

centésimale des produits gazeux serait la suivante :

	ANALYSES DE	
	Gay-Lussac.	Chevreur.
Acide carbonique.	53	45,4
Azote.	42	37,5
Oxyde de carbone.	5	»
Bioxyde d'azote.	»	8,1
Carbures d'hydrogène.	»	0,6
Gaz particulier, composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.	»	8,3
	100	99,9

Quant au résidu solide, dont on n'avait alors aucune idée, Gay-Lussac et Chevreul y trouvèrent du sulfate et du carbonate de potasse, avec du monosulfure de potassium accompagné de polysulfures.

A ces analyses se rattachent celles de A. Vogel, qui ne méritent que peu de confiance; elles semblent avoir indiqué qu'il ne se forme pas d'oxyde de carbone par la combustion de la poudre sous la pression atmosphérique.

c) Analyses de Bunsen et Schischkoff (1857).

On doit à Bunsen et Schischkoff une série d'expériences relatives aux produits de la combustion de la poudre, qui ont servi de type pour toutes les recherches ultérieures sur ce sujet.

Ces chimistes ont opéré sur de la poudre de chasse qui présentait la composition suivante :

Salpêtre.	78,99	
Soufre.	9,84	
Charbon.	Carbone.	7,69
	Hydrogène.	0,41
	Oxygène.	3,07
	Cendres.	traces
	100,00	

Pour effectuer la combustion de la poudre, Bunsen et Schischkoff se servaient d'une ampoule de verre dont l'une des extrémités était recourbée à angle droit; à cette partie de l'appareil était adapté un tube de verre vertical, ayant environ 1^m de longueur et 0^m,0025 de diamètre, qui portait à son extrémité supérieure un appendice en laiton percé en son milieu d'une petite ouverture circulaire. L'autre partie de l'ampoule, qui était droite, venait aboutir dans

un large tube de verre ayant 1^m,50 à 2^m de longueur et 0^m,025 de diamètre, qui servait d'allonge et à travers lequel un tube mince, dit *tube d'aspiration*, pénétrait jusqu'au voisinage de l'ampoule. Ce tube d'aspiration était relié à des tubes de verre plus larges et effilés à leurs deux extrémités, dont le dernier communiquait avec un aspirateur. — Pour faire l'expérience, on chauffait l'ampoule à l'aide d'une lampe à gaz, et l'on passait sur le tube de 1^m un tuyau en caoutchouc contenant 15 à 20^g de poudre de chasse : en élevant ce tuyau, on faisait tomber les grains à travers l'ouverture circulaire de l'appendice dans l'ampoule chaude, où ils se comburaient. Le résidu solide restait presque complètement dans l'ampoule, la fumée de la poudre se déposait dans l'allonge et les produits gazeux étaient aspirés dans les tubes larges, qu'on fermait d'abord au moyen de vis de pression et dont les extrémités étaient ensuite fondues au chalumeau.

Première série d'expériences. — Un premier essai avait pour but de déterminer la composition centésimale du résidu solide et celle du résidu pulvérulent qui constituait la fumée de la poudre.

Le résidu solide, contenu dans l'ampoule, avait la composition centésimale suivante :

Sulfate de potasse.	56,62
Carbonate de potasse.	27,02
Hyposulfite de potasse.	7,57
Salpêtre.	5,19
Hydrate de potasse.	1,26
Sulfure de potassium.	1,06
Charbon.	0,97
Sulfocyanure de potassium.	0,86
Soufre.	traces
	100,55

La fumée de la poudre, contenue dans l'allonge, présentait la composition ci-après :

Sulfate de potasse.	65,29
Carbonate de potasse.	23,48
Hyposulfite de potasse.	4,90
Salpêtre.	2,48
Charbon.	1,86
Hydrate de potasse.	1,33
Sulfocyanure de potassium.	0,55
Sesquicarbonure d'ammoniaque.	0,11
	100,00

Le procédé d'analyse était le suivant.

