



RECHERCHES

SUR LES

PROPORTIONS D'ACIDE CARBONIQUE

CONTENUES DANS L'AIR;

PAR

W. SPRING,

Membre de l'Académie royale de Belgique,

ET

L. ROLAND,

Docteur en sciences naturelles.

(Présenté à la Classe des sciences dans la séance du 5 mai 1885.)

TOME XXXVII.

1

RECHERCHES

SUR LES

PROPORTIONS D'ACIDE CARBONIQUE

CONTENUES DANS L'AIR.

L'air atmosphérique a été l'objet de nombreuses analyses. Des travaux irréprochables dus à des savants illustres nous ont fait connaître les proportions d'oxygène et d'azote que renferme notre atmosphère. Ils ont montré, presque immédiatement, et d'une manière nette, que ces deux gaz ne subissaient, dans leurs proportions, que des variations assez faibles pour que le rapport de leurs quantités doive être considéré comme constant. Ce point paraît acquis à la science, du moins dans l'état actuel de nos moyens de mesure.

Les dosages de l'acide carbonique de l'air n'ont pas conduit si tôt à un résultat semblable. Il y a lieu de s'en étonner d'autant plus que l'importance de l'acide carbonique pour l'économie de la nature et surtout pour le développement de la vie sur notre globe, a engagé un grand nombre de chimistes à fixer, aussi exactement que possible, nos connaissances sur la part pour laquelle ce gaz entre dans la composition de l'air.

Les résultats obtenus ont été loin de s'accorder toujours : il n'a même pas été rare de les voir varier du simple au triple selon les méthodes employées pour les obtenir. Il est vrai de dire que la détermination de la proportion normale d'acide carbonique contenue dans l'air offre de grandes difficultés. Cette proportion est toujours très faible ; elle atteint quelques dix-millièmes seulement, en volume. Pour la mesurer il faut une méthode d'analyse très précise et une habileté manuelle peu commune.

Au début, on a cru, à la suite des travaux de de Saussure et de Thénard, que la proportion d'acide carbonique était variable et comprise entre 2 et 6 dix-millièmes en volume. Mais à mesure que les méthodes de dosage se perfectionnaient, les limites de la variation allaient se resserrant, si bien que les derniers progrès réalisés dans les travaux de mesure ont fait reconnaître que la variation de la proportion d'acide carbonique était de l'ordre de celle de l'oxygène et de l'azote, en un mot, qu'elle était presque négligeable. Ce sont surtout les beaux travaux de M. J. Reiset ¹ et de MM. Müntz et E. Aubin ² qui ont acquis ce résultat à la science. Ces savants ont reconnu, à la suite d'un nombre considérable d'analyses, que l'air renfermait, en moyenne, 2,942 dix-millièmes en volume d'acide carbonique, soit que l'on fit les essais avec de l'air des bords de la mer ou de l'intérieur des terres, soit que l'on se transportât sur un terrain inculte ou bien en pleine culture, soit enfin que l'on examinât l'air des régions élevées de l'atmosphère ou l'air de la surface du sol. Les diverses conditions ne changeaient cette quantité que de 0,03 pour mille. Les seules variations sensibles ont été reconnues pour l'air

¹ *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, p. 145; 1882.

² *Ibidem*, t. XXIV, p. 222; 1882.

des grandes villes et pour les dosages effectués dans des temps de brouillard. Il n'y a là rien qui doive nous étonner puisque les villes sont des foyers de production intense d'acide carbonique : l'air y est constamment vicié par la respiration des êtres vivants et par la combustion des produits employés dans l'industrie ; d'autre part, la vapeur d'eau, en se condensant à l'état de brouillard, ramasse l'acide carbonique qui pénètre alors plus abondamment dans les appareils de dosage.

En dehors de ces causes de variation auxquelles il convient cependant d'ajouter l'influence de la nuit, qui augmente aussi légèrement la proportion d'acide carbonique, il paraîtrait qu'il n'en existe pas d'autres dont l'effet soit sensible. Ni les changements dans la direction du vent, ni l'intensité du vent, ni les variations de la température ou de la pression barométrique, ni les fluctuations météorologiques ne sont accompagnés d'augmentation ou de diminution de la quantité d'acide carbonique.

La constance relative de la proportion d'acide carbonique dans l'air est un phénomène remarquable. On peut admettre difficilement, en effet, que les diverses sources de ce gaz exhalent, jour par jour, une quantité d'acide carbonique exactement suffisante pour laisser dans l'air la même proportion de ce gaz quelle que soit la consommation que le règne végétal en fasse dans le même temps. On sait que des terrains volcaniques se dégagent des quantités énormes d'acide carbonique, mais celles-ci sont en rapport avec l'activité volcanique elle-même ; en outre, les combustions lentes qui s'accomplissent dans le sol sous l'influence des ferments sont également une source aussi régulière qu'abondante de ce corps. Th. Schloesing¹ a proposé une explication de ce phénomène étrange, par une application du principe de la dissociation. D'après ce savant

¹ *Comptes rendus*, t. XC, p. 1410.

la tension de l'acide carbonique de l'air serait maintenue constante par la dissociation du bicarbonate de calcium tenu en dissolution dans les eaux de la mer. Si la dose d'acide carbonique venait à diminuer dans l'air, le bicarbonate de calcium marin se dissocierait, la moitié de son acide passerait dans l'atmosphère et comblerait par conséquent le vide. Si, au contraire, l'air se chargeait d'une quantité anormale d'acide carbonique, la vapeur aqueuse, en se condensant dans l'air, dissoudrait à son tour une partie de l'acide carbonique qui s'y trouve et, en tombant sur le sol, y reprendrait le carbonate de calcium nécessaire pour former le bicarbonate qui retournerait à la mer.

D'après les quelques lignes qui précèdent il peut paraître que le problème de la détermination de l'acide carbonique de l'air soit complètement résolu et qu'il n'y ait pas lieu, dans l'état actuel de nos connaissances, de soumettre à un examen nouveau un sujet si bien élucidé. Cependant, tout en rendant hommage au mérite des résultats récents de M. Reiset et de MM. Müntz et Aubin et sans méconnaître la grande exactitude que ces habiles opérateurs ont su apporter à leurs travaux, on peut se demander si vraiment les de Saussure, les Dumas, les Boussingault et d'autres illustrations de la science ont été le jouet d'une illusion lorsqu'ils ont cru reconnaître la variabilité de la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air. Peut-être n'est-il pas inutile de répéter le dosage de l'acide carbonique de l'air dans une région où les influences locales sont évidentes et par conséquent bien connues. On pourrait alors seulement espérer répondre, d'une manière aussi satisfaisante que possible, aux diverses questions posées par le grand problème de la composition de notre atmosphère.

La région de Liège nous a paru réunir les conditions indiquées. Elle se trouve placée, en effet, dans le voisinage d'un centre industriel où règne une grande activité, mais, par suite

de circonstances particulières, le côté de la région opposé à ce centre industriel est presque entièrement agricole. On peut donc espérer recueillir, à Liège, l'air pur de la campagne ou l'air vicié par l'industrie suivant la direction dans laquelle souffle le vent. Selon le résultat obtenu on pourra aussi tirer des conclusions intéressantes sur la rapidité avec laquelle se fait le mélange des diverses couches d'air de notre atmosphère.

Guidés par cette pensée, nous avons mesuré autant que possible, chaque jour, pendant une année entière, la proportion d'acide carbonique de l'air. Nous avons fait de cette manière deux cent soixante-six analyses en notant, chaque fois avec soin, tous les facteurs météorologiques, en vue de permettre une étude comparative ¹.

Pour faciliter au lecteur l'examen de notre travail nous l'avons divisé en trois chapitres bien distincts.

Dans le premier nous nous sommes occupés de l'histoire de la question en vue de faire connaître aussi exactement que possible l'état de celle-ci. Nous n'avons cependant pas cru devoir suivre complètement l'ordre chronologique dans cette revue des travaux anciens, mais nous avons fait un relevé des différents problèmes qui ont été posés et nous avons montré dans quelle mesure les divers chercheurs ont contribué à leur solution. Nous avons pensé que l'on arrivera plus aisément, de cette manière, à se faire une idée claire de l'évolution subie par chaque partie du problème général et peut-être bien aurons-nous rendu aussi un service à tous ceux qui s'occuperont, par la suite, de ces questions.

Le deuxième chapitre renferme l'exposé des résultats généraux auxquels nous sommes arrivés. Il n'est guère possible de

¹ Nous avons utilisé les observations météorologiques faites à l'Université de Liège sous la direction de M. le Professeur L. Pérard. Nous sommes heureux de pouvoir réitérer, ici, nos remerciements à ce savant pour l'empressement avec lequel il a bien voulu nous communiquer les documents nécessaires.

les résumer maintenant, mais nous tenons à dire qu'ils nous ont permis de toucher aussi un problème de climatologie en montrant l'influence exercée par l'acide carbonique de l'air sur la *température d'une région*.

Enfin, le troisième chapitre renferme la description, avec les détails suffisants, de la méthode adoptée pour doser l'acide carbonique de l'air. Nous aurions voulu abréger cette description, mais nous n'avons pas cédé à notre désir parce qu'il importait de faire connaître le contrôle auquel nous avons soumis nos recherches. Notre méthode d'analyse s'écarte, en effet, un peu de ce qui a été fait avant nous et il devenait d'autant plus nécessaire de fournir les moyens de répéter exactement nos expériences que nous ne pensons pas avoir résolu définitivement le problème de la composition de l'air atmosphérique.

Le lecteur pourra, ensuite de cette subdivision, prendre facilement connaissance des parties de notre travail qui pourront l'intéresser davantage.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE DES QUESTIONS SOULEVÉES SUR LA COMPOSITION DE L'AIR ATMOSPHERIQUE.

1. La proportion d'acide carbonique contenue dans l'air est-elle la même en tous les points du globe ?

Pour répondre à cette question nous allons comparer les résultats moyens obtenus en des lieux différents du globe à des époques diverses.

Il n'y a lieu de tenir compte ici que des analyses qui ont été exécutées autant que possible à un niveau peu élevé au-dessus de la mer; nous aurons à examiner dans un autre paragraphe l'influence de l'altitude.

Nous n'avons pas tenu compte non plus des déterminations d'acide carbonique faites sur mer; elles feront aussi l'objet d'un paragraphe spécial.

Enfin, il est à peine nécessaire de faire remarquer que nous avons seulement tenu compte des résultats moyens provenant d'un nombre suffisant d'observations pour que l'on puisse considérer les influences locales comme éliminées.

Pour faciliter cette comparaison nous avons réuni les résultats en un tableau d'après l'ordre chronologique; nous examinerons ensuite la signification des nombres.

NOMS DES AUTEURS.	ANNÉES.	LIEUX des OBSERVATIONS.	Acide carbonique en volume par 10,000 d'air.
de Saussure ¹	1828	Genève	4.79
Dumas et Boussingault ²	1841	Paris	4.18
Boussingault ³	1844	Paris	3.93
Marchand ⁴	1848	Halle (sur Sale)	3.10
Leroy ⁵	1850	Santa Fe de Bogota	3 à 4
Gilm ⁶	1857	Innsbruck	4.15
Torpe ⁷	1867	Para (Brésil)	3.28
Schultze ⁸	1871	Rostock	2.92
Truchot ⁹	1873	Clermont-Ferrand	4.09
Hasselbart ¹⁰	1876	Dahme	4.47
Cleasson ¹¹	1876	Lund (Suède)	2.79
Reiset ¹²	1879	Dieppe	2.94
Müntz et Aubin ¹³	1882	Plaine de Vincennes	2.86
ld. ¹⁴	1883	Hémisphère sud	2.78
Hyades ¹⁵	1884	Cap Horn	2.56

¹ *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVIII, p. 411; 1828.

² *Ibidem*, t. III, p. 257; 1841.

³ *Ibidem*, t. X, p. 456; 1844.

⁴ *Journal für praktische Chemie*, t. XLIX, p. 24.

⁵ *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 725.

⁶ *Chemisches Centralblatt*, 1857, p. 759.

⁷ *Journal of the chem. Society*, (2), V, 199.

⁸ *Naturforscher*, t. IV, p. 359.

⁹ *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 675.

¹⁰ *Naturforscher*, t. IX, p. 144.

¹¹ *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 174.

¹² *Annales de chimie et de physique*, t. XXVI, p. 145.

¹³ *Ibidem*, p. 222.

¹⁴ *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1795.

¹⁵ *Ibidem*, t. XCVIII, p. 483.

N. B. Le n° 2 des *Berichte der chem. Gesellschaft* de cette année renferme un travail de W. Hempel sur l'air de Dresde. Il a trouvé, avec M. Oettel, son aide, 4,18 d'acide carbonique comme moyenne de quarante-six analyses. Ce nombre, très élevé, n'est pas comparable avec ceux du tableau précédent, parce que Hempel n'a soumis, chaque fois, qu'un litre d'air à l'analyse.

Ce tableau vient à l'appui de ce que nous avons déjà fait remarquer : la proportion d'acide carbonique a d'abord été trouvée assez variable, puis, à mesure que les méthodes d'analyse se perfectionnaient, une concordance plus grande s'est établie entre les résultats. En outre, les nombres trouvés d'abord dépassent beaucoup ceux obtenus en dernier lieu. Tout port-tant à croire, jusqu'à présent, que les premiers résultats étaient erronés, il serait téméraire d'en tirer une conclusion et nous devons nous borner à ne faire usage que des résultats de MM. Schultze, Reiset, Müntz, Aubin, Cleasson et Hyades.

D'après cela on ne posséderait jusqu'aujourd'hui que quatre données positives déduites d'un nombre suffisant d'observations se rapportant à l'Europe et deux se rapportant à l'autre hémisphère. Les quatre premières sont d'accord pour montrer que la proportion d'acide carbonique de l'air est sensiblement la même à Paris, à Dieppe, à Rostock et à Lund (Suède). Il est par conséquent probable qu'il en est de même de l'air de toute l'Europe, sinon de tout l'hémisphère nord de notre globe. Toutefois, de nouvelles observations sont encore nécessaires avant que l'on puisse considérer cette conclusion comme acquise à la science.

D'autre part les analyses qui ont été faites dans l'autre hémisphère sont sensiblement d'accord aussi entre elles, mais elles témoignent d'une diminution évidente de la proportion d'acide carbonique dans cette partie de l'atmosphère. MM. Müntz, Aubin et Hyades voient dans ce fait une confirmation des idées de MM. Schultze et Schloesing, qui trouvent dans les eaux de la mer le grand régulateur de la composition de l'air. La température de l'eau a, en effet, une grande influence sur la tension de l'acide carbonique qui se trouve à l'état de bicarbonate dans la mer, et l'on doit rencontrer moins d'acide carbonique dans l'air qui touche une eau plus froide. En fait, Hyades a observé une diminution de la quantité d'acide carbonique au bord de la mer, au cap Horn, quand la température s'abaissait.

Ainsi la température moyenne des résultats obtenus par des

températures inférieures à 5° est 2,530, tandis que par des températures supérieures à 5° elle devient 2,598.

On doit donc reconnaître que, si l'on se met à l'abri des influences locales, la proportion d'acide carbonique de l'air ne manifeste de variation que d'un hémisphère à l'autre et encore cette variation n'est-elle pas considérable; elle est exprimée par les nombres 2,56 et 2,86.

2. L'altitude a-t-elle une influence sur la proportion d'acide carbonique de l'air?

Si nous ne nous trompons pas, H. et A. Schlagintweit ¹ se seraient occupés les premiers, en 1849, d'une manière positive de la solution de cette question.

Ils ont déterminé la proportion d'acide carbonique contenue dans les Alpes à des altitudes diverses et ils sont arrivés à des nombres variant de 3,2 à 5,8 dix-millièmes en volume. D'après eux, on constaterait une augmentation progressive de cet acide jusque 3 336 mètres d'altitude, mais à cette hauteur la proportion aurait atteint son maximum.

Quelques années plus tard, en 1852, A. Schlagintweit ² a repris cette question. Il a analysé l'air des couches supérieures de l'atmosphère dans les environs du Mont-Rose, aux altitudes de 3 162 mètres et 4 224 mètres, et trouvé de nouveau une augmentation de l'acide carbonique avec l'altitude. Ainsi, 10 000 volumes d'air renfermaient de 7,9 à 9,5 d'acide carbonique aux altitudes indiquées. Le maximum se produisait quand le temps était beau, mais quand le lieu d'observation était entouré de nuages épais venant du bas, la proportion tombait à 5,9. Comme terme de comparaison Schlagintweit fait connaître qu'il a trouvé à Berlin, à 32 mètres d'altitude, 3,9 à 4,5 d'acide carbonique.

Ces résultats sont probablement erronés; Schlagintweit a

¹ *Annalen von Poggendorff*, t. LXXIV, p. 442.

² *Ibidem*, t. LXXXVII, p. 295.

en effet dosé l'acide carbonique en faisant circuler de l'air sec (8',800 à 31',300) sur de la potasse et en déterminant l'augmentation du poids des appareils; en un mot, il a suivi une méthode de dosage qui est reconnue infidèle. Nous n'insisterons donc pas.

En 1860, Frankland ¹ a analysé l'air à Chamounix, aux Grands-Mulets et sur le Mont-Blanc.

Les résultats sont aussi incertains pour ne pas dire qu'ils sont faux. Voici ce qui a été trouvé :

A Chamounix	6',3	sur 10 000 d'air
Aux Grands-Mulets	11',1	»
Au Mont-Blanc	6',1	»

Truchot ² s'est occupé ensuite de la question, en 1873; il est arrivé à un résultat opposé à celui de Schlagintweit : l'acide carbonique diminuerait rapidement avec l'altitude.

En effet :

A Clermont-Ferrand, à	395	mètres, il a trouvé	5',15	sur 10 000
Au Puy-de-Dôme, à	1 446	»	2',05	»
Au Pic Saucy, à	1 886	»	1',72	»

Truchot trouve ce résultat naturel puisque l'acide carbonique se forme dans les profondeurs et qu'il est plus lourd que l'air. Pour nous, son résultat paraît aussi invraisemblable que l'explication qu'il en donne, car les mouvements dont l'atmosphère est toujours le siège doivent s'opposer à ce qu'il s'établisse des différences de l'ordre de celles que l'on croit avoir constatées sur une différence d'altitude de quelques centaines de mètres.

Tissandier ³ a fait aussi quelques dosages d'acide carbonique à des hauteurs différentes dans des ascensions en ballon. Il a

¹ *Quart. Journ. of the chem. Society*, t. XIII p. 22.

² *Naturforscher*, 1873, p. 222.

³ *Comptes rendus*, t. XXX, p. 976.

trouvé 2,4 dix-millièmes à 800 mètres et 3,00 dix-millièmes à 1 000 mètres de hauteur : résultat contradictoire du précédent.

Enfin Müntz et Aubin ¹ se sont également occupés de la question. Le résultat qu'ils ont obtenu nous paraît mériter toute confiance tant à cause de l'habileté bien connue de ces savants que de l'exactitude démontrée de la méthode d'analyse qu'ils ont suivie.

La station d'observation était le Pic du midi, dans les Pyrénées, à l'altitude de 2 877 mètres. On faisait trois prises d'essai par jour. Le résultat moyen a été de 2^r,86 d'acide carbonique sur 10 000 d'air (minimum 2,69; maximum 3,04).

Il y a donc tout lieu de croire que l'acide carbonique est non seulement également répandu dans l'atmosphère dans le sens *horizontal*, mais encore dans le sens *vertical*.

