° C. au-dessous de zéro)

mercure, est disposé un mortier muni d'une culasse *a* et d'une lumière *c*, et contenant une charge déterminée de poudre; 4 vis *e* permettent d'assujettir le mortier au milieu de la caisse, et 2 thermomètres *d*, gradués en dixièmes de degré, servent à évaluer la température du mercure avant et après l'explosion. Pour faire une expérience, on note la température du mercure, on enlève les thermomètres, on fait partir la charge, on bouche l'ouverture *c* du vase, on replace les thermomètres et l'on observe la nouvelle température du mercure. — Cet appareil ne donne pas la chaleur de combustion de la poudre telle qu'elle résulte de la définition, puisqu'on laisse échapper la plus grande partie des gaz produits après l'inflammation de la charge. Il y manque, en outre, un agitateur destiné à répartir également la chaleur dans la masse du mercure.

On doit à Roux et Sarrau une série d'expériences calorimétriques exécutées au Dépôt central des poudres et salpêtres, à Paris, sur les différentes poudres en usage et sur plusieurs autres corps explosifs. L'appareil employé était une bombe cylindrique en fonte, ayant une épaisseur de 0^m,006 et une capacité intérieure de 270 à 280^{cc}; la charge était de 8^{cc} de poudre, et de 4 à 5^{cc} des autres substances; un bouchon en bronze, hermétiquement vissé avec interposition d'une couronne de chanvre, portait un dispositif permettant d'enflammer la charge électriquement. La bombe était introduite dans un vase en cuivre rouge, ayant 0^m,14 de diamètre sur 0^m,16 de hauteur et contenant 1^l,830 d'eau. On notait la température à l'aide de 2 thermomètres gradués en dixièmes de degré, chaque division ayant 0^m,001 de longueur, de sorte qu'on pouvait facilement évaluer le 1/100 de degré; un agitateur servait à répartir uniformément la chaleur dégagée. La durée moyenne d'une expérience était de 1^{sec},5, et l'on obtenait la quantité de chaleur dégagée à 1/200 près de sa valeur, soit à 4 calories près environ.

Si l'on désigne par *q* la chaleur dégagée par les produits de la combustion, quand ils passent de leur température maximum à la température absolue θ de l'expérience, et par *c* leur chaleur spécifique sous volume constant (p. 483), la chaleur absolue de combustion *Q* sera donnée par la formule

$$Q = q + c\theta,$$

dans laquelle l'incertitude sur la valeur de *c* a peu d'importance, à cause de la petitesse du second terme par rapport au premier. On

prenait $c = 0,444$ pour toutes les poudres, et les conditions de l'expérience donnaient $\theta = 273^\circ + 17^\circ$.

Roux et Sarrau sont ainsi arrivés aux résultats suivants, rapportés à 1^l de matière et relatifs aux deux ordres d'explosion (p. 494) :

SUBSTANCE EXPLOSIVE.	CHALEUR DE COMBUSTION.		
	Mesurée <i>q</i> .		Corrigé <i>Q</i> .
	2 ^e ordre.	1 ^{er} ordre.	2 ^e ordre.
Poudre de chasse fine.	807	»	849
Poudre de guerre à canon.	753	»	795
Poudre à fusil, dite B.	731	732	773
Poudre de commerce extérieur.	694	»	736
Poudre de mine ordinaire.	570	»	612
Chlorure d'azote (*).	316	»	339
Nitroglycérine (**).	1720	1777	1784
Coton-poudre	1056	1060	1123
Acide picrique.	828	868	852
Picrate de potasse.	787	852	840
Mélange de { picrate de potasse. . . 55 { salpêtre. 45	916	»	964
Mélange de { picrate de potasse. . . 50 { salpêtre. 50	1180	»	1224
Fulminate de mercure.	»	752	»

(*) Cette détermination est due à Sainte-Claire Deville et Hautefeuille.
(**) On a multiplié par 4/3 les résultats obtenus pour la dynamite à 75 p. 100.

On voit que le surdosage en salpêtre augmente la quantité de chaleur dégagée, tandis que le surdosage en soufre ou en charbon la diminue. La conclusion serait inverse si l'on considérait le poids des gaz permanents produits, que l'on peut également déterminer dans les expériences précédentes : il suffit, en effet, une fois les lectures achevées, de peser immédiatement la bombe, et de la repeser après en avoir laissé échapper les gaz.