Pour doser le charbon non brûlé, on dissolvait 7^{es} de la substance dans de l'eau chaude, et l'on rassemblait le charbon sur un filtre taré. — La dissolution filtrée était mélangée à de l'oxyde de cuivre, qu'on laissait digérer pendant 2 jours; au bout de ce temps, l'oxyde contenant du sulfure de cuivre était dissous dans l'acide nitrique fumant, et l'on précipitait l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum. — L'hyposulfite de potasse était dosé au moyen d'une solution titrée d'iode. — L'acide sulfurique du sulfate de potasse était précipité par le chlorure de baryum. — Pour doser le carbonate de potasse et la potasse hydratée, on traitait la liqueur par le chlorure de manganèse : le précipité était séché, introduit dans l'appareil de dosage de l'acide carbonique et repris par l'acide sulfurique étendu. Le protoxyde de manganèse resté en dissolution dans l'appareil à acide carbonique était précipité par le carbonate de soude; puis on calculait la proportion de l'hydrate de potasse, en tenant compte de ce fait que, dans la détermination du sulfure de potassium, le potassium s'était transformé en potasse hydratée. — Le sulfocyanure de potassium était dosé en traitant la liqueur par une solution de sesquichlorure de fer et par une liqueur titrée de sulfocyanure de potassium, et en observant le changement de coloration. — On transformait l'acide nitrique en ammoniac en le traitant par une lame de zinc en présence de l'acide sulfurique, et l'on en déduisait la proportion de salpêtre. — Enfin, pour la détermination du sesquicarbonate d'ammoniac, la solution de 12^{es} de la matière, étendue dans 1 litre d'eau, était distillée jusqu'à réduction des trois quarts de son volume et recueillie dans l'acide chlorhydrique étendu, distillée de nouveau en présence d'un excès de carbonate de soude, puis redistillée et recueillie dans l'acide chlorhydrique étendu. L'ammoniac était alors dosée par le bichlorure de platine.

Seconde série d'expériences. — Dans un second essai, Bunsen et Schischkoff se sont proposé de déterminer les proportions relatives de la partie solide et de la partie gazeuse des produits de la combustion, et la composition centésimale de chacune d'elles.

La décomposition de 1^{er} de poudre donne, d'après ces analyses :

Résidu solide.	0 ^{es} ,6806
Gaz.	0 ^{es} ,3138 = 193 ^{es} ,1
	<hr/>
	0 ^{es} ,9944

L'ensemble du résidu solide et de la fumée de la poudre présentait la composition suivante :

Sulfate de potasse.	62,10
Carbonate de potasse.	18,58
Sulfure de potassium.	3,13
Hyposulfite de potasse.	4,80
Sesquicarbonate d'ammoniac.	4,20
Charbon.	1,07
Salpêtre.	5,47
Sulfocyanure de potassium.	0,45
Soufre.	0,20
	<hr/>
	100,00

Les gaz avaient, en volumes, la composition suivante :

Acide carbonique.	52,67
Azote.	41,12
Oxyde de carbone.	3,88
Hydrogène.	1,21
Hydrogène sulfuré.	0,60
Oxygène.	0,52
	<hr/>
	100,00

L'analyse du mélange gazeux se faisait de la manière suivante. On déterminait, dans le tube d'absorption, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré au moyen d'une solution de potasse, et l'oxygène par le pyrogallate de potasse. On faisait ensuite passer le résidu gazeux dans l'eudiomètre, on le faisait détoner avec de l'oxygène en excès et un volume déterminé du mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, et l'on brûlait l'oxygène restant avec de l'hydrogène en excès.

On remarquera, dans les produits gazeux, la présence de 0,52 p. 100 d'oxygène libre. Bunsen explique ce phénomène en admettant que le résidu salpêtré, subsistant après la combustion du charbon et du soufre et constituant la fumée de la poudre, doit dégager encore de petites quantités d'oxygène pendant le refroidissement.