Nous mentionnerons encore dans ce paragraphe une observation due à M. P. Truchot ²; elle se rapporte à l'influence de la *pression barométrique* sur la proportion d'acide carbonique.

On peut placer ici cette observation parce que la pression barométrique diminue aussi avec l'altitude.

La pression barométrique moyenne de vingt-cinq jours pendant lesquels on a constaté un minimum d'acide carbonique était 0^m,732 et inversement le maximum d'acide carbonique s'est produit quand la pression était 0^m,721. Une diminution de la pression barométrique amènerait donc une augmentation de la quantité d'acide carbonique.

Nous citons cette observation pour mémoire seulement, sans en tirer aucune conclusion.

3. La proportion d'acide carbonique est-elle la même sur les mers et sur les continents?

D'après de Saussure ³ l'air du lac de Genève serait moins

¹ *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 797; 1882.

² *Naturforscher*, t. X, p. 250.

³ *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVIII, p. 411; 1828.

riche en acide carbonique que l'air des terres. D'un autre côté T.-E. Torpe ¹ a déterminé la proportion d'acide carbonique de l'air du canal d'Irlande; il a constaté aussi un peu moins d'acide dans cet air que dans l'air du continent. Il a trouvé en effet, comme moyenne de vingt-six analyses, 3^v,08 dix-millièmes dans l'air de la mer et 4,04 dans l'air du continent.

Ce sont là les deux seules observations que nous avons rencontrées qui comparent l'air de la mer à l'air des terres abstraction faite de tout autre facteur tel que la température, la nuit ou le jour, etc. Ces observations concordent, mais il serait peut-être prématuré d'en tirer une conclusion définitive. N'oublions cependant pas que si la mer engloutit vraiment *l'excès* d'acide carbonique de l'air des continents il serait assez naturel que l'on en trouvât moins sur mer que sur terre.

4. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec les saisons?

Bien que les résultats des analyses de de Saussure ² ne soient peut-être pas absolument exacts, nous dirons cependant qu'ils tendent à faire admettre que la proportion d'acide carbonique serait *plus faible en hiver et plus élevée en été*.

Leroy ³ paraît avoir trouvé la confirmation de cette observation à Santa Fe de Bogota : ainsi il constate de 3 à 4 dix-millièmes d'acide carbonique dans l'air du mois de mars au mois de juillet, et 4,7 dix-millièmes du mois d'août au mois de septembre.

Des recherches ultérieures n'ont cependant pas prouvé l'exactitude des observations de de Saussure et de Leroy. D'après Boussingault ⁴ la variation de la proportion d'acide carbonique avec les saisons serait incertaine sinon insensible.

¹ *Chem. News*, t. XII, pp. 297-316; 1865.

² *Loc. cit.*

³ *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 725.

⁴ *Annales de chimie et de physique*, t. X, p. 456; 1844.

Voici, en effet, le résultat moyen de ses analyses :

Année 1840 : Janvier	3.5	dix-millièmes.
Août	3.8	»
Septembre	4.0	»
Octobre	5.8	»
Novembre	3.7	»
Décembre	5.8	»
Année 1841 : Mars	4.2	»
Mai	4.3	»
Juillet	4.5	»

On voit qu'il n'y a aucune conclusion positive à tirer de ces nombres.

Un travail publié en 1863, par Ch. Mène ¹, sur le même objet ne contribue pas davantage à élucider la question. La proportion d'acide carbonique serait la même en décembre et en janvier; elle augmenterait en février, mars, avril et mai pour diminuer de juin à août et augmenter de septembre à novembre, de manière que l'air du mois d'octobre serait le plus riche en acide carbonique. Ces fluctuations étranges de la proportion d'acide carbonique ne présentent guère le caractère de la vérité.

D'ailleurs les analyses de M. Mène ne peuvent inspirer grande confiance, puisqu'elles accusent des variations d'acide carbonique de 0,7 à 6 volumes sur 10 000 ².

Dans son grand travail sur l'air de Rostock, Schulze ³ montre que la proportion d'acide carbonique ne varierait pas avec les saisons. La compétence de M. Schulze dans la matière pourrait porter à croire que la question doit être définitivement résolue dans le sens négatif. Cependant un travail considérable dû à MM. Hässelbart et Fittbogen ⁴, qui embrasse trois cent quarante-sept analyses de l'air, montre de son côté

¹ *Comptes rendus*, t. LVII, p. 155.

² *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, p. 475.

³ *Naturforscher*, t. IV, p. 559.

⁴ *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, t. VIII, p. 669; 1879.

que l'acide carbonique est en moindre quantité dans l'air en hiver. On en reviendrait par conséquent aux conclusions de de Saussure et de Lewy. Voici d'ailleurs les résultats moyens de MM. Hässelbart et Pittbogen :

Septembre 1874.	3 ^v ,40	Mars 1875	3 ^v ,41
Octobre »	3 ^v ,34	Avril »	3 ^v ,45
Novembre »	3 ^v ,45	Mai »	3 ^v ,30
Décembre »	3 ^v ,25	Juin »	3 ^v ,31
Janvier 1875	3 ^v ,26	Juillet »	3 ^v ,31
Février »	3 ^v ,22	Août »	3 ^v ,40

Les auteurs attribuent à la suspension momentanée des phénomènes de fermentation, pendant les temps froids, la diminution de l'acide carbonique pendant l'hiver.

Il résulte de l'ensemble des travaux mentionnés que l'on est loin d'être d'accord aujourd'hui sur la question posée en tête de ce paragraphe : de nouvelles recherches sont donc nécessaires.

5. La proportion d'acide carbonique est-elle la même le jour et la nuit?

La solution de cette question a préoccupé presque tous les savants qui ont examiné la composition de l'air. On peut le dire, jusqu'aujourd'hui toutes les analyses de l'air s'accordent pour montrer que la proportion d'acide carbonique est plus grande la nuit que le jour. Le premier qui ait appelé l'attention sur ce fait est de Saussure ¹; ensuite Dumas et Boussingault ², P. Truchot ³, Reiset ⁴, G.-F. Armstrong ⁵ ont trouvé

¹ Les résultats de ce savant sont cependant contradictoires : de Saussure avait trouvé plus d'acide carbonique *la nuit*, en 1828, mais en 1850 il en a trouvé plus *le jour*.

² *Annales de chimie et de physique*, t. III, p. 257; 1841.

³ *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 675.

⁴ *Ibidem*, t. XC, p. 1144.

⁵ *Naturforscher*, t. XIII, p. 282.

constamment plus d'acide carbonique la nuit que le jour.

Ces auteurs sont d'accord aussi pour voir la raison de cette variation dans la végétation ; celle-ci consommant l'acide carbonique de l'air, pendant le jour, pour exhaler de l'oxygène.

Dans l'hémisphère sud, les recherches faites par MM. Müntz et Aubin ¹ en Patagonie et au Chili, pendant l'expédition pour l'observation du passage de Vénus sur le Soleil, ont conduit au même résultat. Toutefois, les analyses plus récentes faites par Hyades ² au Cap Horn ont donné un résultat contraire. On a trouvé 2,556 dix-millièmes d'acide carbonique la nuit et 2,563 dix-millièmes le jour. Ce résultat remarquable est attribué par Hyades au peu d'intensité de la végétation au Cap Horn. Cependant, d'après nous, il pourrait être dû à ce que *au Cap Horn* les prises d'air n'ont pas été faites à une distance suffisante de la mer. Les travaux exécutés sur la composition de l'air de la mer paraissent donner de la valeur à cette explication. Leroy ³ avait déjà trouvé, en effet, en 1850, que l'air de la mer renfermait *plus d'acide carbonique le jour que la nuit*. (La différence serait même plus grande par un ciel serein que par un ciel nuageux. L'origine de cette différence résiderait, d'après Leroy, dans l'élévation de la température de l'eau de la mer pendant le jour parce qu'alors *l'oxygène dissous dans l'eau se dégagerait*.)

D'autre part, Torpe ⁴ a examiné l'air de l'Océan pendant un voyage au Brésil et il a trouvé environ autant d'acide carbonique le jour que la nuit (3^r,011 le jour et 2,993 la nuit : moyennes de cinquante et une analyses).

Ces résultats nous paraissent avoir une grande valeur, car ils s'accordent pour montrer que les variations de l'acide carbonique, pendant le jour et pendant la nuit, sont dues, sur les continents, à *la végétation*. Si l'on se transporte en mer, c'est-

¹ *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1793.

² *Ibidem*, t. XCVIII, p. 483.

³ *Ibidem*, t. XXXI, p. 725.

⁴ *Journal of the chem. Society*, (2), t. V, p. 199.

à-dire dans une région où la végétation est nulle, les différences s'effacent.

La question de la variation de la proportion d'acide carbonique pendant le jour et pendant la nuit paraît donc être l'une des mieux élucidées. On verra que nos propres expériences s'accordent très bien avec les résultats généraux obtenus précédemment, puisqu'ils montrent que cette variation tend à s'annuler dans les villes, à l'époque où la végétation est arrêtée dans les campagnes environnantes.

6. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la température ?

Cette question se trouve soulevée pour la première fois dans le travail de de Saussure. Elle avait reçu une solution positive en ce sens que de Saussure avait cru observer une augmentation de la proportion d'acide carbonique lorsque la température s'élevait.

Les observations postérieures n'ont pas confirmé cette manière de voir. Elles tendent toutes à montrer que la proportion d'acide carbonique est *indépendante de la température*. Nous ne les passerons pas en revue, car leur examen nous conduirait trop loin, et nous nous bornerons à dire que les recherches faites par MM. Müntz et Aubin et par M. Hyades sur l'air de l'hémisphère sud de notre globe, paraissent prouver que la température n'a d'effet sensible que sur l'air de la mer en ce sens qu'une température basse favorise la dissolution, ou la fixation, de l'acide carbonique dans l'eau et qu'elle diminue, en conséquence, la proportion de ce gaz dans l'air.

La question reste donc ouverte pour ce qui concerne l'air des continents.

7. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle par les temps de pluie, de neige, de brouillard ?

Cette question a fait l'objet de plus d'un examen. Les premiers observateurs, de Saussure, Dumas, Boussingault, ont trouvé, d'une manière constante, moins d'acide carbonique

dans l'air par les temps de pluie; Schultze a fait une observation semblable pour l'air de Rostock. Mais d'après Mène ¹, il y aurait toujours plus d'acide carbonique dans l'air après un temps de pluie. Nous avons vu, cependant, que l'exactitude du travail de Mène doit être mise en doute; il convient donc de ne pas attacher trop d'importance à cette conclusion.

Les observations faites en dehors de l'Europe montrent aussi une diminution de la proportion d'acide carbonique par les temps de pluie. Ainsi Lewy ² trouva, à Bogota, 3,82 d'acide carbonique par temps humide et 4,57 par temps sec. En outre, T.-E. Torpe ³ a déterminé l'acide carbonique de l'air, dans les tropiques, pendant la saison des pluies (en avril et mai 1866); il a trouvé en moyenne 3^v,28. Cette quantité est plus faible que celle trouvée par Leroy. Torpe attribue la diminution à la pluie ainsi qu'à la végétation. D'après Bunsen ⁴, il y aurait aussi moins d'acide carbonique pendant la période des pluies, dans les tropiques. Enfin, Hässelbart ⁵ a étudié la question d'une manière plus approfondie. D'après lui, les pluies d'orage seraient accompagnées d'une augmentation de l'acide carbonique de l'air, mais les pluies normales permettraient de faire une constatation inverse.

Les observations faites en temps de neige concordent très bien entre elles; elles ont conduit à un résultat curieux: la chute de la neige est accompagnée d'une *augmentation considérable* de la proportion d'acide carbonique.

Schultze avait déjà observé que la neige occasionnait souvent une augmentation subite de l'acide carbonique, et Truchot trouve, pour vingt et une observations faites en temps de neige, un accroissement constant de la quantité d'acide carbonique; elle atteint même 8^v,7 sur 10 000 d'air. Ce savant a

¹ *Comptes rendus*, t. LVII, p. 155.

² *Ibidem*, t. XXXIII, p. 345.

³ *Journal of the chem. Society*, (2), t. V, p. 199.

⁴ *Naturforscher*, t. I, p. 75; 1868.

⁵ *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, t. VIII, p. 669.

trouvé d'ailleurs que la neige fixe une notable proportion d'acide carbonique. De la neige recueillie récemment et traitée par de l'eau de baryte a donné, en moyenne de cinq analyses, 25^{cc},5 d'acide carbonique par kilogramme.

La neige condenserait peut-être, dans sa chute, l'acide carbonique de l'air et, en l'enlevant aux régions élevées de l'atmosphère, elle le concentrerait dans la nappe voisine du sol.

On arrive à une conclusion semblable quant à l'influence du brouillard sur la proportion d'acide carbonique. Schultze, Farsky et Reiset sont d'accord pour reconnaître que l'air est plus riche en acide carbonique par un temps de brouillard que par un temps sec.

Il paraît donc bien démontré que les chutes météoriques ont une influence manifeste sur la proportion d'acide carbonique. On verra que nos expériences viennent à l'appui des observations précédentes, du moins en ce qui concerne les chutes de neige et les temps de brouillard.

9. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la direction du vent et avec son intensité?

La direction du vent et son intensité ne peuvent exercer que des influences locales. Ceci nous paraît évident. On ne peut donc pas tirer, des observations faites à ce sujet, des conclusions d'une portée générale et l'on ne doit pas exiger non plus un accord complet entre les résultats obtenus par les divers observateurs.

Ainsi de Saussure trouva qu'à Genève la proportion d'acide carbonique augmentait pendant les tempêtes : il y a 0,22 dix-millièmes en plus. A Manchester, au contraire, on recueille moins d'acide carbonique, d'après R.-A. Smith ¹, par un vent fort; l'air vicié de la ville par les industries nombreuses se trouvant alors plus rapidement remplacé par l'air normal des campagnes environnantes.

¹ *Journal of the chem. Society*, t. XI, p. 196.

Les indications précédentes sont les seules que nous ayons rencontrées relativement à l'influence de l'intensité du vent. Les études sur l'influence de la *direction* du vent sont un peu plus nombreuses.

M. Schultze ¹ a fait un travail qui a duré depuis le 18 octobre 1868 jusqu'au 31 juillet 1871. Il embrasse un nombre considérable d'observations desquelles il résulte qu'à Rostock la direction du vent a une influence marquée et toujours la même. La proportion d'acide carbonique augmentait dès que le vent amenait l'air du nord-est du continent et elle diminuait par vent du sud-ouest. Schultze conclut de ce fait, et à cause de la situation géographique de Rostock, que la mer est le siège d'une absorption constante d'acide carbonique; celle-ci rétablit l'équilibre rompu par les exhalaisons des volcans et les autres productions terrestres d'acide carbonique.

Il trouva, en fait, que l'eau de la Baltique renfermait de sept à douze fois autant d'acide carbonique que de l'eau distillée exposée aux mêmes influences.

Hasselbart ² a constaté aussi, par trois cent quarante-sept analyses, qu'à Dahme un changement dans la direction d'un vent régnant était souvent accompagné d'une diminution de l'acide carbonique de l'air.

A Tabor, en Bohême, Farsky ³ a reconnu aussi que les vents du nord-ouest et du sud-ouest provoquaient une baisse de l'acide carbonique tandis que les vents froids du nord et du sud-est en augmentaient la proportion.

Enfin, M. Marié-Davy ⁴ compare les résultats des analyses de l'air faites pendant quatre ans par MM. A. Levy et Allaire, à l'Observatoire de Montsouris, pour s'assurer si les variations de l'acide carbonique pouvaient fournir des renseignements sur les mouvements généraux de l'atmosphère ainsi que sur les

¹ *Naturforscher*, t. IV, p. 339.

² *Ibidem*, t. IX, p. 144.

³ *Ibidem*, t. X, p. 66.

⁴ *Comptes rendus*, t. XC, p. 52.

changements du temps. D'après eux les *influences locales* seraient dominées par des influences d'un ordre plus élevé et l'on constaterait, en faisant usage d'un nombre suffisant d'observations, que les vents équatoriaux humides, du sud et du sud-ouest, qui lèchent la surface de la terre, seraient plus riches en acide carbonique que les vents secs du nord et du nord-est qui descendent des régions élevées de l'atmosphère.

M. Reiset ¹ conteste l'exactitude des conclusions de M. Marié-Davy parce que les variations dans les proportions d'acide carbonique trouvées à Montsouris par MM. Levy et Allaire (2,2 à 3,6) sont en complet désaccord avec ses propres expériences. M. Marié-Davy repousse la critique faite des expériences de MM. Levy et Allaire et croit que la théorie de la variation de l'acide carbonique s'appuie sur beaucoup de déterminations bien faites.

Sans vouloir prendre position dans cette discussion nous ferons cependant remarquer que, d'après les recherches récentes, la proportion d'acide carbonique de l'air n'est pas aussi constante que M. Reiset l'a pensé. Nos propres expériences montrent également ce fait.

9. Les sources locales d'acide carbonique augmentent-elles d'une manière sensible la proportion de ce gaz dans l'air?

Les grands mouvements atmosphériques ont pour effet de mélanger, d'une manière continue, les diverses couches de l'atmosphère.

Pour peu que le vent soit fort, l'air d'un lieu donné se trouve emporté à chaque instant et remplacé par un air qui, quelques heures auparavant, pouvait se trouver à plusieurs lieues de distance. On doit donc se demander s'il n'est pas illusoire d'attribuer à des influences locales certaines différences constatées dans la composition de l'air de diverses régions.

Pour répondre à cette question il suffit d'examiner les résultats obtenus par des analyses d'air effectuées dans des lieux

¹ *Loc. cit.*

où des sources évidentes d'acide carbonique sont en activité.

Les observations de l'espèce se rapportent surtout à l'air des villes où il y a une production active d'acide carbonique et à l'air des environs des volcans qui sont aussi le lieu du dégagement d'une grande quantité d'acide carbonique.

M. de Saussure a déjà constaté que l'air de Genève renferme en moyenne 0^r,31 d'acide carbonique de plus que l'air des campagnes environnantes; toutefois, d'après Boussingault ¹, on ne trouverait pas grande différence dans la proportion d'acide carbonique de l'air de la campagne et de l'air de Paris, malgré la production considérable de ce gaz dans cette grande ville. Boussingault a évalué celle-ci à 2 944 631 mètres cubes par 24 heures pour l'année 1844 et cependant des observations comparatives ont montré que l'on obtenait 4^r,13 sur 10 000 d'air à Paris, quand à St-Cloud on trouvait 4^r,14. Ce n'est qu'à Andilly, près de Montmorency, qu'on trouva de 94 à 98 d'acide carbonique quand il y en avait 100 à Paris.

Un résultat plus accusé a été obtenu par R.-A. Smith ² au moyen de l'air de Manchester. Il trouva, en ville, jusque 7^r,9 sur 10 000 quand l'air des environs n'en fournissait que 3^r,0 environ. Smith constata aussi, d'une manière constante, que les grands vents amenaient un abaissement dans la proportion d'acide carbonique de l'air de Manchester.

Le résultat de R.-A. Smith ne s'est pas confirmé. A.-Mc Dougall ³ a trouvé de 2,80 à 3,90 dix-millièmes d'acide carbonique dans l'air de Manchester quand, à 4 milles de là, en pleine campagne, il en constatait de 2,77 à 3,85. Roscoe conclut de ces expériences que l'influence de la combustion et de la respiration, en lieux découverts, est complètement éteinte par les mouvements de l'atmosphère.

D'après M. Reiset, la moyenne de la proportion d'acide carbonique se réglerait, à Paris, à 3,057 pour 10 000 d'air : elle

¹ *Annales de chimie et de physique*, t. X, p. 456; 1844.