Bunsen et Schischkoff ont effectué, en même temps que leurs analyses des produits de la combustion (p. 462), une détermination de la quantité de chaleur dégagée par la déflagration de 1^l de

poudre. Ils ont ainsi trouvé, en laissant la température s'abaisser jusqu'à 20° :

$$q = 619^{\text{cal}},5.$$

Noble et Abel (p. 473) ont également fait cette détermination dans cinq conditions différentes et sont arrivés à des valeurs sensiblement égales, dont la moyenne était :

$$q = 702^{\text{cal}},34.$$

Mais il est très-probable, comme Berthelot l'a fait remarquer, que la faiblesse de ces dernières valeurs est uniquement due à des erreurs d'expérience, qui semblent avoir amené une perte notable de chaleur dans les essais calorimétriques.

b) Détermination théorique.

Cette détermination repose sur les principes de thermo-chimie récemment établis par Berthelot, qui peuvent s'énoncer comme il suit :

I. *La chaleur dégagée par une modification quelconque d'un système de corps simples ou composés, opérée sous volume constant ou sous pression constante (sans aucun effet mécanique extérieur), ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système; elle est complètement indépendante de la série des transformations intermédiaires (Théorème de Helmholtz).*

II. *Quand une transformation peut être obtenue par une série de transformations successives, la chaleur qu'elle dégage est la somme algébrique des chaleurs dégagées par chacune des transformations intermédiaires.*

III. *La chaleur dégagée dans une réaction est égale à la chaleur absorbée dans la réaction inverse.*

IV. *La chaleur dégagée pour passer d'un système composé à un second système composé est égale à la différence des chaleurs de formation des composés de l'état final et des composés de l'état initial.*

V. *Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la formation du corps ou du système de corps qui dégage le maximum de chaleur (Principe du maximum de chaleur).*

Pour calculer la quantité de chaleur dégagée par la combustion de la poudre ou d'une substance explosive quelconque, il suffira donc de connaître, en vertu de la proposition IV :

1° La composition chimique de la substance et celle des produits de la combustion ;

2° Les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par la formation de chacun des composés de l'état final et de l'état initial.

Berthelot a admis, pour la chaleur de formation des principaux composés azotiques et des corps qui résultent de leur combustion, les valeurs suivantes, rapportées à 1 équivalent de matière et résultant des déterminations scientifiques les plus récentes et de ses propres expériences :

SUBSTANCE.	FORMULE.	CHALEUR DE FORMATION pour 1 équivalent exprimé en grammes.	SUBSTANCE.	FORMULE.	CHALEUR DE FORMATION pour 1 équivalent exprimé en grammes.
Éther azotique. . .	C ² H ⁴ (AzO ⁶ H). . .	+ 31 ^{cal} ,0	Sulfate de potasse. . .	SO ⁴ K. . .	+ 175 ^{cal} ,4
Nitroglycérine. . .	C ⁶ H ² (AzO ⁶ H) ³ . . .	+ 25 ,0	Carbonate de potasse. . .	CO ³ K. . .	+ 140 ,4
Coton-poudre. . .	C ²⁴ H ¹⁰⁰ O ¹⁰ (AzO ⁶ H) ⁵ . . .	+ 502 ,0	Sulfure de potassium. . .	KS. . .	+ 51 ,1
Acide picrique. . .	C ¹² H ³ AzO ⁴ 3O ² . . .	- 14 ,0	Hyposulfite de potasse. . .	S ² O ³ K. . .	+ 137 ,4
Picrate de potasse. . .	C ¹² H ³ K(AzO ⁴) ³ O ² . . .	+ 51 ,0	Acide carbonique. . .	CO ² . . .	+ 48 ,5
Acide azotique. . .	AzO ⁶ H. . .	+ 19 ,9	Oxyde de carbone. . .	CO. . .	+ 14 ,0
Azotate de potasse. . .	AzO ⁶ K. . .	+ 97 ,3	Eau. . .	HO. . .	+ 34 ,5

En partant de ces données et admettant que la combustion s'effectue au moyen de l'oxygène libre, d'après les formules théoriques dont nous indiquerons plus loin les principales (p. 486), Berthelot a calculé les valeurs suivantes des quantités de chaleur dégagées par les diverses substances explosives et rapportées à 1^{er} de matière :

Éther azotique.	$q = 3357^{\text{cal}}$
Acide picrique.	2919
Picrate de potasse.	2473
Nitroglycérine (combustion complète).	1786
Coton-poudre.	1572
Poudre avec excès de salpêtre (84, 8, 8).	1019
Poudre de chasse (Bunsen et Schischkoff, p. 462).	981
Poudre de guerre wurtembergeoise (Linck, p. 466).	940
Poudres de guerre anglaises (Noble et Abel, p. 473).	778
Poudre de mine (65, 20, 15).	764