En résumé, d'après ces dernières analyses de Bunsen et Schischkoff, la composition des produits de la combustion de la poudre sous la pression atmosphérique peut être représentée de la manière suivante :

Poudre 1 ^{re}	Salpêtre. 0,7899 Soufre. 0,0984 Charbon { C. 0,0769 H. 0,0041 O. 0,0307 1,0000	résidu } solide } 0 ^{gr} ,6806	KO.SO ³ 0 ^{gr} ,4227
			KO.CO ² 0,1264
			KO.AzO ³ 0,0372
			KO.S ² O ³ 0,0327
			AzH ⁴ O.CO ² . 0,0286
			KS. 0,0213
			C. 0,0073
			KC ² AzS. 0,0030
			S. 0,0014
			CO ² 0 ^{gr} ,2012 = 101 ^{cc} ,74
			Az. 0,0998 = 79,40
			CO. 0,0094 = 7,49
			H. 0,0002 = 2,34
			HS. 0,0018 = 1,16
			O. 0,0014 = 1,00
			0 ^{gr} ,9944 0 ^{gr} ,9944 193 ^{cc} ,10

d) Analyses de Linck (1858).

Linck a opéré sur de la poudre à mousquet wurtembergeoise, qui présentait la composition ci-après :

Salpêtre.	74,70
Soufre.	12,45
Charbon { Carbone.	9,05
Hydrogène.	0,41
Oxygène.	2,78
Eau.	0,60
	99,99

Linck a obtenu, par la combustion de 1^{re} de poudre :

Résidu solide.	0 ^{gr} ,6415
Gaz.	0 ^{gr} ,3581 = 218 ^{cc} ,35
	0 ^{gr} ,9996

Le résidu solide présentait la composition suivante :

Sulfate de potasse.	45,08
Carbonate de potasse.	23,96
Bisulfure de potassium.	14,94
Hyposulfite de potasse.	3,83
Sesquicarbonate d'ammoniaque.	3,18
Charbon.	2,85
Salpêtre.	1,87
Sulfocyanure de potassium.	1,81
Soufre.	0,48
	100,00

Les gaz avaient, en volumes, la composition suivante :

Acide carbonique.	52,14
Azote.	34,68
Oxyde de carbone.	4,33
Hydrogène.	1,63
Hydrogène sulfuré.	7,18
Oxygène.	0,04
	100,00

Les procédés d'analyse étaient ceux de Bunsen (p. 464 et 465).

B. Combustion sous les pressions élevées.

Quel que fût l'intérêt des analyses qui précèdent, il était impossible d'en tirer aucune conclusion se rapportant au tir dans les bouches à feu, parce que la combustion de la poudre s'effectuait sous la pression ordinaire. Les expériences que nous allons décrire ont eu pour but de déterminer la composition des produits obtenus sous des pressions comparables à celles qui se trouvent réalisées à l'intérieur des armes.

a) Analyses de Károlyi (1863)

Les expériences de Károlyi ont porté à la fois sur de la poudre canon et sur de la poudre à fusil.

La composition de ces poudres était la suivante :

	Poudre à canon.	Poudre à fusil.
Salpêtre.	73,78	77,15
Soufre.	12,80	8,63
Charbon. { Carbone.	10,88	11,78
Hydrogène.	0,38	0,42
Oxygène.	1,82	1,79
Cendres.	0,31	0,28
	100,00	100,00

L'appareil employé par Károlyi consistait en une bombe de 60 livres, à l'intérieur de laquelle on avait fait le vide, et dans laquelle était vissé un cylindre en fonte rempli de la poudre à essayer et portant à une extrémité un dispositif permettant de produire l'inflammation par le passage d'un courant électrique. La résistance et la capacité du cylindre étaient calculées de telle sorte, qu'après l'explosion le gaz possédât encore dans la bombe un excès de pres-

sion de 1/2 atmosphère, afin qu'on pût le transvaser dans le tube mesureur.

Les procédés d'analyse étaient ceux de Bunsen (p. 464 et 465).