² *Quart. Journ. of the chem. Society*, t. XI, p. 169.

³ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, (2), t. I, p. 260.

serait donc un peu plus élevée qu'à la campagne, où elle est 2,962. Il n'est pas superflu de constater que le *maximum* d'acide carbonique, 3,516, a été obtenu à Paris, le 27 janvier 1879, pendant la période de la plus active combustion dans les foyers.

MM. Müntz et Aubin ont aussi constaté une plus grande quantité d'acide carbonique dans l'air de Paris que dans l'air des campagnes. La différence n'est pas grande cependant : elle comporte, en moyenne, 0,35 sur 10 000 d'air. Il est à remarquer que cette différence moyenne se rapproche singulièrement de celle trouvée par de Saussure pour l'air de Genève et l'air de la campagne, c'est-à-dire de 0,31.

Enfin Leroy ¹ trouva que l'air de la Nouvelle-Grenade renfermait souvent beaucoup d'acide carbonique, jusque 4,9 sur 10 000 d'air, par suite des éruptions volcaniques et des grandes combustions.

En résumé la question n'est pas encore résolue définitivement. De nouvelles expériences sont nécessaires et nous espérons que les nôtres contribueront à combler la lacune.

¹ *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 545.

CHAPITRE II.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

1. Proportion moyenne de l'acide carbonique contenu dans l'air de Liège.

Les deux cent soixante-six analyses faites dans le courant d'une année conduisent au résultat moyen suivant :

10 000 parties d'air { en poids renferment 5.1258 d'acide carbonique
 } en volume » 3.3526 »

L'air de Liège accuse par conséquent une plus forte proportion d'acide carbonique non seulement que l'air des champs, d'après M. Reiset, mais encore que l'air de Paris. Celui-ci a conduit, en effet, à une moyenne de 4,83 en poids et 3,168 en volume. La différence

$$5.1258 - 4.83 = 0,2958$$

$$3.3526 - 3.286 = 0,1846$$

dépasse de beaucoup la grandeur des erreurs d'observation qui peuvent entacher un résultat moyen obtenu à l'aide de deux cent soixante-six observations.

Il se peut que la méthode d'analyse que nous avons adoptée ne soit pas tout à fait étrangère à l'augmentation de la proportion d'acide carbonique trouvée, puisque nous avons veillé à ce que la durée du contact de l'air et de l'eau de baryte destinée à retenir l'acide fût aussi longue que possible.

On verra, dans la description du procédé d'analyse, que

nous devons cependant regarder notre résultat comme un *minimum* et non pas comme exprimant vraiment la quantité d'acide carbonique de l'air : celle-ci peut être encore un peu plus forte.

Nous ne croyons pas pourtant devoir opposer notre résultat à celui de M. Reiset et dire que les nombres obtenus par cet habile travailleur sont au-dessous de la réalité au point de fournir une différence de l'ordre de celle que nous constatons. D'après nos propres expériences il ne nous paraît pas vraisemblable de penser que si nous avons suivi, pas à pas, la méthode d'analyse de M. Reiset, nous eussions obtenu exactement le même résultat que lui. Nous sommes bien plus portés à croire qu'effectivement l'air de Liège renferme plus d'acide carbonique que l'air d'autres localités. Notre opinion repose sur les deux motifs suivants : en premier lieu, la ville que nous habitons est le siège d'une production intense d'acide carbonique par suite de l'énorme consommation de combustible faite chaque jour non pas dans les foyers domestiques, mais bien dans les nombreux fourneaux de l'industrie.

Le bassin de Liège est bien connu pour son activité industrielle; des hauts-fourneaux, des aciéries, des fours de fusion, des fours à puddler entourent la ville en grand nombre et consomment, par année, des millions de kilogrammes de charbon. Quelle que soit la rapidité avec laquelle les produits de la combustion se dispersent dans l'air, il n'est cependant pas admissible qu'elle soit *instantanée*, c'est-à-dire sans influence sur la composition de l'air. Si M. Reiset a pu constater un jour que le voisinage d'un troupeau de trois cents moutons a fait monter la proportion d'acide carbonique de l'air des champs de 2,90 environ à 3,18 ¹, il ne paraît pas absurde d'attribuer une influence réelle à la concentration d'immenses fourneaux industriels sur un espace de terrain relativement restreint. On admettra même sans peine, pensons-nous, que l'air de Liège peut être vicié plus par cette circonstance que l'air de la ville

¹ *Loc. cit.*, p. 210.

de Paris. Nous examinerons plus loin l'effet produit *par le vent* dans ces conditions.

En second lieu, la proportion plus grande de l'acide carbonique peut tenir à la nature du sol du pays de Liège. Des travaux assez nombreux, et fort bien faits, ont prouvé en effet que la principale origine de l'acide carbonique de l'air doit être cherchée dans le sol. Pettenkofer ¹ a puisé, en effet, de l'air du sol de Munich au moyen de tuyaux de plomb pénétrant à des profondeurs de 4, 3, $2\frac{1}{3}$ et $1\frac{1}{2}$ mètres. Le sol est formé là-bas de cailloux roulés des Alpes couverts d'un peu d'humus. Or, il a trouvé de 6°,36 à 18°,38 d'acide carbonique pour 1000 d'air, selon la profondeur, c'est-à-dire vingt à soixante fois plus que dans l'atmosphère. La plus grande quantité paraît coïncider avec la plus haute température des couches supérieures. J. v. Foder ² a trouvé de même 107°,5 d'acide carbonique sur 1000 d'air à Klausenbourg, tandis qu'à Dresde et à Munich il y en a environ la moitié moins. Ce travail prouve d'une manière évidente que *l'air du sol n'a pas partout la même composition*. On a constaté un fait analogue dans la ville de Boston. W. Ripley ³ a trouvé, dans l'air d'un sol formé de terres rapportées, de 22°,6 à 212°,1 d'acide carbonique pour 1000 d'air à des profondeurs variant de 0^m,15 à 3 mètres environ. Cet acide carbonique du sol serait engendré, d'après Wolny ⁴, par des organismes inférieurs. Cet observateur a fait à ce sujet d'intéressantes expériences qu'il nous paraît utile d'indiquer ici. Il a comparé l'air de deux masses de terre après avoir rendu inactifs tous les organismes de l'une d'elles à l'aide du chloroforme et il a trouvé que l'air de la terre *chloroformée* ne contenait presque pas d'acide carbonique tandis que l'autre en fournissait de grandes quantités.

Le sol du pays de Liège appartient à la formation houillère,

¹ *Naturforscher*, t. V, p. 179; 1872.

² *Ibidem*, t. VIII, p. 224; 1875.

³ *Jahresbericht der Chemie*, etc., 1875, p. 1104.

⁴ *Ibidem*, 1880, p. 1519.

c'est assez dire qu'il est riche en charbon. Celui-ci s'y trouve à l'état de houille, ou bien il imprègne les schistes houillers, qui donnent, lorsqu'ils se délitent, une terre noire, siège d'une production intense d'acide carbonique. C'est ici le lieu de rappeler un fait étonnant qui s'est produit, il ya environ vingt-cinq ans, au sein de la ville de Liège; il montre jusqu'à quel point les phénomènes de combustion dont le sol de cette ville est le siège peuvent devenir intenses.

Pendant plusieurs années le sol d'une partie du quartier dit « de St-Jacques » s'est échauffé au point que le *beurre fondait dans les caves des habitations*. L'eau des puits était chaude et les plantes de tous les jardins de cette partie de la ville ont péri. Les herbes jaunissaient et séchaient sur place, les arbres perdaient leurs feuilles et mouraient; un sol aride et nu remplaça les pelouses verdoyantes. Lorsqu'on fouillait ce terrain, on trouvait, à une très faible profondeur, une élévation de température qui dépassait celle de la main et qui devenait plus intense encore avec la profondeur. La terre, parfaitement sèche, avait acquis vers la surface une cohérence telle qu'il était difficile de l'entamer avec la bêche : on la comparait à de la terre calcinée. Une commission fut nommée pour étudier avec soin ce phénomène étrange : elle était composée de MM. G. Dewalque, Schmit et du célèbre physiologiste Schwann, tous trois professeurs à l'Université de Liège¹.

Cette commission conclut, à la suite de travaux et d'expériences qui durèrent deux années, que l'échauffement de ce terrain était dû à une combustion lente du *grisou* exhalé par le terrain houiller. Elle signala même une explosion qui s'était produite dans une cave d'une habitation au moment où l'on y pénétra avec une lampe allumée.

Il n'est pas invraisemblable que des phénomènes de ce genre se produisent d'une manière continue dans les couches supérieures de notre bassin houiller, mais, à la vérité, avec une

¹ Le rapport de cette commission a été inséré dans les *Annales du Conseil de salubrité publique de la province de Liège*, t. V, p. 67; 1839.

intensité insuffisante pour s'imposer à une observation immédiate. Il serait intéressant de faire des investigations précises à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, nous pensons que l'on peut considérer l'air du sol de notre terrain comme très riche en acide carbonique. Il reste à savoir si l'échange de l'air du sol et de l'atmosphère est assez intense pour augmenter la proportion de l'acide carbonique de celle-ci. Cette question a été résolue affirmativement par les travaux bien connus de M. Pettenkofer. Il est donc inutile d'insister.

Si nous acceptons comme démontré que l'air du bassin de Liège est plus riche en acide carbonique que l'air d'autres localités, nous trouvons une explication bien simple d'un phénomène climatérique local connu de tous les Liégeois.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'air de Liège est plus chaud que celui des environs immédiats. On constate le fait d'une manière évidente, chaque fois que l'on rentre dans le bassin de Liège après une excursion dans la vallée de la Vesdre ou dans la vallée de l'Ourthe. On est frappé par le contraste des températures sitôt qu'on a quitté l'une de ces vallées pour entrer dans celle de la Meuse. La chose est surtout sensible quand une stagnation de l'air accompagne, en été, des journées sereines.

Les Liégeois disent alors que l'air est « lourd ». En outre les nuits d'été sont beaucoup moins fraîches à Liège que dans les environs. Ce qui prouve d'ailleurs la réalité du fait, c'est que les environs *immédiats* de Liège sont la région du globe la plus élevée, en latitude, où la vigne prospère encore ¹.

Quelle est l'origine de cette différence de température? Nous pensons qu'on aurait tort d'invoquer ici le rétrécissement de la vallée pour l'expliquer, puisque celle-ci est bien plus ouverte que toutes les vallées latérales. Mais les vallées latérales sont creusées dans des terrains plus anciens que le terrain houiller;

¹ Il y a même des années où le vin de la vallée de la Meuse ne le cède pas à certains vins de France.

elles ne sont pas, comme la première, le siège d'une production interne d'acide carbonique.

La raison de l'élévation de la température de l'air à Liège, à la suite de journées *sereines* et *calmes*, doit être cherchée bien certainement dans la proportion plus grande de l'acide carbonique. En effet, Magnus et puis Tyndall ont découvert les premiers; pensons-nous, que le gaz acide carbonique *absorbait la chaleur solaire* et retenait les rayons calorifiques obscurs du soleil comme le fait le verre. D'après le professeur Garibaldi ¹, son pouvoir absorbant serait même quatre-vingt-douze fois aussi grand que celui de l'air sous la pression barométrique normale ². L'acide carbonique de l'air jouerait donc le même rôle que la *vapeur d'eau*, qui retient aussi les rayons calorifiques et contribue puissamment à l'emmagasinement de la chaleur dans un lieu donné.

Comme la vapeur d'eau dissoute dans l'air, l'acide carbonique diminue l'effet du rayonnement.

On sait que *l'air pur* se comporte pratiquement comme le vide relativement à la transmission de la chaleur rayonnante. Après le coucher du soleil, une région dont l'atmosphère serait *pure*, c'est-à-dire composée seulement d'oxygène et d'azote, serait le siège d'un rayonnement nocturne tel qu'il suffirait d'une seule nuit pour détruire la végétation. On sait d'ailleurs que dans le Sahara, où *le sol est de feu et le vent de flamme*, comme le dit Tyndall, le froid de la nuit est souvent intense. Dans cette contrée si chaude on voit souvent de la

¹ *Nuovo Cimento*, (2), t. III; 1871.

² Nous ne pouvons reproduire ici toutes les expériences qui ont été faites à ce sujet, nous sortirions du cadre que nous nous sommes tracé. On trouvera les renseignements désirés dans les travaux suivants :

E. LECHER et PARTNER, *Absorption von Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure der Atmosphäre* (SITZUNGSBERICHTE DER WIENER AKAD., t. LXXXII, (2), pp. 265 et 831); H. HEINE, *Die Absorption der Wärme durch kohlensäure Gemische*. Inaugural-Dissertation. Giessen, 1882; J.-E. KEELER, *Absorption der strahlenden Wärme durch Kohlensäure* (AMERICAN JOURNAL OF SCIENCE, (3), t. XXVIII, p. 190; 1884).

glace se former la nuit. C'est que l'air ne contient presque pas de vapeur d'eau ; dès lors le sol n'est plus protégé contre le refroidissement. Cette action bienfaisante de la vapeur d'eau, qui rend notre globe habitable, l'acide carbonique l'exerce également et, d'après les travaux récents, elle serait même plus forte que les premières mesures, de Magnus et de Tyndall, ne l'avaient montré.

Pour expliquer plus clairement l'effet produit par l'acide carbonique dans l'air, nous pouvons l'assimiler à celui d'une lame de verre d'épaisseur équivalente. On sait qu'une vitre jouit de la propriété de laisser passer facilement la lumière du soleil, mais qu'elle s'oppose à la transmission des rayons calorifiques obscurs. C'est pour cela que l'emploi de cette matière protège nos habitations contre le froid. L'atmosphère chargée de vapeur d'eau et d'acide carbonique garantit notre sol du refroidissement comme le fait le vitrage d'une serre.

A la vérité, on peut se demander si la présence de quelques cent-millièmes d'acide carbonique en plus dans l'air d'une localité peut avoir un effet sensible.

Il ne faut pas perdre de vue que nous ne pouvons pas juger de la valeur d'un nombre en nous plaçant à un point de vue absolu. Mais si nous admettons avec Cooke ¹ que le volume de toute l'atmosphère est 4 079 611 522 000 000 000 de mètres cubes sous la pression normale et à la température de 0°, il est facile de calculer que si l'air renferme environ 3 dix-millièmes d'acide carbonique, il contiendra en tout :

(A) 1 225 885 456 600 000 mètres cubes d'acide carbonique ;

et s'il en renferme 3.35 dix-millièmes (nombre de l'air de Liège), il en contiendra :

(B) 1 566 669 859 870 000 mètres cubes.

La différence de ces nombres est l'énorme quantité

(C) 142 986 403 270 000 mètres cubes.

¹ *Philosophical Magazine*, t. XIV, p. 387.

Nous pouvons nous servir de ces nombres pour calculer l'épaisseur de la couche d'acide carbonique qui couvre une surface de 1 mètre carré du sol dans l'hypothèse où ce gaz serait isolé des autres éléments de l'air.

Puisqu'un méridien mesure 40 000 000 de mètres, la surface de la terre peut être évaluée approximativement à

(D) 50 965 456 000 000 mètres carrés.

On en conclut que l'épaisseur de la couche d'acide carbonique serait, sous la pression normale et à 0° :

$$\frac{(A)}{(D)} = 24^m,01,$$

ou

$$\frac{(B)}{(D)} = 26^m,81,$$

selon que l'air renfermerait 3.00 ou 3.35 dix-millièmes d'acide carbonique; la différence $26.81 - 24.01 = 2.8$ exprime de combien la couche d'acide carbonique de la région de Liège dépasse la couche moyenne des autres localités. Or, M. Baret¹ trouva que la petite quantité d'acide carbonique contenue dans l'air normal, sous une épaisseur de 3 mètres seulement, exerçait une action marquée sur la chaleur d'une flamme d'oxyde de carbone. Il est donc vraisemblable d'attribuer une influence réelle à la différence de 2^m,8 trouvée plus haut.

Il est bien entendu que ce nombre de 2^m,8 n'a une valeur indicative que pour le cas où la dose d'acide carbonique ne diminuerait pas avec la hauteur. En réalité, il en est autrement. Mais on observera que si la composition de l'air ne reste même sensiblement constante que jusque 100 mètres de hauteur, la couche d'acide carbonique sera, dans ces 100 mètres, ou bien 0^m,300, ou bien 0^m,335, selon que l'air renfermera 3.00 ou 3.35 dix-millièmes de gaz. En un mot, on arrivera encore à

¹ *Philosophical Magazine*, (4), t. XXVIII, pp. 108-121.

une couche plus de deux fois aussi épaisse que celle utilisée par M. Barrett, dans ses expériences.

Le fait que nous venons de signaler pour la région de Liège nous paraît avoir une importance très grande pour la *climatologie*. Il conviendra donc de le soumettre encore à des vérifications suffisantes avant de l'admettre définitivement.

Nous nous proposons d'entreprendre des mesures de la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air des vallées de l'Ourthe et de la Vesdre afin de réunir les éléments nécessaires à un contrôle du travail présent.

Il serait à désirer d'autre part que des chimistes, familiarisés avec le dosage de l'acide carbonique dans l'air, voulussent bien entreprendre un travail semblable dans des localités reconnues pour être le siège d'un rayonnement nocturne de faible intensité. Nous savons que la solution complète du problème posé aujourd'hui rencontrera des difficultés d'autant plus grandes que l'on s'attachera davantage à dégager les expériences de toutes les causes perturbatrices, mais cette raison ne doit pas retenir les travailleurs en état de contribuer à élucider la question.

Il est bien entendu, d'autre part, que l'explication que nous proposons de l'élévation de la température de Liège n'est pas exclusive de toute autre : la combustion même du grisou, dans le sol, doit agir, par exemple, pour produire un effet semblable.

Avant de passer au paragraphe suivant, il nous sera permis d'émettre encore une hypothèse qui nous est suggérée par les faits précédents. Elle a pour objet de donner une interprétation de l'abaissement de la température observée, presque chaque année, pendant le mois de mai.

Le retour offensif de l'hiver, pendant la première moitié du mois de mai, est un phénomène météorologique d'une grande constance. Il paraît naturel d'en chercher la cause parmi les phénomènes qui se produisent chaque année au printemps. Or, la végétation intense, pour ne pas dire excessive, du mois d'avril, qui a pour résultat l'épanouissement d'une quantité de feuilles incalculable, doit provoquer un abaissement momentané de la dose de l'acide carbonique de l'air. Ceci paraît d'autant plus vraisemblable que l'on constate déjà des varia-

tions dans la proportion de ce gaz, le jour et la nuit, par suite du changement d'activité de la vie végétale pendant ces deux parties de la journée. Mais si la proportion d'acide carbonique diminue dans l'air, l'intensité du rayonnement nocturne devra augmenter. De fait on constate que les gelées du mois de mai sont bien plutôt dues au rayonnement qu'à un abaissement général de la température.

Nous n'avons pas constaté, à Liège, à la vérité, moins d'acide carbonique dans l'air pendant la période de froid du mois de mai, mais on ne perdra pas de vue que notre lieu d'observation ne se prêtait guère à une constatation précise du fait. Il serait à désirer que des recherches fussent faites en des régions convenables, c'est-à-dire situées assez à l'intérieur des terres pour que l'influence de l'air de la mer, ou de toute autre étendue inculte, ne soit pas sensible ; alors seulement il sera possible de connaître si notre hypothèse est fondée ou non.

2. Variations de la proportion d'acide carbonique de l'air de Liège.

Si l'on compare, entre eux, les résultats absolus fournis par les deux cent soixante-six analyses que nous avons faites, on voit que ceux-ci ne restent qu'exceptionnellement les mêmes deux jours de suite. La proportion d'acide carbonique est soumise à des fluctuations qui, pour n'être pas très considérables, à la vérité, n'en sont pas moins réelles : en effet, les erreurs d'observation se trouvent représentées par $\pm 0,07$, ainsi qu'on le verra plus loin, tandis que les variations dont il s'agit ici sont en *moyenne* $\pm 0,70$. Ces variations sont plus fortes que celles trouvées par Reiset pour l'air de la rue de Vigny, près du parc Monceau, à Paris. Mais il résulte des travaux de Reiset, de Müntz et Aubin que les variations de l'acide carbonique sont bien plus grandes à Paris qu'à la campagne : dans un *foyer de production* d'acide carbonique on observe bien plus souvent des maxima s'écartant beaucoup de la valeur normale. Cette observation se vérifie, comme on le voit, d'une manière plus marquée encore pour l'air de Liège, où la production d'acide carbonique est plus intense qu'à Paris. En outre, il est très

possible que la méthode d'analyse adoptée par nous ait permis de constater des variations plus grandes d'acide carbonique parce que nous ne faisons pas passer l'air par de l'acide sulfurique avant de doser l'acide carbonique. On verra, dans la description du procédé de dosage suivi, que l'acide sulfurique employé pour dessécher l'air fonctionne comme un régulateur de la quantité d'acide carbonique.

Les variations de la proportion d'acide carbonique étant réelles, et même plus grandes à Liège qu'ailleurs, on doit se demander si elles sont en relation avec les facteurs météorologiques.

Deux faits seulement sont bien évidents, savoir que : 1° la chute de la neige a presque toujours été accompagnée d'une augmentation notable de la proportion d'acide carbonique. Ainsi, le résultat *moyen* pour les huit jours de neige que nous avons eus pendant la durée de nos recherches est de

3.762 dix-millièmes en poids,

ou

3.761 dix-millièmes en volume,

avec un minimum absolu de 4.76 en poids et un maximum absolu de 8.05!

La neige entraînerait-elle, d'après cela, l'acide carbonique des couches supérieures de l'atmosphère pour le concentrer sur le sol? Nous ne voudrions nous prononcer en l'absence d'expériences concluantes; mais il nous paraît plus vraisemblable que la neige s'oppose, quand elle remplit l'air de ses légions de flocons, à une diffusion ou à un mélange rapide des gaz émanés du sol; ceux-ci stationneraient en quelque sorte à la surface du sol. Nous pensons de la sorte parce que les chutes de neige n'ont pas toujours été accompagnées d'une augmentation d'acide carbonique; en d'autres termes, le phénomène n'est pas aussi simple qu'il devrait l'être s'il s'agissait d'un entraînement réel de l'acide carbonique de l'air par la neige. Nous devons d'ailleurs signaler encore un fait instructif. D'après deux observations, la chute de la neige ne détermine pas une augmentation aussi forte de la proportion d'acide carbonique de l'air

quand le sol est déjà couvert de neige. S'il était permis de tirer une conclusion de ces deux seules observations, nous dirions qu'à Liège le sol doit être le vrai foyer d'acide carbonique.

Nos observations sont d'ailleurs d'accord avec celles de Schultze, en Allemagne, et de Truchot, en France. Ces savants ont constaté aussi une notable augmentation de l'acide carbonique de l'air par les temps de neige. Nous avons eu l'occasion de mentionner le fait dans la partie historique de ce travail, mais nous rappellerons cependant encore que Truchot a trouvé, comme nous, le maximum d'acide carbonique, par un temps de neige, à 8 dix-millièmes;

2° Les temps de brouillard, ou de brume, sont aussi accompagnés d'une proportion plus forte d'acide carbonique. Nous avons eu l'occasion de faire vingt-quatre analyses de l'air dans ces conditions; elles ont conduit au résultat moyen de

5.471 dix-millièmes en poids,

ou

5.571 dix-millièmes en volume,

soit un excès de 0.345 en poids sur la valeur moyenne générale.

Ici aussi nous sommes d'accord avec les observateurs précédents (voir la partie historique) et l'on peut considérer les deux faits mentionnés comme acquis, pensons-nous, à la science.

Remarquons encore, à l'appui de ce que nous avons dit tantôt, que les temps de brume, ou de brouillard, coïncident généralement avec une stagnation de l'air. Les émanations du sol ne sont pas emportées par les vents, elles stationnent à la surface de la terre et l'air doit nécessairement s'enrichir en acide carbonique si, à la vérité, le sol émet ce gaz.

En dehors des deux faits précédents, nous le répétons, rien ne nous frappe plus d'une manière évidente. Il ne faudrait cependant pas conclure immédiatement à l'absence de toute relation des variations de la proportion d'acide carbonique avec les facteurs météorologiques. L'absence apparente de relation montre que le problème est compliqué, et pour vider la question il importe de classer les résultats obtenus, systématiquement, avec les facteurs météorologiques et de s'assurer si les moyennes

que l'on pourra calculer alors ne permettront pas de découvrir les relations cachées.

Nous avons fait ce classement et nous allons en faire connaître les résultats en adoptant l'ordre suivi dans la partie historique de ce travail, pour faciliter les comparaisons.

La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec les saisons ?

	FÉVR.	MARS.	AVRIL.	MAI.	JUIN.	JUILL.
Acide carbonique en poids.	5,305	5,492	5,090	5,276	5,059	5,242
Acide carbon. en volume. .	3,465	3,310	3,331	3,456	3,288	3,432
	AOÛT.	SEPT.	OCTOB.	NOV.	DÉG.	JANV.
Acide carbonique en poids.	4,638	4,747	4,982	5,344	5,708	5,444
Acide carbon. en volume. .	3,047	3,100	3,261	3,506	3,742	3,559

La seule conclusion à tirer de ces nombres, c'est que la proportion d'acide carbonique varie seulement des mois d'hiver aux mois d'été. Elle est plus forte en hiver. Nos résultats sont donc d'accord avec ceux de Reiset et opposés à ceux de de Saussure, de Leroy, de Hässelbart et Fittbogen. Nous avons la satisfaction de faire observer que notre conclusion coïncide avec celle de l'un des hommes les plus compétents dans la matière. Serait-ce trop dire que la vérité se trouve probablement de notre côté et que les recherches de Reiset, conjointement avec les nôtres, apportent la solution de la question posée ?

La proportion d'acide carbonique est-elle la même le jour et la nuit ?

Pour répondre à cette question, nous avons fait une série d'analyses la nuit, pendant le mois de février 1884. Le résultat moyen a été de 5,119 en poids et 3,350 en volume. Le résultat moyen général étant 5,125 en poids et 3,352 en volume,

nous sommes obligés de conclure que l'on n'observe pas de variation, la nuit et le jour, dans l'air de la région de Liège.

Ce résultat ne s'accorde pas avec la plupart de ceux obtenus d'ailleurs.

Nous ne pensons cependant pas qu'il porte atteinte à l'exactitude de ses devanciers, mais bien qu'il s'applique seulement aux conditions locales de notre ville.

P. Truchot¹ a constaté déjà que les variations de jour et de nuit de l'acide carbonique sont plus fortes *en terrain cultivé* qu'*en terrain inculte*. Ainsi il a trouvé, à Clermont-Ferrand, en pleine végétation :

5.14 le jour

et

5.78 la nuit,

tandis que sur un sol sans végétation, il y avait :

5.54 le jour

et

5.49 la nuit.

Il paraît résulter de là que c'est bien le sol qui fournit la plus grande partie de l'acide carbonique de l'air et que la végétation la consomme. Comme la végétation est nulle à l'endroit où nous avons opéré, il n'y a rien d'étrange que le jour nous ayons trouvé autant d'acide carbonique dans l'air que la nuit.

La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la température ?

	TEMPÉRATURES.						
	-5 à 0	0 à 5	5 à 10	10 à 15	15 à 20	20 à 25	25 à 30
CO ² en poids . .	5.248	5.398	5.272	4.966	4.972	5.301	4.86
CO ² en volume . .	3.425	3.523	3.441	3.241	3.245	3.460	3.172

¹ *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 675.

On le voit, le résultat est incertain. Si, à la vérité, on trouve par trois fois moins d'acide carbonique quand la température est plus élevée, il ne faut pas méconnaître que de 20° à 25° on en trouve cependant davantage. En outre, les températures élevées sont celles des mois d'été où nous avons constaté moins d'acide carbonique. La question reste donc indéterminée.

La proportion d'acide carbonique varie-t-elle par un temps de pluie ?

Le tableau suivant prouve que la proportion d'acide carbonique ne paraît subir aucune modification par la chute de la pluie.

	CIEL serein.	CIEL à moitié couvert.	CIEL couvert.	PLUIE.
Acide carbonique en poids . . .	5.144	5.066	5.123	5.151
Id. id. en volume . . .	3.357	3.306	3.343	3.362

Nos recherches ne concordent donc pas, en ce point, avec la plupart des résultats antérieurs. On avait généralement trouvé une diminution d'acide carbonique par un temps de pluie. Cependant, d'après Reiset, Müntz et Aubin, on observerait aussi le phénomène inverse.

D'après Hässelbart, les pluies d'orage seraient accompagnées d'une augmentation d'acide carbonique. Pendant la durée de nos expériences nous avons eu à enregistrer sept journées d'orage.

Les analyses faites alors conduisent au résultat moyen de

5.296 d'acide carbonique en poids

et

3.457 d'acide carbonique en volume.

L'observation de Hässelbart paraît donc confirmée si l'on peut tirer une conclusion de données aussi peu nombreuses.

La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la direction du vent et avec son intensité ?

Les deux tableaux suivants résument les observations que nous avons faites à ce sujet.

DIRECTION DU VENT.	ACIDE CARBONIQUE	ACIDE CARBONIQUE
	en poids.	en volume.
S.	5.188	3.395
S.-S.-O.	5.401	3.525
S.-O.	5.136	3.361
O.-O.-S.	5.098	3.336
O.	5.198	3.396
O.-O.-N.	5.047	3.290
N.-O.	5.316	3.479
N.-N.-O.	4.640	3.030
N.	5.402	3.526
N.-N.-E.	5.152	3.338
N.-E.	5.158	3.371
N.-E.-E.	5.000	3.275
E.	5.094	3.333
E.-E.-S.	5.140	3.353
S.-E.	4.931	3.229
S.-S.-E.	5.112	3.365
INTENSITÉ DU VENT.		
0	5.293	3.455
0 - 1	5.266	3.437
1 - 2	5.390	3.518
2 - 3	5.281	3.447
3 - 4	5.127	3.346

Constatons d'abord, comme résultat remarquable, que le minimum d'acide carbonique a été observé par le vent nord-nord-ouest. Le nombre 3.030 peut être considéré comme se confondant avec les nombres 2.84 et 2.98 trouvés par Müntz et Aubin, pour l'air de la plaine de Vincennes et pour l'air de la cour de la ferme de l'Institut agronomique du plateau de Gravelle. Or, le vent du nord-nord-ouest descend sur la ville de Liège après avoir parcouru les plateaux élevés de Herve, célèbres par leurs plantureux pâturages. Il chasse donc devant lui l'air de la ville et le remplace par l'air normal des campagnes. Dès lors les résultats des analyses de l'air de Liège concordent avec ceux des autres régions.

Cette observation vient confirmer ce que nous avons dit plus haut : la proportion plus grande d'acide carbonique contenu dans l'air de Liège a une origine toute locale; en outre il paraît démontré, une fois de plus, que l'air normal contient bien 2.84 ou 3.00 dix-millièmes d'acide carbonique.

Un autre minimum, à la vérité moins profond que le précédent, a été observé par le vent sud-est; il est traduit par 3.229. Or, le vent sud-est descend des plateaux élevés des environs de Spa et de Stavelot, désignés sous le nom de Hautes-Fagnes et connus depuis longtemps pour la pureté de leur air. Avant d'arriver à Liège l'air de ces régions traverse, à la vérité, le centre industriel de Grivegnée; c'est peut-être là le motif pour lequel il ne fournit pas un minimum aussi profond que l'air des plateaux de Herve.

Nous avons à relever, d'autre part, trois maxima. Les deux premiers (3.526 et 3.479) sont apportés par les vents nord et nord-ouest; ces vents chassaient les émanations de la ville vers le laboratoire où nous faisons nos essais. Le troisième, de même valeur que le premier (3.525), s'est produit par le vent sud-sud-ouest, qui est celui du grand bassin industriel de Seraing.

On constate aussi que l'intensité du vent n'est pas tout à fait sans influence sur la proportion d'acide carbonique de l'air : la proportion d'acide ne s'abaisse que si le vent souffle en

tempête. On ne sera pas étonné de voir l'effet de l'intensité du vent être peu sensible, si l'on fait attention à cette circonstance que les grands vents nous viennent toujours du sud-sud-ouest, c'est-à-dire de la direction même qui fournit un maximum. Les effets doivent donc s'annuler et c'est bien là ce que l'on constate.

Il résulte de cette courte discussion que la direction et l'intensité du vent n'apportent des changements dans la composition de l'air que parce qu'ils éteignent, en quelque sorte, les perturbations dues aux influences locales.

Ce résultat était évident à la suite des travaux de Schultze, de Reiset et de Müntz et Aubin, mais il n'était peut-être pas inutile de le constater par des expériences directes, exécutées dans une région réunissant les conditions nécessaires pour un travail de cette espèce.

La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la pression barométrique?

	HAUTEURS BAROMÉTRIQUES.								
	0,730	0,735	0,740	0,745	0,750	0,755	0,760	0,765	0,770
CO ² en poids . . .	5.326	4.775	5.350	4.899	5.102	5.142	5.302	5.574	5.855
CO ² en volume . . .	3.476	3.116	3.492	3.198	3.330	3.356	3.460	3.638	3.821

Nous trouvons ici encore une confirmation évidente de ce que nous avons observé précédemment. La plus grande proportion d'acide carbonique coïncide avec les fortes pressions barométriques. Or, chez nous, ces fortes pressions sont généralement accompagnées d'une stagnation de l'air, les tempêtes coïncidant toujours avec les dépressions barométriques. Il est donc tout naturel de voir la quantité d'acide carbonique s'élever, le produit des sources locales n'étant pas enlevé par le vent.

A la vérité, on constate aussi que sous la pression 0,730 on a trouvé une élévation du niveau de l'acide carbonique, mais cette dépression s'est produite par un vent sud-sud-ouest qui amenait l'acide carbonique des foyers industriels de Seraing.

Nous tenons à le dire, malgré l'harmonie des observations précédentes, nous ne leur attribuons pas une portée générale et nous persistons à croire qu'en rase campagne, c'est-à-dire en dehors de toute influence locale, il n'est pas certain que l'on arrive à saisir une relation entre la proportion d'acide carbonique de l'air et la pression barométrique.

CHAPITRE III.

MÉTHODE SUIVIE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DE L'AIR.

L'acide carbonique de l'air a toujours été dosé, par les divers chimistes qui se sont occupés de ce problème, en le fixant à l'aide d'une base forte telle que la potasse, la chaux ou la baryte et en estimant, par pesée ou autrement, la quantité de carbonate formé. On a bien indiqué un moyen physique de connaître la proportion d'acide carbonique de l'air, mais il n'a pas été appliqué jusqu'ici sur une échelle suffisante pour que l'on soit bien renseigné sur sa valeur. Ce moyen est dû à H. Heine ¹; il consiste, en résumé, à conclure à la quantité d'acide carbonique, par la diminution du pouvoir absorbant de l'air, préalablement desséché, pour la chaleur; on sait, en effet, que le gaz acide carbonique est athermane pour les rayons obscurs du spectre, tandis que l'air sec et pur n'absorbe pas la chaleur.

Nous ne ferons pas l'histoire des perfectionnements qui ont été successivement apportés à l'application du procédé chimique de dosage de l'acide carbonique, ce serait sans utilité directe pour la question que nous traitons.

Nous nous bornerons à dire que nous avons reconnu, comme Reiset, Müntz et Aubin l'avaient déjà fait avant nous, que l'emploi de la potasse, pour fixer l'acide carbonique de l'air, expose à des erreurs : en effet, si cette base renferme des matières organiques, ce qui est généralement le cas, elle retient, outre l'acide carbonique de l'air, une certaine quantité d'oxygène; l'augmentation de poids des appareils d'absorption n'est donc pas seulement le fait de l'acide carbonique.

¹ *Annales de G. Wiedemann*, t. XVI, p. 441; 1882.

Pour éviter l'erreur résultant de ce chef, il faut remettre l'acide carbonique en liberté, comme l'ont fait MM. Müntz et Aubin, et le doser en nature volumétriquement.

Toutefois, si cette pratique permet de se mettre à l'abri des erreurs provenant de l'oxygène de l'air, elle ne donne pourtant pas tous les apaisements désirables quant à l'exactitude du dosage de l'acide carbonique.

Il est indispensable, en effet, de dessécher l'air avant son passage sur la ponce potassée qui retiendrait la vapeur d'eau ; or, on le verra plus loin, nous ne sommes pas certains que les moyens ordinaires employés pour cela (tubes à chlorure de calcium ou acide sulfurique) soient sans influence sur la quantité d'acide carbonique constatée dans l'air ; en outre, d'autres expérimentateurs ont déjà élevé des doutes sur la question de savoir si la potasse enlevait les dernières traces d'acide carbonique à un grand volume d'air. C.-W. Elliot et F.-H. Stooler¹, en effet, firent brûler de l'hydrogène provenant de l'action du zinc sur l'acide sulfurique dilué, dans un courant d'air, pour s'assurer si l'odeur de l'hydrogène était due à des substances carbonées. L'air employé passait, avant d'arriver à l'appareil à combustion, par deux cylindres renfermant de la ponce potassée, puis encore par trois appareils à potasse. Les 156 litres employés dans chaque expérience laissaient d'abord l'eau de chaux limpide, mais il se formait toujours, après 22 heures, un dépôt de carbonate de calcium cristallin, que l'air ait servi à la combustion de l'hydrogène ou non.

Pour ces motifs et pour d'autres encore qu'il est moins utile de mentionner, nous avons eu recours, comme M. Pettenkofer l'avait déjà conseillé et comme M. Reiset l'a pratiqué pendant si longtemps, à l'eau de baryte pour retenir l'acide carbonique.

La méthode que nous avons suivie est une modification de celle de M. Reiset. Nous avons cru devoir nous écarter de la méthode adoptée par ce savant pour divers motifs que nous allons exposer. Nous croyons utile, cependant, de rappeler, en aussi peu de mots que possible, comment M. Reiset a

¹ *Chem. News*, t. III, p. 178.

opéré; il sera plus commode alors de faire connaître, avec les justifications nécessaires, les changements que nous avons cru devoir apporter à sa manière d'agir.

M. Reiset ⁴ desséchait l'air dont il voulait connaître la proportion d'acide carbonique, dans un tube en U contenant des fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Ceci lui permettait en outre de déterminer, par pesée, la quantité de vapeur d'eau de l'air.

Ensuite, l'air sec était dirigé dans trois barboteurs à trois boules chacun, contenant 100 centimètres cubes d'eau de baryte préalablement saturée de carbonate et dont le titre avait été déterminé d'avance. Le carbonate de baryum, formé par le passage de l'air et précipité à l'état insoluble, représente l'acide carbonique contenu dans le volume d'air employé. La capacité de saturation de l'eau de baryte est déterminée, avant et après chaque expérience, à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique.