Poudre à canon. — Károlyi a opéré sur 36^{gr},8366 de poudre à canon, qui lui ont donné 25^{gr},49 de résidu solide et 11^{gr},34 de gaz, soit, pour 1^{gr} de poudre brûlée :

Résidu solide.	0 ^{gr} ,692
Gaz.	0 ^{gr} ,307 = 206 ^{cc} ,91
	<hr/>
	0 ^{gr} ,999

Le résidu solide présentait la composition centésimale suivante :

Sulfate de potasse.	53,39
Carbonate de potasse.	28,01
Soufre.	6,79
Hyposulfite de potasse.	4,08
Sesquicarbonate d'ammoniaque.	3,88
Charbon.	3,69
Sulfure de potassium.	0,16
	<hr/>
	100,00

Les gaz avaient, en volumes, la composition suivante :

Acide carbonique.	42,74
Azote.	37,58
Oxyde de carbone.	10,19
Hydrogène.	5,93
Gaz des marais.	2,70
Hydrogène sulfuré.	0,86
	<hr/>
	100,00

Poudre à fusil. — En opérant sur 34^{gr},153 de poudre à fusil, Károlyi a obtenu 22^{gr},247 de résidu solide et 11^{gr},906 de produits gazeux, soit, pour 1^{gr} de poudre brûlée :

Résidu solide.	0 ^{gr} ,651
Gaz.	0 ^{gr} ,348 = 226 ^{cc}
	<hr/>
	0 ^{gr} ,999

Le résidu solide présentait la composition suivante :

Sulfate de potasse.	55,53
Carbonate de potasse.	31,90
Sesquicarbonate d'ammoniaque.	4,08
Charbon.	3,99
Hyposulfite de potasse.	2,72
Soufre.	1,78
	<hr/>
	100,00

Les gaz avaient, en volumes, la composition suivante :

Acide carbonique.	48,90
Azote.	35,33
Oxyde de carbone.	5,18
Hydrogène.	6,90
Gaz des marais.	3,02
Hydrogène sulfuré.	0,67
	<hr/>
	100,00

Károlyi conclut de l'ensemble de ses expériences que le mode de combustion de la matière a peu d'influence sur la composition et la proportion relative des produits obtenus, mais que ces deux éléments varient, au contraire, d'une manière notable avec le dosage de la poudre.

b) Analyses de Vignotti et de Craig (1861).

Des conclusions inverses ont été formulées par plusieurs expérimentateurs, principalement par Vignotti et par Craig.

Vignotti a cherché à établir qu'il y a variation en sens contraire pour la température de combustion, d'une part, et la composition des produits, d'autre part. Cette assertion repose sur trois expériences faites avec des poudres de même dosage (75 de salpêtre, 12,5 de soufre, 12,5 de charbon), mais préparées respectivement avec des charbons aux rendements de 22, 32 et 39 p. 100.

Vignotti faisait brûler 20^{gr} de chaque poudre dans un appareil analogue à celui de Károlyi, avec cette seule différence que la matière déflerait dans un petit mortier où l'on avait fait le vide. Il obtint ainsi les résultats suivants, rapportés à 1^{gr} de poudre :

PRODUITS DE LA COMBUSTION.	POUDRE N° 1.	POUDRE N° 2.	POUDRE N° 3.
Produits gazeux.	243 ^{cc} ,9600	231 ^{cc} ,6200	237 ^{cc} ,1400
Acide carbonique.	119 ,3300	136 ,7650	145 ,0000
Résidu solide.	1 ^{gr} ,1475	0 ^{gr} ,6500	0 ^{gr} ,5604
Charbon libre.	0 ,8340	0 ,5430	0 ,4019
Soufre libre.	0 ,2135	0 ,1070	0 ,1585
Soufre contenu dans KO.SO ³	1 ,1160	1 ,8360	2 ,1700
Charbon contenu dans KO.CO ²	0 ,1868	0 ,3765	0 ,4430

Des essais au fusil-pendule ont montré que la poudre n° 1 donnait

plus de vitesse que la poudre n° 3; mais le tir dans le canon de 24 livres à la charge du tiers assignait le premier rang au n° 3, le second au n° 1 et le dernier au n° 2.