Un calcul fait connaître ensuite la quantité d'acide carbonique équivalente à l'acide sulfurique employé.

L'acide carbonique n'intervenant, dans la composition de l'air, que pour quelques dix-millièmes, il a paru nécessaire à M. Reiset de faire passer, par l'eau de baryte, un volume considérable d'air, environ 600 litres pour chaque expérience, afin d'atteindre un degré suffisant de précision. C'est à l'aide d'un aspirateur monté en forme de grand flacon de Mariotte que l'on obtenait la circulation de l'air.

Telle est, en peu de mots, la méthode adoptée par M. Reiset. Nous allons faire connaître maintenant, avec leur raison d'être, les modifications que nous avons cru devoir apporter à ces manipulations.

Pour plus de clarté nous décrirons d'abord le procédé que nous avons suivi, comme s'il s'agissait d'un procédé entièrement nouveau; ensuite nous passerons à l'exposé des motifs qui nous ont obligés à faire choix de nos changements.

⁴ *Loc. cit.*, p. 147.

Description de l'appareil employé.

La planche annexée à ce travail donne une idée générale de l'installation. L'air était pris à 70 mètres de la Meuse, c'est-à-dire dans le grand canal de ventilation de la ville de Liège, et à 5 mètres environ du sol. Il était conduit ensuite, *par des tubes en verre* T, T', dans un premier barboteur formé d'un tube en verre B, B' de 1^m,10 de long et de 0^m,014 de diamètre intérieur et maintenu sous une faible inclinaison par les supports S et S'. Ce tube recevait 125 centimètres cubes d'eau de baryte dont le titre avait été déterminé ainsi qu'il sera dit plus loin. Chaque bulle d'air arrivant par le tube *t* s'achemine, avec une vitesse que l'on peut régler à volonté, vers l'extrémité B' du barboteur; elle se dépouille *presque* complètement de l'acide carbonique qu'elle renferme, si son séjour dans le tube a une durée de 12 à 15 secondes. C'est là ce que l'expérience nous a montré; il faut donc régler l'inclinaison du tube de manière à atteindre ce résultat.

On le voit, ce barboteur est tout différent de celui employé par Reiset; c'est celui imaginé en premier lieu par Pettenkofer ¹, si nous ne faisons erreur, mais dont nous avons rendu le maniement un peu plus commode par l'adjonction du robinet R. Nous en montrerons plus loin l'usage.

Enfin ce barboteur porte, en E, une échelle graduée indiquant en centimètres cubes la capacité du tube; elle est destinée à apprécier la valeur de l'évaporation subie par la solution de baryte pendant le passage de l'air.

Après avoir circulé par ce premier barboteur, l'air en traverse un second *bb'*, identique au premier, et destiné à s'assurer si le précédent a retenu complètement l'acide carbonique de l'air. Nous devons dire dès maintenant qu'après un passage d'environ 1 000 litres d'air par le premier tube, on ne voit aucun trouble se produire dans l'eau de baryte du second tube. Il ne faudrait cependant pas en conclure que *tout l'acide carbonique* a été retenu dans le premier barboteur: en effet, en laissant le tube

¹ FRÉSENIUS, *Manuel de chimie analytique*, p. 624.

témoin en service, pendant toute une année, c'est-à-dire pour un passage de plus de 30 000 litres d'air par le tube BB', on obtient un dépôt évident de carbonate de baryum dans le tube bb'. On devra donc regarder les nombres auxquels nous sommes arrivés dans nos recherches comme exprimant seulement un minimum d'acide carbonique de l'air. A la vérité, ce minimum se rapproche assez de la vérité pour qu'il soit inutile de tenir compte de la différence, d'autant plus qu'une correction de cet ordre ne s'accorde pas avec d'autres erreurs plus grandes, et inévitables celles-là, que comporte la méthode. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

Au sortir du tube témoin bb' l'air entre dans l'aspirateur.

Celui-ci, d'une capacité de 114,620, est un cylindre en zinc C terminé par deux cônes, ainsi que le montre la figure. Il a 1^m,220 de hauteur sur 0^m,40 de diamètre et repose sur un bâti de bois. L'écoulement de l'eau qu'il contient a lieu par le tube F; on le règle à l'aide du robinet D. Pour assurer la continuité de la colonne d'eau dans le tube F on fait plonger son extrémité libre dans un vase V muni d'un *trop-plein* R destiné à maintenir le niveau de l'eau à une hauteur constante. A la fin de chaque opération, on lit la dépression, régnant dans l'aspirateur, sur le tube F. Comme contrôle pendant les opérations, on a d'ailleurs placé un manomètre à eau M, en dehors de l'aspirateur, sur le tube amenant l'air après le barboteur bb'.

L'aspirateur est muni d'un tube extérieur II, en verre, servant de niveau d'eau.

Pour rendre l'écoulement de l'eau constant, l'aspirateur est muni d'un tube de Mariotte NN plongeant presque au fond et donnant accès à l'air.

Enfin, un thermomètre donne la température de l'air contenu dans l'aspirateur à la fin de chaque opération.

Le jaugeage de l'aspirateur a été fait en *pesant* l'eau qu'il peut contenir, par fractions de 6 kilogrammes environ. On a trouvé de la sorte, dans deux opérations, le poids de 115^{gr},540 pour la température de 17°, ce qui donne, en volume, pour la même température, la capacité de 114,640 en tenant compte de la densité de l'eau.

**Préparation de l'eau de baryte et de l'acide chlorhydrique
destinés à l'essai alcalimétrique.**

L'eau de baryte a été employée aussi concentrée que possible afin qu'elle retienne plus rapidement l'acide carbonique; cependant, comme le fait observer fort judicieusement M. Reiset, il faut se mettre en garde contre les inconvénients de la cristallisation dans les barboteurs. Si, en effet, l'eau de baryte est saturée, un abaissement suffisant de la température provoque la formation de petits cristaux de baryte qui adhèrent au tube barboteur plus ou moins mélangés de carbonate; ceux-ci peuvent donner lieu à une erreur grave.

Nous avons évité cet inconvénient en prélevant le matin, à l'heure du minimum de température du laboratoire, soit vers 8 heures, l'eau de baryte dans le ballon où se trouvait sa solution saturée refroidie. La température de la journée allant ensuite s'élever, une cristallisation n'était plus à craindre; en outre, le passage de l'acide carbonique abaisse le titre de la baryte beaucoup plus rapidement que l'évaporation due à la circulation de l'air ne l'augmente: cette circonstance contribue, d'une manière puissante, à empêcher la cristallisation même si, comme nous l'avons constaté, la température s'abaissait, par accident, pendant la journée suivante, au-dessous de celle qui régnait à l'heure où l'on a fait la prise de la substance.

On versait, pour chaque expérience, 125 centimètres cubes d'eau de baryte dans le tube barboteur; ils contenaient, selon la température du jour, de 2^{gr},086 à 2^{gr},780 de baryte (BaO) correspondant à 0^{gr},60 ou 0^{gr},80 d'acide carbonique (CO²). La quantité en poids d'acide à fixer, dans les 114^l,620 d'air soumis à l'expérience, étant presque toujours environ 0^{gr},060, on pouvait être assuré que la baryte se trouvait constamment en grand excès relativement à CO².

L'eau de baryte doit être saturée de carbonate avant son emploi: ce résultat s'obtient inévitablement si l'on a soin de

dissoudre à chaud les cristaux d'hydrate du commerce, qui sont toujours carbonatés, et de laisser refroidir la solution au contact de ce carbonate, sans la filtrer.

Pour déterminer le titre de la baryte nous avons fait usage d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Elle renfermait 0^{gr},0173624 d'acide (HCl) par centimètre cube. Son titre avait été déterminé contradictoirement par la saturation de poids connus de carbonate de sodium sec et pur, et par l'analyse de prises d'essais d'un volume donné, par l'azotate d'argent. La moyenne des résultats fournis par l'alcalimétrie était 0,01735423 et la moyenne des résultats contradictoires obtenus par l'azotate d'argent 0,01737057. Ces nombres concordent, comme on le voit, à 0^{gr},00001634 près.

Ajoutons encore que le titre de l'acide chlorhydrique était tel qu'un centimètre cube de ce liquide correspondait à 0^{gr},01046 d'acide carbonique CO₂. Pour le calcul on peut prendre, sans inconvénient, 0^{gr},0100, ce qui simplifie considérablement les opérations.

Reiset avait employé l'acide sulfurique pour titrer la baryte, mais cet acide a l'inconvénient de former du sulfate de baryum insoluble qui trouble le liquide et peut gêner dans l'estimation du *virage* dans l'essai alcalimétrique.

On s'assurait, de temps en temps, de la constance du titre de l'acide chlorhydrique par des essais spéciaux. Nous n'avons observé aucune perturbation pendant toute une année.

Essai alcalimétrique.

Voici comment nous avons déterminé le titre alcalimétrique avant et après chaque expérience.

On prélevait, à l'aide d'une pipette lavée et rincée au préalable à l'aide d'eau de baryte, comme il sera dit plus loin à propos des tubes barboteurs, 50 centimètres cubes d'eau de baryte limpide. Le liquide était versé dans un vase de Berlin à fond plat et il recevait immédiatement 1 centimètre cube de tein-

ture de tournesol ¹. On laissait couler ensuite la liqueur titrée d'acide chlorhydrique au moyen d'une burette de Geissler, divisée en dixièmes de centimètres cubes, en agitant continuellement l'eau de baryte jusqu'au *virage complet*. On arrive aisément, après quelque pratique, à fixer le point de *virage* à une goutte près d'acide chlorhydrique titré. Comme la burette dont nous nous servions débitait quarante-quatre gouttes par centimètre cube, l'erreur comportait donc $\frac{1}{44}$ de centimètre cube; or, chaque centimètre cube correspondant à 0^{sr},010 de CO², l'erreur s'évalue au maximum, tout calcul fait, par une quantité de baryte équivalente à 0^{sr},000227 d'acide carbonique. Cette quantité rapportée au poids d'acide carbonique contenu, en moyenne, dans les 114,620 litres d'air analysés chaque jour, donne une erreur en plus ou en moins de 0,08 pour cent, ce qui est complètement négligeable.

Maniement de l'appareil. — Pratique de l'analyse.

Pour remplir l'aspirateur d'eau, on ouvre le tube O (voir la figure), puis on relie le tube F à la canalisation d'eau du laboratoire à l'aide d'un conduit en caoutchouc. Le remplissage demandait environ une heure.

Pendant ce temps, on lave à l'acide chlorhydrique dilué le tube barboteur BB', on le rince à fond à l'eau pure d'abord, puis finalement plusieurs fois avec de l'eau de baryte au même titre que celle qui servira à fixer l'acide carbonique et, le robinet R étant fermé pour éviter la circulation de l'air, on laisse le tube égoutter complètement en le plaçant verticalement, le robinet étant en haut. Il est absolument indispensable de rincer

¹ Cette teinture de tournesol avait été préparée en épuisant d'abord à l'alcool bouillant les pains de tournesol que fournit le commerce, jusqu'à enlèvement complet des matières grasses et résineuses dont la présence rend difficile la solution de la matière colorante dans l'eau. On achève ensuite en faisant bouillir les pains avec de l'eau pure, après départ de l'alcool, filtrant et neutralisant comme à l'ordinaire.

le tube avec de l'eau de baryte si l'on veut obtenir des résultats précis ; nous en donnerons le motif plus loin.

On procède ensuite au titrage de l'eau de baryte à employer pour fixer l'acide carbonique de l'air, comme il vient d'être dit, et l'on en verse, à l'aide d'une pipette jaugée, 125 centimètres cubes dans le tube barboteur. On place celui-ci verticalement sur un support fixe et l'on note le niveau du liquide sur l'échelle E ; ensuite on met le tube en place et, après avoir raccordé toutes les parties de l'appareil, on ouvre les robinets R et r. Après s'être assuré que l'aspirateur est complètement rempli d'eau, on ferme l'ouverture O, on fait plonger le tube F dans le vase V et l'on ouvre le robinet régulateur D de manière à obtenir une vitesse de circulation de l'air telle que chaque bulle séjourne 12 à 15 secondes dans les barboteurs. Dans ces conditions il faut de 10 à 12 heures pour que l'aspirateur se vide complètement.

Quand ce résultat est atteint, on mesure l'eau soulevée dans le manomètre M et dans le tube F pour connaître la pression de l'air dans l'aspirateur ; le nombre de millimètres d'eau soulevée, divisé par 13,5, densité du mercure, fournit alors l'indication nécessaire pour le calcul. On note la pression barométrique, que l'on rapporte à la température de 0°, et enfin on observe la température de l'aspirateur.

On possède alors tous les éléments pour ramener, par le calcul, le volume de l'air humide contenu dans l'aspirateur à 0° et sous la pression barométrique normale. On fait usage, pour cela, de la formule bien connue

$$V_0 = \frac{V(H_0 - F - p)}{(1 + 0,005665t) 760}$$

dans laquelle V est la capacité de l'aspirateur,

H_0 la pression barométrique,

F la tension de la vapeur d'eau à la température t (fournie par les tables spéciales),

p la dépression du manomètre en millimètres de mercure,
 t la température.

Le volume de l'air V_0 à 0° et sous la pression normale étant

connu, on obtient le poids de ce volume par le produit $V_0 \times 1,2934$ (1,2934 étant la densité de l'air à 0°).

On procède ensuite à la mesure de l'évaporation provoquée dans le tube barboteur par la circulation de l'air. Celle-ci est très variable d'une expérience à l'autre et elle doit être estimée avec précision si l'on veut éviter les erreurs dans l'évaluation du titre de l'eau de baryte après l'expérience.

On démonte le barboteur BB, le robinet en verre R étant fermé, et on le fixe verticalement dans le support dont on a déjà fait usage quand on a lu, sur l'échelle E, la hauteur de l'eau de baryte dans le tube BB'. Comme il reste généralement un peu d'air dans le tube étroit t, on ouvre avec précaution le robinet R de manière à déterminer l'expulsion de cet air lentement, par l'abaissement de la colonne liquide; on ferme le robinet sitôt que le liquide touche la clef du robinet. Les choses étant établies de cette manière, dans l'état où elles se trouvaient quand on a fait la première lecture, on lit de nouveau, sur l'échelle, l'affleurement du liquide et l'on a directement en fraction de centimètres cubes la perte due à l'évaporation : on se rappelle, en effet, que l'échelle E exprime des centimètres cubes. On se sert du nombre obtenu pour le calcul du titre de l'eau de baryte.

On s'occupe ensuite du titrage de l'eau de baryte.

Il faut éliminer d'abord le carbonate de baryum qui s'y trouve en suspension. Reiset a montré que l'on ne pouvait pas filtrer de l'eau de baryte sans que le titre de celle-ci s'abaisse d'une manière sensible : le papier ayant la propriété de condenser sur ses fibres une certaine quantité de baryte. Pour tourner cette difficulté, Reiset abandonnait au repos l'eau de baryte jusqu'à dépôt complet du carbonate et il soumettait à l'acalimétrie une prise aliquote de l'eau limpide. Cette manière de procéder, qui demande du temps, était incommode pour nous, puisque nous avions pour objet de répéter, chaque jour pendant une année, l'analyse de l'air; en outre, comme on le verra par la suite, le séjour de l'eau de baryte dans un vase en verre à parois fraîches provoque aussi une légère chute du titre.

Pour ces motifs nous nous sommes posé la question de savoir si l'abaissement du titre par la filtration de l'eau de baryte offrait une variabilité telle qu'il était réellement impossible d'en tenir compte dans le calcul du résultat ou bien si, peut-être, en faisant usage des filtres identiques autant que possible, on ne pourrait évaluer la quantité de baryte fixée sur le papier du filtre.

Voici la réponse que l'expérience a donnée à cette question.

On a fait varier, dans des essais successifs, l'épaisseur du papier, puis, dans d'autres essais, la concentration de l'eau de baryte. On opérait dans tous les cas en faisant passer par le filtre 125 centimètres cubes, pour se placer complètement dans les conditions de l'analyse de l'air, et on prélevait sur le liquide filtré 50 centimètres cubes qui étaient titrés. On déterminait aussi le titre d'un témoin non filtré qui devait servir de point de comparaison.

Nous reproduisons dans les tableaux suivants les résultats obtenus.

A. — *Papier à filtrer d'épaisseur moyenne.*

50 centimètres cubes d'eau de baryte non filtrée titrent	25 ^{cc} ,10
50 — de la même filtrée ont titré	24 ^{cc} ,70
50 — — filtrée —	24 ^{cc} ,70
50 — — filtrée —	24 ^{cc} ,70
50 — — filtrée —	24 ^{cc} ,70

B. — *Papier à filtrer d'épaisseur moindre.*

50 centimètres cubes de la même eau filtrée ont titré	24 ^{cc} ,70
50 — — filtrée —	24 ^{cc} ,70
50 — — filtrée —	24 ^{cc} ,70

Il résulte donc de ces expériences que des variations faibles dans l'épaisseur du papier ne se font pas sentir dans le résultat, si, comme c'était le cas dans les expériences précédentes, toutes les autres conditions restent les mêmes. On a toujours eu une chute du titre exprimée par 0^{cc},40.

Les expériences suivantes ont été faites au moyen d'eau de baryte de diverses concentrations :

C.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> titrent . . .	14 ^{cc} ,07
	50 — — — <i>filtrée</i> ont titré . . .	13 ^{cc} ,87
	50 — — — <i>filtrée</i> — . . .	13 ^{cc} ,85
D.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> ont titré . . .	11 ^{cc} ,80
	50 — — — <i>filtrée</i> ont titré . . .	11 ^{cc} ,65
E.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> ont titré . . .	21 ^{cc} ,60
	50 — — de la même <i>filtrée</i> ont titré . . .	21 ^{cc} ,12
	50 — — — <i>filtrée</i> — . . .	21 ^{cc} ,12
F.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> ont titré . . .	26 ^{cc} ,14
	50 — — de la même <i>filtrée</i> ont titré . . .	25 ^{cc} ,74
	50 — — — <i>filtrée</i> — . . .	25 ^{cc} ,74
G.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> ont titré . . .	39 ^{cc} ,12
	50 — — de la même <i>filtrée</i> ont titré . . .	38 ^{cc} ,75
H.	50 centimètres cubes d'eau de baryte <i>non filtrée</i> ont titré . . .	55 ^{cc} ,16
	50 — — de la même <i>filtrée</i> ont titré . . .	54 ^{cc} ,70
	50 — — — <i>filtrée</i> — . . .	54 ^{cc} ,70

En rapportant ces résultats obtenus au moyen de volumes de 50 centimètres cubes à des volumes de 125, on obtient le tableau suivant, qui indique l'abaissement du titre suivant la concentration de l'eau de baryte.

SI 125 ^{cc} D'EAU DE BARYTE filtrée marquent	125 ^{cc} D'EAU DE BARYTE non filtrée marquent	DIFFÉRENCES.
6.50	6.58	0.08
13.87	14.07	0.20
28.87	29.55	0.68
52.82	53.82	1.00
61.75	62.75	1.00
64.37	65.37	1.00
96.87	97.87	1.00
136.75	137.92	1.17

Ce tableau montre clairement que, *toutes autres conditions restant les mêmes*, l'eau de baryte perd d'autant plus de son titre en passant par le filtre qu'elle est plus concentrée. Au début la perte grandit rapidement avec le titre, mais bientôt elle progresse si peu qu'elle paraît constante entre des limites de titres relativement éloignées.