Vignotti explique ces résultats de la manière suivante. La supériorité de la poudre n° 1 dans le tir au fusil-pendule, c'est-à-dire à faible charge, est due à la grande quantité de gaz dégagée; dans le tir au canon de 24 livres, au contraire, la poudre n° 3 a l'avantage, parce que la faiblesse du dégagement gazeux est plus que compensée par l'élévation de température des produits. Dans le cas des petites charges, la perte de tension due à la faible quantité de gaz dégagés n'est pas balancée, pour cette dernière poudre, par l'accroissement de la température de combustion; mais il n'en est pas de même dans le cas des fortes charges, le refroidissement par les parois ayant une influence relative moins considérable. Les quantités d'acide carbonique dégagées confirment ces hypothèses, et l'on peut dire que, plus la formation d'acide carbonique ou de carbonate de potasse a été prépondérante dans les produits de la combustion, plus la température de ces produits a été élevée.

A peu près vers la même époque, Craig faisait remarquer que les produits de la combustion sont entièrement différents, suivant la pression sous laquelle on réalise l'explosion: aux pressions faibles, on aurait surtout du sulfate de potasse, lequel serait en grande partie réduit, aux pressions élevées, à l'état de sulfure de potassium.

Cette théorie, qui est d'accord avec les résultats de Vignotti, se trouve confirmée par les expériences plus récentes de Federow.

c) Analyses de Federow (1868).

Le mode d'expérience de Federow consistait soit à faire partir un pistolet adapté à l'extrémité d'un tube en verre long de 4 pieds, soit à tirer un canon en cuivre de 9 livres à la charge de 3 livres russes.

La composition de la poudre employée était la suivante :

Salpêtre.	74,175
Soufre.	9,890
Charbon.	14,835
Eau.	1,100
	<hr/>
	100,000

Quant au charbon, il était formé de :

PRODUITS DE LA COMBUSTION SOUS LES PRESSIONS ÉLEVÉES. 471

Carbone.	72,5
Hydrogène.	2,9
Oxygène.	22,3
Cendres.	2,3
	<hr/>
	100,0

Le résidu était repris par l'eau et filtré; puis on faisait digérer la liqueur pendant plusieurs jours avec du carbonate de cadmium: on calculait la quantité de sulfure de potassium d'après le sulfure de cadmium formé; ce procédé conduit à des résultats beaucoup plus précis que l'emploi de l'oxyde de cuivre, proposé par Bunsen (p. 464). L'hyposulfite de potasse était précipité par le nitrate d'argent; on dosait le sulfocyanure de potassium par la méthode de Bunsen; le carbonate de potasse était précipité par le chlorure de manganèse et déduit du poids de l'oxyde formé (Mn^2O^3). On dosait le salpêtre par différence.

Les résultats ci-après représentent la moyenne de plusieurs analyses suffisamment concordantes.

La composition du résidu, rapportée à 100 parties de matière séchée, était la suivante :

PRODUITS de la combustion.	TIR AU PISTOLET.				TIR AU CANON.	
	Charge de 0 ^{er} ,75.		Charge de 1 ^{er} ,50.		Charge de 3 livres.	
KO.SO ³	48,25	47,61	40,83	43,28	15,00	15,15
KO.CO ²	23,44	24,13	30,96	31,90	37,00	36,20
KO.S ² O ²	16,53	17,03	19,32	17,74	8,28	7,44
KS.	0,97	0,54	2,49	1,67	38,18	39,55
KO.AzO ⁵	5,81	5,66	2,79	1,73	»	»
KC ² AzS.	0,54	0,54	0,56	0,56	0,33	0,33
S.	0,38	4,49	3,05	2,90	0,22	0,09
C.	4,08				»	1,02
Sable, CuO.	»	»	»	»	0,82	0,22
AzH ¹⁰ .CO ²	traces	traces	traces	traces	»	»

Il résulte de l'ensemble de ce tableau qu'une augmentation de la charge et, par suite, de la pression produite pendant la combustion entraîne une décomposition plus complète de la poudre: la proportion du sulfure de potassium et du carbonate de potasse augmente, tandis que celle du sulfate et de l'hyposulfite diminue.