On peut se servir des éléments figurant dans le tableau précédent pour tracer le diagramme des chutes du titre avec la concentration et l'on aura alors, d'une manière commode, et suffisamment exacte si l'échelle du diagramme a été convenablement choisie, la perte de titre correspondant à chaque degré de concentration.

Il nous paraît évident, d'après ce qui précède, que l'on pourra filtrer l'eau de baryte du tube barboteur à la condition que l'on fasse toujours usage de filtres de même grandeur et de même qualité, et que la filtration ait lieu toujours dans le même temps. Le diagramme auquel il vient d'être fait allusion fournira les éléments nécessaires pour corriger le nombre qui exprimera la chute du titre de la baryte à la suite du passage de l'air. Nous n'insistons pas sur la manière de faire la correction, elle est trop simple et trop évidente.

Quelque garantie d'exactitude que présente la pratique précédente, nous avons tenu à nous assurer encore, par des expériences comparatives, si l'on pouvait, au lieu de laisser l'eau de baryte abandonner son carbonate par le repos, l'en débarrasser par l'emploi du filtre en tenant compte de son influence sur le titre de la baryte.

A cet effet, nous avons exécuté vingt-quatre analyses de l'air, à des époques diverses, sans filtrer l'eau de baryte du barboteur, c'est-à-dire en opérant exactement comme Reiset l'avait fait.

Voici les résultats obtenus :

DATES.	POIDS DE L'AIR analysé.	CO ² EN POIDS contenu dans cet air.	CO ² EN POIDS dans 10 000 d'air.
	grammes.		
27 décembre 1884 . .	443.725	0.0671	4.07
27 » 1884 . .	439.687	0.0684	4.89
2 janvier 1885 . .	439.032	0.0660	4.74
8 » 1885 . .	439.134	0.0690	4.96
12 février 1885 . .	76.730	0.0407	5.30
13 » » . .	73.455	0.0367	4.98
20 » » . .	74.042	0.0370	5.00
23 » » . .	76.606	0.0335	4.37
24 » » . .	76.681	0.0339	4.42
25 » » . .	75.002	0.0406	5.40
26 » » . .	33.084	0.0693	5.21
27 » » . .	182.177	0.0643	4.87
9 mars 1885 . .	430.421	0.0695	5.33
10 » » . .	436.497	0.0698	5.12
11 » » . .	435.722	0.0717	5.29
13 » » . .	438.387	0.0718	5.19
16 » » . .	435.260	0.0671	4.96
18 » » . .	436.137	0.0626	4.60
19 » » . .	434.920	0.0635	4.71
23 » » . .	435.760	0.0716	5.30
25 » » . .	434.280	0.0690	5.14
26 » » . .	434.870	0.0645	4.78
27 » » . .	436.340	0.0698	5.12
28 » » . .	436.411	0.0691	5.08
		MOYENNE.	4.951

Si l'on compare les nombres de la dernière colonne aux nombres figurant dans les tableaux des résultats généraux, on se convaincra que l'on a affaire à des grandeurs du même ordre. Les différences des résultats de chaque jour sont de même nature. La moyenne, 4,951, qui ici n'embrasse que vingt-quatre déterminations, ne peut être véritablement comparée à la moyenne des résultats généraux, laquelle est déduite

de deux cent soixante-six observations ; cependant on remarquera que les deux nombres 4,951 et 5,125 ne diffèrent que de 0,174, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas loin d'être identiques dans les limites des erreurs d'observation. C'est ce que nous montrerons d'ailleurs plus loin.

Cela étant, nous nous sommes décidés à filtrer chaque jour l'eau de baryte du tube BB et à tenir compte de l'influence du filtre.

On prélevait dans le flacon où était reçu le liquide clair, après la filtration, une prise de 50 centimètres cubes, dont on déterminait le titre comme il a été dit plus haut. Voici, comme exemple, la marche suivie pour le calcul d'une analyse ; elle contribuera à éclairer la question :

A. 50 centimètres cubes d'eau de baryte limpide ont titré 25^{cc},23 avant le passage de l'air ; donc 125 centimètres cubes de la même eau titreront $25,23 \times 2,5 = 63.07$;

B. L'évaporation due au passage de l'air par le tube BB a réduit les 125 centimètres cubes d'eau de baryte à 124^{cc},10.

50 centimètres cubes prélevés dans ces 124^{cc},10 filtrés ont titré 22^{cc},24 ; par conséquent les 124^{cc},10 titreront

$$\frac{22.24 \times 124.10}{50} = 55.20.$$

La différence $63.07 - 55,20 = 7.87$ représente la chute du titre due à l'action de l'acide carbonique de l'air et à l'influence du filtre.

Cette dernière a la valeur 1,00 (voir p. 56), donc $7,87 - 1,00 = 6,87$ représente l'abaissement du titre de la baryte par l'action de l'acide carbonique qui a passé par le tube BB. Comme le titre de l'acide chlorhydrique employé a été choisi de manière que 1 centimètre cube de la liqueur décime représente 0^{cc},01 d'acide carbonique, le poids d'acide carbonique sera :

$$0,0687.$$

D'autre part 114,620 d'air ont circulé par BB sous la pres-

sion barométrique réduite 763.5, à la température de 7° et sous la dépression 10^{mm},9 de mercure, donc :

$$V_0 = \frac{114.620 [763.5 - (10.9 + 7.5)]}{760 \times 1.0257} = 109.542;$$

puis

$$109.542 \times 1.2954 = 141^{sr}.657;$$

enfin

$$\frac{0.0687}{141.657} \times 10\,000 = 4.849.$$

On calcule d'une manière analogue la proportion *en volume* de l'acide carbonique contenue dans 10 000 *volumes* d'air.

Justification de la méthode d'analyse adoptée. — Son degré d'exactitude.

A. — *De la vitesse de circulation de l'acide carbonique par les tubes barboteurs.*

Pour assurer le degré d'exactitude du dosage de l'acide carbonique il y a lieu d'augmenter autant que possible le volume d'air soumis à l'analyse. Cela est d'autant plus nécessaire que l'on n'a en réalité que des *dix-millièmes* à doser. C'est guidé par cette considération que Reiset a porté jusqu'environ 500 litres le volume de l'air dans ses expériences.

Cependant, si la durée des expériences est limitée à un nombre d'heures relativement restreint, ce qui est généralement le cas, une augmentation trop grande du volume de l'air fait naître un inconvénient qui peut aller jusqu'à renverser les chances d'exactitude plus grande provenant de la plus forte quantité d'air examiné. Il est clair, en effet, qu'il faut alors faire circuler l'air avec une grande vitesse par l'appareil pour terminer une opération dans le délai voulu, mais alors les dernières traces d'acide carbonique ne sont plus retenues par l'eau de baryte.

Reiset fait déjà remarquer que l'eau de baryte des dernières boules de son barboteur ne restait limpide que si le débit de l'air n'était pas trop grand; il semble ressortir de son travail

que ce savant concluait à l'absorption totale de l'acide carbonique quand le liquide des dernières boules n'était plus troublé. Il ne nous paraît pas cependant que cette marque soit suffisante. En effet, si par l'eau de baryte bien limpide d'un barboteur passe seulement un petit volume d'air normal (environ une trentaine de centimètres cubes), on ne saisit encore aucun trouble et cependant on doit admettre qu'il y a de l'acide carbonique fixé sur la baryte : le trouble ne paraît que plus tard. En outre, lorsque par suite de son passage par un premier barboteur l'air s'est dépouillé de la plus grande partie de son acide carbonique, il peut traverser, avec la même vitesse, un second barboteur sans que la production de carbonate de baryum soit immédiatement visible. C'est ainsi que dans notre appareil *le tube témoin n'a commencé à montrer un dépôt de carbonate qu'après plusieurs mois d'usage*. On doit nécessairement conclure de là que, malgré la lenteur avec laquelle l'air a circulé dans nos expériences, tout l'acide carbonique n'était pas retenu dans le tube BB. Nos nombres, bien que supérieurs à ceux obtenus par Reiset, doivent être encore au-dessous de la réalité.

Nous avons donc cru utile de déterminer, par l'expérience, la vitesse qu'il convenait de donner à l'air pour obtenir un résultat aussi exact que possible; celle-ci règle ensuite le nombre de litres d'air à faire passer par l'appareil pendant une journée, c'est-à-dire qu'elle détermine la capacité de l'aspirateur à employer.

Nous ferons remarquer que des expériences sur l'influence de la vitesse de l'air ne peuvent être instituées au moyen des tubes barboteurs que nous avons employés. Le séjour de l'air dans les tubes est, en effet, indépendant, entre certaines limites, de la *dépression* de l'aspirateur; il est surtout déterminé par l'*inclinaison* du tube, une bulle entrant dans le tube par l'extrémité inférieure cheminant d'autant plus lentement que le tube est moins incliné. A la vérité, si on augmente la dépression de l'aspirateur en activant l'écoulement de l'eau, un plus grand nombre de bulles pénétreront dans le tube barboteur, pendant l'unité de temps, mais chaque bulle ne séjournera ni plus ni moins longtemps dans l'appareil.

(62)

Pour ce motif nous avons monté un triple barboteur identique à celui dont Reiset a fait usage. Il rappelle, en somme, une suite de *flacons laveurs* dont les parties sont soudées les unes aux autres afin d'éviter les embarras des *joints*.

Voici d'abord les résultats numériques obtenus.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE :

Pression barométrique réduite à 0° = 759.15.

Température = 12°.

Dépression dans l'aspirateur 8^{mm}, 2.

Poids d'acide carbonique fixé 0^{gr}, 0524.

Volume d'air 114,620.

Poids de l'air employé 138^{gr}, 264.

Durée de l'expérience 1 heure 18 minutes.

Résultat : poids de l'acide carbonique sur 10 000^{gr} d'air :

5.80.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE DE CONTRÔLE :

Pression barométrique réduite 755.6.

Température 12°.

Dépression dans l'aspirateur 8^{mm}, 5.

Volume d'air = 114.620.

Poids d'acide carbonique 0^{gr}, 0521.

Poids de l'air employé 138^{gr}, 298.

Durée de l'expérience 1 heure 19 minutes.

Résultat : poids de l'acide carbonique sur 10 000 d'air :

5.76.

Ce résultat est identique au précédent.

TROISIÈME EXPÉRIENCE :

Pression barométrique réduite = 758.9.

Température 12°.

Dépression dans l'aspirateur 8^{mm}.

(63)

Volume d'air = 114,620.

Poids d'acide carbonique fixé 0,0647.

Poids de l'air employé 138.264.

Durée de l'expérience 2 heures 50 minutes.

Résultat : poids de l'acide carbonique sur 10 000 d'air :

4.63.

N. B. Le débit de l'air, dans cette expérience, était égal à celui des expériences de Reiset; le résultat se confond presque avec celui trouvé par ce savant.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE :

Pression barométrique réduite 756.5.

Température 12°.

Dépression dans l'aspirateur 6^{mm},8.

Volume de l'air : 114.620.

Poids d'acide carbonique fixé 0,0814.

Poids de l'air employé 139.000.

Durée de l'expérience 10 heures 22 minutes.

Résultat : poids de l'acide carbonique sur 10 000 d'air :

5.85.

On voit que l'effet de la vitesse de l'air est extrêmement sensible : en faisant varier la vitesse de 1^h,18' à 10^h,22' la quantité d'acide carbonique recueillie a augmenté de 3,78 à 5,85, soit dans le rapport de 154 à 100. Il est donc de toute nécessité de prolonger autant que possible la durée du contact de l'acide carbonique et de l'eau de baryte. C'est pour satisfaire à cette condition que nous avons fait usage d'un barboteur de la forme que nous avons décrite, et que nous avons fait durer chaque expérience une douzaine d'heures environ. Il devenait impossible, dans ces conditions, de faire usage d'un aspirateur jaugeant plus de 114 litres.

Si l'on compare la durée du contact de l'air et de la baryte dans nos expériences et dans celles de M. Reiset, on s'assurera qu'elle a été *environ six fois plus grande* dans nos analyses.

C'est peut-être là une des raisons pour lesquelles nos résultats sont un peu plus élevés, en valeur absolue. Quoi qu'il en soit, nous le répétons, on ne doit cependant pas les considérer comme exprimant rigoureusement la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air de Liège ; ils ne marquent qu'une limite inférieure.

Nous n'abandonnerons pas ce paragraphe sans faire remarquer que MM. Müntz et Aubin ¹ ont fait circuler l'air plus rapidement encore, dans leurs analyses, que c'était le cas dans les recherches de M. Reiset. Toutefois, ce que nous venons de dire n'infirme pas nécessairement leurs résultats, attendu que ces savants retenaient l'acide carbonique à l'aide de potasse en solution concentrée et qu'il est bien entendu que nous n'avons expérimenté qu'au moyen d'eau de baryte.

B. — *De la dessiccation de l'air servant au dosage de l'acide carbonique.*

Dans les méthodes de dosage de l'acide carbonique par la pesée des appareils où ce corps se trouve retenu, il importe de dessécher au préalable l'air aussi complètement que possible. Ceci est évident ; aussi n'insisterons-nous pas.

On peut se demander si cette pratique est encore utile quand l'air est forcé de circuler dans de l'eau de baryte où l'on évalue, par un procédé d'analyse volumétrique, l'acide carbonique retenu. Si nous ne nous trompons pas, presque tous les opérateurs ont procédé à une dessiccation préalable de l'air ; Pettenkofer et quelques autres chimistes seulement se sont écartés de cette pratique. Si même cette manière d'agir n'avait pour justification qu'un long usage, on aurait déjà une raison suffisante pour simplifier la méthode de dosage en supprimant de l'appareil une pièce inutile. Mais il y a mieux encore. D'après Hlasiwetz ², on n'obtiendrait que des résultats erronés dans le dosage de l'acide carbonique par la circulation de l'air

¹ *Annales de chimie et de physique*, t. XXVI, pp. 237 et suiv. ; 1882.

² *Chemisches Centralblatt*, 1856, p. 515.

sec sur de la potasse, d'après la méthode de Brunner, non seulement parce que la potasse absorberait de l'oxygène de l'air, mais aussi parce que l'acide sulfurique employé pour sécher l'air absorberait déjà une certaine quantité d'acide carbonique. Il propose même une méthode spéciale de dosage de l'acide carbonique de l'air, destinée à éviter les erreurs produites par l'emploi de l'acide sulfurique. Il faut le reconnaître, si l'observation de M. Hlasiwetz n'est pas erronée, l'exactitude de bien des déterminations d'acide carbonique doit être mise en doute. Il importe donc de vérifier la solubilité de l'acide carbonique dans l'acide sulfurique.

A la vérité, le fait a été observé il y a longtemps. Peut-être même a-t-il été oublié depuis. W.-B. et R.-E. Rogers ¹ ont trouvé que 100 volumes d'acide sulfurique concentré absorbaient 94 volumes d'acide carbonique. L'acide sulfurique fumant en absorberait 125.

L'exactitude de cette observation a été contestée par Noad qui, sans nier la solubilité de l'acide carbonique dans l'acide sulfurique, dit qu'elle est si faible qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte. W.-B. et R.-E. Rogers répliquèrent en soumettant leurs premières expériences à un nouveau contrôle et en produisant la confirmation de leurs résultats.

Pour nous assurer à notre tour de la chose, nous avons rempli une cloche graduée d'acide carbonique sec, sur le mercure, puis, à l'aide d'une pipette courbe, nous avons introduit dans la cloche 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

Après 24 heures de contact, l'acide sulfurique avait absorbé 5 centimètres cubes d'acide carbonique et après 48 heures 6^{cc},5. Une expérience de contrôle donna le même résultat. Nous avons constaté qu'après un certain temps l'absorption de l'acide carbonique devient extrêmement lente; elle n'avait pas totalement cessé après une semaine entière. Comme il ne s'agissait pas, dans l'espèce, de mesurer le coefficient de solubilité de l'acide carbonique dans l'acide sulfurique, mais de s'assurer

¹ *Jahresbericht über Chemie*, etc., 1847-1848, p. 534.

seulement de la réalité de cette solubilité, nous n'avons pas poussé nos expériences plus loin.

On le voit donc, la solubilité de l'acide carbonique est réelle; cependant, comme elle n'est pas considérable, il s'agit encore de savoir si elle se fait sentir dans l'analyse de l'air atmosphérique. Des expériences de contrôle direct ont été instituées à cette fin.

Comme la quantité d'acide carbonique de l'air n'est pas absolument constante d'un jour à l'autre, il importe de faire les mesures comparatives au même moment. A cet effet nous avons monté *deux appareils identiques dans toutes leurs parties* qui puisaient l'air à la même place, présentaient un développement de tubes égal, recevaient une charge égale d'eau de baryte, fonctionnaient avec la même vitesse, en un mot, deux appareils permettant d'exécuter deux opérations parallèles. L'un d'eux devait servir à l'analyse de l'air non desséché au préalable par de l'acide sulfurique et l'autre à l'analyse de l'air sec. Il est évident que si la dessiccation de l'air est sans influence sur la proportion d'acide carbonique les deux appareils doivent continuer à fournir des résultats identiques, si tel était le cas lorsque l'air n'était desséché dans aucun d'eux.

Nous avons donc vérifié d'abord le fonctionnement des deux appareils pour le cas où aucun d'eux n'était muni d'un dessiccateur. Voici les résultats :

Pression.	Température.	1 ^{er} APPAREIL.		2 ^e APPAREIL.		ACIDE CARBONIQUE sur 10 000 d'air en poids.	
		Volume de l'air.	Acide car- bonique	Volume de l'air.	Acide car- bonique.	1 ^{er} appareil.	2 ^e appareil.
764.1	5°	114.620	0,0712	75.200	0,0474	4.92	5.00
767.1	8°	114.620	0,0691	75.300	0.0454	4.80	4.83
755.5	10°.5	75.200	0,0480	114.620	0,0694	4.92	4.99

Les nombres des dernières colonnes, qui expriment le poids de l'acide carbonique contenu dans 10 000 parties d'air, diffèrent respectivement de 0,08, 0,03 et 0,07. Ces différences, négligeables d'ailleurs, montrent ce que l'on peut exiger dans la concordance des résultats fournis par les deux appareils fonctionnant contradictoirement.

Ce point fixé, nous avons interposé dans la canalisation amenant l'air au premier appareil un dessiccateur formé de trois barboteurs en verre, en forme de flacons laveurs, dans lesquels se trouvaient répartis environ 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur concentré, tel que le commerce le fournit. Nous avons fait quatre déterminations comparative-ment avec le second appareil où l'air n'était pas desséché.

Voici les résultats obtenus :

Pression.	Température.	AIR DESSÉCHÉ.			AIR NON DESSÉCHÉ.			ACIDE CARBONIQUE SUR 10 000 d'air en poids.		Différences.
		Volume de l'air.	Poids de ce volume à 0° et 760.	Acide carbonique.	Volume de l'air.	Poids de ce volume à 0° et 760.	Acide carbonique.	séché.	non séché.	
760.6	17	114.620	132.268	0,0705	64.500	76.730	0,0407	5.21	5.30	0,09
754.8	11	75.300	90.996	0,0450	114.620	137.312	0,0726	4.94	5.28	0,34
739.7	12	114.620	134.511	0,0624	75.200	88.976	0,0435	4.64	4.88	0,24
763.5	7	114.620	141.637	0,0648	75.300	93.900	0,0440	4.57	4.68	0,11
						MOYENNE. . .		4.84	5.03	

Le résultat nous paraît évident. Les différences des nombres correspondants sont plus grandes, excepté pour le premier couple, que celles des nombres correspondants des expériences contradictoire précédentes. La dessiccation de l'air a fait cesser la concordance des résultats. En outre, et ceci est un point capital, la proportion en acide carbonique dans l'air desséché a toujours été trouvée plus faible, ce qui porte à croire que

l'acide sulfurique a peut-être retenu l'acide carbonique. Cette conclusion demande cependant une contre-épreuve, car il se pourrait que l'air non desséché agisse sur l'eau de baryte de manière à en abaisser le titre pour tout autre motif, à nous inconnu, que la présence de l'acide carbonique.

Cette contre-épreuve a été donnée en faisant passer par les barboteurs à acide sulfurique des expériences précédentes, de l'air privé d'acide carbonique et en s'assurant si cet air, au sortir de l'acide sulfurique, formait du carbonate de baryum avec l'eau de baryte.

A cet effet nous avons placé les barboteurs à acide sulfurique entre les tubes BB et *bb*. Le tube BB, chargé de baryte, devait retenir l'acide carbonique de l'air et le tube *bb*, dans ces conditions, devait faire connaître si l'acide sulfurique cédait de l'acide carbonique à l'air.

Trois expériences ont été faites, elles ont donné un résultat intéressant et peut-être décisif. Chaque fois, après un passage de 114^l,620 d'air, le tube *bb* s'est couvert intérieurement d'un léger enduit blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique très dilué. Cet enduit n'était donc pas du sulfate de baryum. Voici d'ailleurs les résultats du titrage de l'eau de baryte *avant* et *après* chacune de ces expériences :

	TITRE avant.	TITRE après.	DIFFÉRENCE.	CE QUI DONNE pour 10 000 d'air en poids.
1 ^{re} expérience	68.75	68.48	0,0057	0,43
2 ^e »	65.62	65.41	0,0054	0,37
3 ^e »	57.37	57.05	0,0032	0,22

Dans une expérience de contrôle dont le but était de savoir si le premier tube retenait complètement l'acide carbonique de l'air, nous avons trouvé un abaissement du titre de l'eau de baryte du tube *bb* conduisant à 0,14 sur 10 000 d'air *lorsque*

les barboteurs à acide sulfurique étaient exclus. Par conséquent il y a un peu d'acide carbonique qui passe par BB sans être retenu; c'est ce que nous avons déjà eu l'occasion de dire, et les nombres de la dernière colonne du tableau précédent ne doivent pas être pris avec leur valeur absolue.

Il est évident, toutefois, que chacun d'eux dépasse notablement la fraction 0,14; en outre, ils accusent une diminution constante du premier au dernier; ceci trouve une explication toute naturelle si l'on fait attention que l'acide sulfurique doit se dépouiller continuellement d'acide carbonique à mesure du passage de l'air pur.

Tout porte donc à croire que l'emploi de l'acide sulfurique pour dessécher l'air n'est pas à l'abri de la critique; mais il y a plus. Si nous reprenons les nombres de l'avant-dernier tableau pour les comparer à leur valeur moyenne respective, nous arrivons à :

ACIDE CARBONIQUE sur 10 000 d'air séché.	DIFFÉRENCE de la moyenne (4.84).	ACIDE CARBONIQUE sur 10 000 d'air non séché.	DIFFÉRENCE de la moyenne (5.03).
5.21	0.37	5.30	0.27
4.94	0.10	5.28	0.25
4.64	0.20	4.88	0.15
4.57	0.27	4.68	0.35
MOYENNE . . . 4.84	0.235	5.03	0.255

C'est-à-dire qu'en moyenne la proportion d'acide carbonique s'est montrée moins variable dans l'air desséché sur l'acide sulfurique que dans l'air non desséché : en un mot, l'acide sulfurique a fonctionné à l'instar d'un régulateur. Ceci n'a rien que de très naturel; en effet, chaque fois que la tension de l'acide carbonique est plus grande dans l'air que dans l'acide sulfurique, ce dernier doit retenir une certaine quantité d'acide carbonique; dans le cas inverse il doit en céder.

En suite des faits précédents, nous avons cru devoir supprimer, dans nos analyses, la dessiccation préalable de l'air. On peut même se demander si la variation plus grande de nos résultats comparativement à ceux de Reiset, ainsi que la quantité plus grande d'acide carbonique obtenue par nous, ne trouverait pas, *en partie du moins*, sa raison d'être dans la suppression de la dessiccation de l'air.

C. — *Le caoutchouc dissout de l'acide carbonique.*

Les diverses parties en verre de l'appareil servant à doser l'acide carbonique sont reliées à l'aide de tubes en caoutchouc. Dans les nombreuses expériences préliminaires que nous avons faites, il nous a paru qu'il n'était pas indifférent de faire circuler l'air par des tubes en caoutchouc présentant un certain développement ou bien par des tubes en verre exactement raccordés. Nous avons tenu à nous assurer si le caoutchouc ne retenait pas une certaine quantité d'acide carbonique.

Pour cela nous avons introduit 4^{gr},500 de caoutchouc noir désulfuré, provenant d'un tube découpé en tranches de 1 millimètre d'épaisseur environ, dans une cloche graduée qui avait été remplie d'acide carbonique sur le mercure. *Après 24 heures le caoutchouc avait absorbé 5^{cc},5 d'acide carbonique.* A la vérité, cette quantité est minime; cependant la solubilité, ou tout au moins l'absorption de l'acide carbonique par le caoutchouc est évidente.

Nous ne sommes pas les premiers à constater cette propriété du caoutchouc. MM. Müntz et Aubin l'avaient déjà observée à l'occasion de leur travail sur l'acide carbonique de l'air. A la page 230 de leur mémoire ¹ ils font savoir qu'ils retenaient l'acide carbonique dans des tubes renfermant de la ponce potassée, bouchés par des obturateurs en caoutchouc. « Ces » tubes ont donné des résultats satisfaisants, chaque fois que » l'extraction de l'acide carbonique suivait de près la prise

¹ *Annales de chimie et de physique*, t. XXVI; 1882.

» d'échantillon. » Mais ils ont remarqué « qu'au bout de quelque
» temps il se produisait aux dépens du caoutchouc (?), et mal-
» gré les précautions prises pour empêcher tout contact de la
» potasse avec les bouchons, une certaine quantité d'acide car-
» bonique qui, venant s'ajouter à celui de la prise, enlevait
» toute précision à ces dosages. »

D'après nos observations personnelles, les obturateurs en caoutchouc devaient céder de l'acide carbonique puisque la présence de l'excès de potasse qu'ils renfermaient annulait d'une manière continue la tension de ce gaz.

Nous n'avons pas mesuré directement l'influence de l'emploi de tubes en caoutchouc plus ou moins longs sur les variations de la proportion d'acide carbonique de l'air. Cependant nous avons cru devoir supprimer, autant que possible, l'emploi de cette matière pour nous placer dans les meilleures conditions. C'est pour ce motif que nous avons toujours fait les raccords des tubes de notre appareil de manière que les bouts des tubes se touchent sous l'ajutage en caoutchouc et que nous avons même soudé les tubes *t* et *t'* aux tubes *BB'* et *bb'*.

D. — *Expériences à blanc. Propriété de la baryte de se concentrer sur le verre.*

Nous avons fait un certain nombre d'expériences à blanc en vue de vérifier si la manœuvre de l'analyse n'amène pas de changement dans le titre de l'eau de baryte. A cet effet, nous avons répété toutes les manipulations que l'on doit faire pour un dosage, moins la circulation de l'air par les barboteurs.

Nous sommes arrivés à des résultats assez inattendus que nous allons faire connaître dans l'ordre où ils ont été obtenus.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE :

Toutes les parties de l'appareil ont été lavées d'abord à l'aide d'une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis, à fond, à l'eau pure et enfin desséchées.

Dans ces conditions le titre de baryte a été :

Avant la manœuvre.	Après la manœuvre.
62.87	62.62
65.00	64.75

La différence de ces titres, 0,25, est considérable et produirait une erreur de 0^{er},185 acide carbonique sur 10 000 d'air en poids.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE :

L'appareil a été rincé à la baryte après l'emploi de l'acide chlorhydrique, puis lavé à fond à l'eau pure, etc.

Titre avant.	Titre après.	Différences.
68.62	68.50	0.12
75.05	72.88	0.17

Ainsi, dans ce cas, les différences sont devenues plus petites. On peut être porté à croire que cette diminution provient de ce que l'eau de baryte a neutralisé des traces d'acide chlorhydrique échappées au lavage à l'eau. Cependant :

TROISIÈME EXPÉRIENCE :

L'appareil a été préparé comme pour l'expérience n° 2, mais la vérification du titre n'a eu lieu que 48 heures après le remplissage. On a obtenu :

Titre avant.	Titre après.	Différences.
74.52	74.05	0.27
80.15	79.84	0.51

La durée du séjour de l'eau de baryte exerce, par conséquent, une influence notable sur le titre de l'eau de baryte. Comme l'appareil avait été maintenu hermétiquement clos pendant

tout ce temps on ne pouvait faire qu'une hypothèse, savoir que le verre fixait une certaine quantité de baryte.

Pour vérifier cette supposition par l'expérience nous avons opéré comme il suit :

Dans un premier flacon nous avons introduit une certaine quantité de verre pilé *débarrassé de poudre fine* par un tamisage (59^{gr},190) afin de multiplier le développement de surface du verre, puis 150 centimètres cubes d'eau de baryte au titre de 78,60; après agitation et repos de cinq minutes, le titre de l'eau de baryte a été déterminé de nouveau et trouvé égal à 77,85. Il s'est donc produit, après cinq minutes déjà, un abaissement de titre marqué par $78.60 - 77.75 = 0.85$.

Mais on sait que le verre communique de l'*alcalinité* à l'eau d'autant plus rapidement qu'il est plus divisé. Pour tenir compte de ce fait et éviter l'erreur qu'il entraîne, nous avons introduit dans un second flacon, identique au premier, 59.19 de verre pilé de même qualité que le précédent et 150 centimètres cubes d'eau pure; après agitation et repos de cinq minutes il a fallu 0^{cc},42 de liqueur décime pour neutraliser le liquide. Il est clair que ces 0^{cc},42 doivent être ajoutés aux 0^{cc},85 trouvés tantôt si l'on veut savoir quel abaissement du titre de la baryte a été produit par le contact du verre dans la première expérience. On obtient :

$$0,85 + 0,42 = 1,27$$

et l'on voit *qu'effectivement la baryte jouit de la propriété de se condenser sur le verre.*

Les expériences 1, 2 et 3 montrant que la nature de la surface du verre n'est pas sans influence sur le phénomène, puisqu'une surface bien décapée retient plus de baryte, nous nous sommes demandé si l'on ne réussirait pas à éliminer cette cause d'erreur en préparant convenablement la surface du verre par un lavage préalable à l'eau de baryte.

A cet effet nous avons lavé les tubes de l'appareil à analyse, comme il a été dit plus haut, mais en les passant, en dernier lieu, à l'eau de baryte. Après égouttement complet, ils ont reçu

leurs 125 centimètres cubes d'eau de baryte et cette fois les résultats ont été les suivants :

Titre avant.	Titre après.	Différences.
59.62	59.60	0.02
59.50	59.50	0.00
59.52	59.50	0.02
59.55	59.50	0.05
59.75	59.70	0.05

En un mot, si l'on a soin de passer les tubes de l'appareil à l'eau de baryte et de les laisser égoutter ensuite, on obtient après la manœuvre de l'analyse un titre de l'eau de baryte identique, ou peu s'en faut, à ce qu'il était avant la manœuvre.

Il résulte enfin de l'ensemble de ces expériences de contrôle que les différences constatées dans les proportions d'acide carbonique contenu dans l'air ont une signification réelle et qu'elles ne sont pas dues à des erreurs d'observation que comporterait la méthode adoptée pour les faire connaître.

ANNEXE AU CHAPITRE II.

TABLEAUX

MONTRANT, DANS L'ORDRE CHRONOLOGIQUE,

LES RÉSULTATS DE CHAQUE ANALYSE.

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Fév.							
20	SO.	1-2	765.4	89	1.6	13.1	Quelques éclaircies.
21	S.	1-2	766.1	92	6.3	13.5	Couvert.
22	SO.	2	771.5	86	8.4	16.3	Couvert.
23	O.	1-2	770.1	69	4.7	19.9	Serein.
24	SSO.	1	769.2	90	2.9	15.1	Couvert.
26	O.	1	766.4	91	3.6	14.9	Couvert.
27	SO.	0-1	764.7	87	2.9	14.3	Couvert.
28	O.	0-1	760.8	92	6.6	16.3	Couvert.
Mars							
1	NNE.	1	767.4	83	6.2	14.2	Pluie.
2	NNE.	1	769.7	95	-0.8	13.5	Serein.
3	NE.	1	767.8	75	-0.2	13.6	Serein.
5	NE.	0-1	751.9	93	-2.0	13.3	Serein.
6	ONO.	4	747.7	82	1.2	14.7	Bourrasques, neige.
7	SO.	1-2	743.3	98	6.9	13.4	Couvert.
8	NE.	0	750.1	84	-2.0	16.8	Neige abondante.
9	NE.	2-3	747.2	88	-4.2	14.6	Serein.
10	NE.	2-3	743.0	98 (?)	-5.3	14.8	Neige.
12	NO.	1	749.3	96 (?)	-4.2	10.5	Nuageux.
13	O.	1	748.3	80	0.7	13.1	Neige.
14	S.	1	745.2	75	0.7	14.3	Neige.
15	NE.	0-1	744.8	95	-2.0	13.6	Neige abondante.
16	NNE.	0-1	746.8	87	-5.0	13.6	Couvert.
17	S.	1	747.7	91	-0.5	12.4	Serein.
19	ESE.	0-1	746.0	61	7.2	12.6	Couvert.
20	NE.	0-1	744.9	78	3.6	12.6	Couvert.
21	NE.	1	755.5	74	4.9	13.4	Couvert.
22	NE.	4	758.4	77	-1.8	13.2	Serein.
23	NE.	2-3	752.9	89	-4.9	12.5	Serein.
24	SO.	1-3	734.8	70	-3.0	13.4	Serein.
26	S.	1-2	730.8	83	0.6	10.6	Tempête de neige.
27	SO.	1	754.6	86	0.4	11.9	Couvert.
28	SSO.	0-1	760.1	83	0.8	13.5	Serein.
29	O.	1-2	750.2	86	1.3	13.5	Serein.
30	SE.	2-3	750.4	79	5.7	14.3	Couvert.

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
62.526	0,0347	5.54	48.348	0,01754	3.61
63.960	0,0349	4.99	49.438	0,01645	3.26
63.574	0,0428	6.72	49.158	0,02169	4.39
63.570	0,0317	4.99	49.156	0,01603	3.25
63.940	0,0372	5.83	49.287	0,01882	3.80
63.753	0,0343	5.39	49.143	0,01733	3.51
63.775	0,0344	5.41	49.160	0,01742	3.53
62.671	0,0317	5.06	48.461	0,01605	3.30
63.843	0,0314	4.93	49.370	0,01552	3.21
63.655	0,0348	5.46	49.224	0,01739	3.56
63.585	0,0305	4.81	49.170	0,01545	3.13
62.681	0,0323	5.15	48.626	0,01634	3.35
62.002	0,0354	5.72	47.936	0,01793	3.72
61.981	0,0310	5.00	47.930	0,01567	3.26
61.606	0,0301	4.89	47.640	0,01523	3.18
61.989	0,0335	5.41	47.936	0,01698	3.53
61.578	0,0498	8.05	47.718	0,02518	5.25
63.330	0,0276	4.37	48.973	0,01396	2.84
62.717	0,0310	4.97	48.344	0,01567	3.23
61.915	0,0328	5.29	47.879	0,01658	3.43
62.070	0,0295	4.76	47.999	0,01492	3.10
62.242	0,0362	5.81	48.132	0,01830	3.73
62.663	0,0324	5.17	48.457	0,01638	3.37
62.455	0,0323	5.17	48.296	0,01633	3.37
62.360	0,0306	4.91	48.213	0,01547	3.17
63.042	0,0317	5.03	48.750	0,01607	3.29
63.337	0,0268	4.26	48.992	0,01359	2.77
63.548	0,0278	4.38	49.142	0,01410	2.86
62.824	0,0324	5.16	48.582	0,01638	3.36
62.275	0,0340	5.46	47.307	0,01749	3.62
62.121	0,0348	5.07	48.038	0,01613	3.35
62.925	0,0350	5.56	48.660	0,01770	3.62
63.418	0,0358	5.64	49.044	0,01810	3.68
62.332	0,0256	4.12	48.201	0,01290	2.67

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Mars							
31	O.	1-2	760.0	81	7.2	14.2	Couvert
Avril							
2	SE.	1	758.5	60	8.3	18	Serein
3	O.	0-1	759.9	69	8.7	20.10	Serein
4	ONO.	0	759.8	67	9.3	16.2	Nuageux.
5	ONO.	0-1	759.3	77	9.6	15.4	Nuageux.
6	NO.	1	765.7	75	8.7	18	Serein
9	NE.	1-2	759.3	62	4.8	15.4	Couvert
10	NO.	1-2	761.2	86	5.2	16.9	Serein
11	NNE.	0-1	756.7	81	2.8	16.6	Pluie
12	NO.	1	754.3	80	4.1	16.1	Couvert
13	NE.	0-1	749.7	86	2.1	15.1	Pluie
14	NE.	1	753.6	66	6.5	16.9	Serein
16	SO.	0-1	756.6	74	11.2	14.4	Nuageux.
17	S.	1	750.1	65	9.9	14.4	Pluie abondante
18	SSE.	2-3	747.8	47	16.0	13.7	Pluie abondante
19	SE.	1-2	757.5	47	16.9	16.0	Serein
20	NNE.	0-1	755.7	64	15.2	15.9	Serein, puis nuageux
21	NE.	2	748.4	48	9.0	14.9	Serein
23	NE.	1-2	743.2	70	5.4	12.8	Couvert
24	NNE.	1	743.2	83	5.7	14.6	Pluie
25	S.	1	746.4	81	7.3	13.9	Quelques éclaircies
26	S.	1	750.2	69	9.9	14.15	Beau temps
27	SE.	2-3	745.1	33	16.8	15.4	Beau temps
28	SE.	1	741.3	55	15.5	16.0	Couvert, orageux.
30	SO.	1	746.0	86	9.5	15.4	Pluie
Mai							
1	NE.	1-2	746.2	61	12.0	15.5	Couvert
2	ONO.	0-1	747.0	76	6.2	14.2	Couvert
4	NE.	1	748.0	61	8.8	14.2	Pluie faible
5	N.	1	747.3	83	6.9	13.5	Couvert
7	S.	1-2	747.9	48	15.8	15.9	Couvert
8	ESE.	1-2	744.9	64	15.0	16.7	Quelques éclaircies.
9	ESE.	1-2	742.8	74	12.3	16.3	Couvert
10	S.	2	746.8	58	10.2	14.9	Couvert

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
63.237	0,0360	5.68	48.143	0,01820	3.76
63.091	0,0260	4.43	48.015	0,01314	2.73
61.336	0,0333	5.46	47.421	0,01694	3.36
62.641	0,0237	4.41	48.317	0,01300	2.68
63.038	0,0347	5.50	48.663	0,01754	3.58
62.818	0,0416	6.60	48.577	0,02103	4.33
63.142	0,0279	4.43	48.723	0,01411	2.88
62.239	0,0283	4.33	48.168	0,01431	2.96
133.374	0,0731	5.41	104.839	0,03712	3.53
133.034	0,0727	5.38	104.437	0,03676	3.58
133.261	0,0677	5.01	104.597	0,03423	3.26
133.949	0,0603	4.31	103.041	0,03049	2.95
133.550	0,0721	5.32	104.820	0,03646	3.47
136.088	0,0713	5.24	103.236	0,03605	3.42
134.231	0,0649	4.84	103.800	0,03232	3.16
133.032	0,0688	5.91	102.873	0,03479	3.40
134.224	0,0666	4.97	103.793	0,03368	3.24
136.110	0,0639	4.83	103.927	0,03332	3.17
133.964	0,0680	5.01	104.831	0,03438	3.27
133.314	0,0701	5.25	103.246	0,03555	3.44
134.520	0,0717	5.33	104.024	0,03636	3.48
133.418	0,0701	5.19	104.486	0,03555	3.40
133.333	0,0717	5.33	103.403	0,03636	3.52
132.161	0,0733	5.54	102.200	0,03717	3.63
133.319	0,0690	5.17	103.250	0,03499	3.38
134.191	0,0674	5.03	103.228	0,03418	3.31
134.463	0,0633	4.86	103.981	0,03341	3.18
134.643	0,0673	5.00	104.423	0,03413	3.27
134.933	0,0647	4.80	104.345	0,03418	3.27
133.366	0,0764	5.72	103.286	0,03874	3.73
133.012	0,0703	5.29	102.471	0,03563	3.47
132.333	0,0703	5.33	102.373	0,03390	3.30
134.177	0,0639	4.92	103.604	0,03342	3.22

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Mai							
11	SO.	2-3	750.3	72	8.4	13.6	Pluie
12	SE.	1	753.3	87	6.3	13.0	Pluie
13	SO.	1-2	756.9	68	16.7	15.4	Serein
15	SE.	0-1	754.3	53	23.0	19.7	Serein
16	N.	1	758.4	88	15.7	18.5	Orageux, couvert.
17	N.	1-2	761.1	55	13.6	17.9	Serein
18	E.	1	759.8	68	11.9	16.9	Serein
19	O.	2-3	752.5	71	16.8	16.6	Couvert
22	O.	0-1	759.6	61	13.1	15.9	Serein
23	SO.	0-1	758.4	61	15.7	16.9	Serein
24	SO.	1	757.4	59	20.5	18.4	Serein
25	S.	1	754.9	56	20.8	19.7	Serein
26	SE.	1-2	749.9	50	22.8	20.6	Serein, puis de la pluie
28	O.	1-2	757.1	»	19.2	17.0	Serein
29	NE.	0-1	757.2	49	19.2	18.5	Serein
30	NO.	0-1	759.6	83	14.9	17.7	Pluie
31	NE.	0	756.0	»	15.0	17.9	Pluie
Juin							
1	NE.	0	754.8	59	18.0	18.2	Serein
2	NE.	1-2	753.9	64	19.3	21.0	Nuageux.
4	NE.	0	747.8	56	20.3	20.6	Orage.
5	NE.	1	747.4	55	20.2	22.4	Temps clair
6	NE.	0-1	746.5	75	14.2	18.8	Couvert
7	E.	0	748.4	57	18.0	20.5	Pluie et éclaircies
8	OSO.	0-1	731.2	62	17.0	19.2	Pluie
9	O.	1	752.8	67	16.0	19.4	Pluies d'orage.
11	NE.	1	758.8	70	16.0	18.7	Couvert
12	NE.	1	762.0	62	14.7	17.6	Couvert
13	NE.	1-2	761.8	74	14.5	18.0	Couvert
14	NE.	0-1	753.2	79	15.0	18.1	Couvert
15	E.	1	748.9	64	17.0	19.2	Serein
16	SO.	2-3	754.7	61	18.2	17.8	Quelques éclaircies
18	SO.	2-3	752.1	64	13.6	16.7	Quelques éclaircies
19	NE.	0-1	752.6	59	13.5	17.1	Éclaircies
20	S.	1	753.5	62	15.0	16.8	Orageux.

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
135.427	0,0736	5.43	104.725	0,03732	3.56
136.351	0,0761	5.58	105.440	0,03859	3.65
135.542	0,0701	5.18	104.814	0,03555	3.39
132.305	0,0737	5.57	102.311	0,03737	3.65
135.720	0,0760	5.68	103.405	0,03854	3.72
134.725	0,0726	5.39	104.182	0,03682	3.53
135.124	0,0696	5.15	104.491	0,03529	3.37
134.182	0,0731	5.45	103.608	0,03707	3.57
135.723	0,0711	5.24	105.954	0,03606	3.40
134.859	0,0686	5.09	104.286	0,03475	3.33
133.672	0,0738	5.52	103.358	0,03742	3.62
132.437	0,0665	5.03	102.413	0,03372	3.29
130.939	0,0684	5.22	101.255	0,03469	3.42
134.481	0,0691	5.14	103.994	0,03494	3.35
133.555	0,0686	5.14	103.278	0,03469	3.35
134.497	0,0711	5.29	104.206	0,03595	3.47
133.722	0,0782	5.84	103.407	0,03955	3.83
133.314	0,0660	4.96	103.091	0,03338	3.23
131.322	0,0672	5.12	101.551	0,03398	3.34
130.042	0,0696	5.35	100.581	0,03519	3.49
129.235	0,0715	5.53	99.937	0,03616	3.69
130.943	0,0569	4.36	101.258	0,02877	2.84
130.660	0,0681	5.21	101.039	0,03444	3.40
131.978	0,0647	4.94	102.058	0,03272	3.20
132.177	0,0689	5.21	102.182	0,03484	3.40
133.720	0,0655	4.94	103.405	0,03312	3.19
135.000	0,0649	4.81	104.395	0,03282	3.14
134.703	0,0641	4.87	104.165	0,03242	3.11
133.085	0,0698	5.25	102.914	0,03540	3.43
131.596	0,0658	5.06	101.763	0,03327	3.26
133.550	0,0674	5.05	103.274	0,03408	3.29
133.772	0,0690	5.16	103.445	0,03489	3.36
133.604	0,0669	5.01	103.315	0,03383	3.26
133.960	0,0714	5.33	103.591	0,03610	3.47

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Juin							
21	SO.	0	732.9	66	16.8	17.1	Nuageux.
22	NO.	1-2	737.0	65	18.0	17.6	Nuageux.
23	O.	1	732.1	77	15.0	17.4	Pluie.
25	S.	0-1	731.7	60	20.2	19.7	Fortes pluies
26	SO.	2-3	736.2	65	17.4	19.4	Nuageux.
27	SO.	1	736.1	77	17.0	21.4	Nuageux.
28	S.	0-2	736.3	47	19.8	19.8	Nuageux.
29	SSE.	0-1	733.8	53	21.5	20.6	Clair
30	SSE.	1	737.5	42	23.8	23.4	Clair
Juill.							
2	NE.	1	753.9	68	22.4	22.6	Orage violent
3	SSE.	—	751.1	58	23.7	19.9	Serein
4	SO.	1	753.3	56	24.0	23.7	Serein
5	SO.	1-2	750.8	56	21.0	23.4	Serein
6	SSO.	1	752.0	75	19.0	22.6	Nuageux.
7	SO.	1-2	751.2	74	19.2	21.5	Orage vers le soir
9	SO.	3	753.3	60	22.0	22.5	Serein
10	SO.	2	751.0	61	19.0	21.8	Couvert
Août							
7	O.	1	753.1	81	16.2	18.0	Orage
8	S. et O.	2	746.3	65	16.0	18.0	Couvert
9	SO.	2	747.2	87	17.6	15.4	Pluie
13	S.	—	752.4	68	16.6	16.0	Pluie
14	SE.	1	750.5	61	21.0	17.8	Couvert
15	SO.	2	751.2	60	17.9	18.0	Couvert
17	SO.	1-2	758.0	83	12.4	18.4	Couvert
18	S.	2	759.9	76	16.0	18.2	Pluie
19	NNO.	1	758.8	78	17.0	18.8	Couvert
21	ENE.	0	759.5	70	18.0	20.4	Brumeux
22	E.	0-1	759.0	63	18.4	20.2	Serein
23	E.	0	759.7	65	18.6	20.2	Brumeux
24	NE.	1-2	758.9	82	16.4	21.2	Serein
25	NE.	0	757.0	78	16.0	20.4	Serein
27	O.	0	754.6	61	17.6	21.5	Brouillard
28	SO.	2	752.2	77	16.2	20.5	Couvert

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
133.658	0,0660	4.94	103.357	0,03337	3.22
133.084	0,0672	5.32	103.687	0,03398	3.27
133.445	0,0715	5.46	103.092	0,03616	3.49
132.786	0,0684	5.10	104.910	0,03459	3.41
132.795	0,0664	5.00	102.690	0,03358	3.26
132.280	0,0668	5.05	102.282	0,03378	3.30
132.738	0,0649	4.90	102.646	0,03277	3.10
131.396	0,0658	5.01	101.608	0,03277	3.22
130.387	0,0633	4.86	100.828	0,03201	3.17
130.266	0,0751	5.76	100.734	0,03811	3.77
131.529	0,0685	5.21	101.711	0,03475	3.41
129.407	0,0674	5.21	100.070	0,03449	3.39
129.170	0,0594	4.60	99.887	0,03013	3.01
131.538	0,0712	5.41	101.748	0,03621	3.55
131.537	0,0637	5.00	101.733	0,03332	3.29
130.235	0,0705	5.41	100.710	0,03575	3.56
130.818	0,0697	5.33	101.161	0,03535	3.48
133.496	0,0661	4.96	103.232	0,03352	3.24
131.874	0,0629	4.78	101.978	0,03190	3.12
133.676	0,0580	4.35	103.371	0,02941	2.84
131.263	0,0590	4.40	103.825	0,02992	2.88
132.780	0,0649	4.89	102.678	0,03293	3.20
132.781	0,0562	4.25	102.679	0,02853	2.78
133.766	0,0647	4.84	103.441	0,03283	3.17
134.296	0,0701	5.22	103.851	0,03555	3.41
133.655	0,0619	4.64	103.355	0,03139	3.03
132.720	0,0646	4.87	102.632	0,03276	3.19
132.476	0,0628	4.65	102.675	0,03185	3.09
132.902	0,0603	4.54	102.773	0,03058	2.97
132.162	0,0656	4.97	102.154	0,03327	3.23
132.283	0,0597	4.52	102.294	0,03027	2.95
131.109	0,0587	4.49	101.386	0,02977	2.93
131.351	0,0586	4.47	101.573	0,02972	2.92

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Août 29	SO.	1-2	733.5	75	17.0	19.7	Couvert
Sept. 1	S.	2	738.9	61	18.5	20.4	Incertain
2	SO.	2	743.6	70	16.7	19.8	Pluie intermittente
3	SO.	3	747.6	54	15.2	17.8	Vent violent
4	SO.	1-2	748.8	76	16.0	18.4	Pluie
5	S.	0-1	753.6	67	13.5	17.2	Couvert
6	SO.	1	752.3	76	13.6	17.3	Couvert
7	SO.	1-2	753.5	73	15.0	17.6	Sombre
10	SE.	2	754.7	77	14.5	16.8	Serein
13	NNE.	1	756.4	81	13.4	17.4	Serein
14	NE.	1	753.4	81	12.5	17.1	Serein
17	SE.	0	759.1	93	16.8	18.0	Pluie
18	SE.	0	758.1	92	13.5	17.1	Brouillard puis serein
19	NE.	0-1	751.9	83	11.0	17.7	Brouillard puis serein
20	NE.	1-2	749.1	72	14.5	18.3	Brumeux
21	S.	1-2	744.7	80	15.5	18.2	Nuageux
22	S.	0-1	754.8	82	13.0	17.0	Pluie
28	SO.	1-2	737.9	54	14.8	16.3	Pluie
29	SSO.	2	739.5	90	14.2	15.4	Pluie
Oct. 1	O.	1-2	748.5	88	13.0	14.6	Pluie intermittente
2	SO.	2	750.4	70	10.0	13.8	Pluie intermittente
3	SSO.	1-2	738.1	64	8.0	13.3	Couvert
4	SO.	2-3	750.2	70	9.0	13.4	Couvert
5	N.	0-1	753.8	90	8.0	12.9	Couvert faible pluie
6	N.	1	762.7	86	8.8	13.3	Pluie
8	NO.	0-1	764.6	82	10.2	13.5	Serein
9	OSO.	0-1	757.3	86	10.2	14.2	Serein
10	NE.	1-2	751.8	81	10.5	14.4	Serein
11	NE.	0	754.0	91	8.6	13.8	Brumeux
12	NE.	1	756.0	89	10.8	14.4	Brumeux
13	NNE.	—	757.2	94	10.0	14.7	Brumeux, brouillard
15	S.	2	749.6	79	12.2	13.6	Pluie
17	SO.	2-3	752.1	78	15.0	15.4	Couvert

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760 ^{mm} .	CO ² en volume à 0° et 760 ^{mm} .	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
132.102	0,0570	4.02	102.154	0,02890	2.83
133.995	0,0531	4.90	99.780	0,03200	3.20
130.228	0,0583	4.50	100.705	0,02966	2.94
132.249	0,0580	4.40	102.257	0,02941	2.87
132.292	0,0645	4.88	102.446	0,03272	3.19
133.729	0,0594	4.45	103.411	0,03012	2.91
131.421	0,0594	4.46	103.171	0,03012	2.91
133.443	0,0648	4.85	103.192	0,03286	3.18
134.182	0,0574	4.29	103.762	0,02941	2.80
134.100	0,0542	4.57	103.702	0,03104	2.99
133.746	0,0715	5.35	103.425	0,03625	3.49
133.225	0,0701	5.23	103.795	0,03555	3.41
134.610	0,0525	4.65	104.093	0,03169	3.04
133.104	0,0620	4.66	102.928	0,03144	3.05
132.204	0,0613	4.64	101.232	0,03108	3.03
131.468	0,0651	4.95	101.663	0,03301	3.24
134.075	0,0716	5.36	103.679	0,03631	3.49
131.393	0,0810	4.65	101.606	0,03103	3.05
132.249	0,0608	4.65	102.268	0,03083	3.01
133.428	0,0598	4.46	104.952	0,03033	2.93
135.268	0,0661	4.89	104.602	0,03352	3.20
132.865	0,0584	4.41	101.743	0,02961	2.88
134.463	0,0644	4.76	104.752	0,03266	3.11
136.715	0,0631	4.62	105.720	0,03200	3.02
137.846	0,0680	4.94	105.595	0,03448	3.23
137.088	0,0578	4.20	106.782	0,02931	2.74
136.297	0,0390	5.07	105.397	0,03509	3.32
135.148	0,0677	5.01	104.509	0,03433	3.28
135.938	0,0592	6.56	105.420	0,04523	4.28
135.927	0,0740	5.44	105.111	0,03753	3.56
135.950	0,0739	5.44	105.129	0,03747	3.55
135.226	0,0677	5.01	104.571	0,03433	3.29
134.593	0,0660	4.91	104.078	0,03347	3.21

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Oct.							
18	SO.	2-3	756.4	58	12.0	14.4	Serein
19	SO.	1-2	748.8	76	11.2	14.0	Couvert
20	OSO.	1-2	751.1	76	12.0	14.2	Pluie
22	SEE.	0-1	753.1	85	8.0	12.6	Serein
23	S	2	751.9	73	8.06	11.8	Serein
24	SO.	1-2	751.1	85	12.4	12.5	Pluie
25	SO.	1-2	752.1	83	14.8	14.1	Pluie
26	S.	1	756.1	66	13.0	14.6	Couvert
27	S.	1-2	757.1	86	10.4	14.5	Serein
29	E.	0-1	759.5	90	10.9	13.9	Brouillard
30	NE.	0-1	762.4	74	9.2	13.7	Incertain
31	NE.	0	760.9	77	11.2	14.0	Incertain
Nov.							
2	S.	0	757.4	80	7.0	12.3	Couvert
3	SE.	0-1	755.9	83	4.5	11.6	Couvert
5	SSO.	0-1	747.0	79	7.0	11.7	Serein
6	SO.	1-2	733.2	83	10.0	12.3	Nuageux
7	OSO.	0-1	744.6	88	9.0	13.0	Pluie
8	S.	1	748.8	70	9.4	12.6	Brumeux
9	SSO.	1-2	748.5	84	8.0	13.7	Pluie
10	S.	2-3	746.2	85	7.6	13.0	Couvert
16	SSE.	2	754.0	75	4.4	11.6	Pluie
17	SSEO.	1-2	751.3	63	4.0	14.6	Serein
19	SO.	1-2	755.8	74	7.8	11.6	Serein
20	SO.	2-3	754.2	79	6.8	10.9	Couvert
21	SSO.	2	755.5	82	6.6	11.0	Pluie
22	SO.	0-1	752.2	81	7.7	11.9	Faible pluie
23	SSO.	2	750.2	86	7.9	13.2	Pluie
24	S.	0-1	748.4	83	4.0	12.6	Faible pluie
26	S.	2-3	741.0	80	10.4	13.5	Couvert
27	SSO.	0-1	756.9	85	6.0	14.5	Faible pluie
28	SE.	0-1	765.0	87	3.0	13.9	Serein
29	S.	0	763.2	86	2.3	15.5	Serein
30	S.	0	761.0	70	3.4	16.0	Serein

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
136.196	0,0616	4.53	105.318	0,03124	2.96
134.825	0,0610	4.56	104.238	0,03093	2.96
135.162	0,0740	5.48	104.518	0,03753	3.61
136.519	0,0681	5.01	105.575	0,03453	3.26
136.765	0,0650	4.76	105.760	0,03296	3.11
136.196	0,0649	4.77	105.217	0,03291	3.12
135.006	0,0690	5.11	104.702	0,03499	3.33
135.835	0,0718	5.29	105.041	0,03641	3.46
136.054	0,0665	4.83	105.215	0,03372	3.20
136.882	0,0633	4.63	105.853	0,03210	3.03
137.541	0,0800	5.81	106.365	0,04057	3.80
137.088	0,0681	4.98	106.009	0,03453	3.35
137.500	0,0687	5.00	106.326	0,03484	3.27
137.645	0,0695	5.05	106.436	0,03524	3.39
135.686	0,0807	5.93	105.086	0,04092	3.88
132.776	0,0713	5.36	102.834	0,03616	3.50
134.683	0,0728	5.41	104.185	0,03692	3.53
135.718	0,0732	5.39	104.955	0,03712	3.53
134.955	0,0680	5.04	104.369	0,03448	3.29
134.968	0,0727	5.39	104.376	0,03687	3.52
137.282	0,0690	5.03	106.160	0,03499	3.29
134.929	0,0660	4.90	104.339	0,03347	3.20
137.619	0,0750	5.45	106.420	0,03803	3.56
137.735	0,0740	5.37	106.503	0,03753	3.58
138.097	0,0710	5.14	105.795	0,03600	3.36
136.765	0,0670	4.91	105.758	0,03398	3.21
135.588	0,0700	5.17	104.852	0,03550	3.38
135.614	0,0710	5.24	104.832	0,03600	3.42
133.700	0,0717	5.36	103.390	0,03636	3.51
135.899	0,0784	5.77	105.095	0,03976	3.77
136.080	0,0730	5.36	105.230	0,03702	3.51
136.571	0,0898	6.56	105.509	0,04554	4.29
135.860	0,0735	5.41	105.056	0,03727	3.54

DATES 1883.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Déc.							
1	S.	2	756.2	82	4.0	12.8	Couvert
3	SO.	1-2	744.9	81	5.6	13.2	Couvert et pluie
5	SO.	0-1	752.9	85	4.0	12.5	Neige
6	N.	0-1	754.0	gelé	4.3	13.9	Couvert
7	NE.	0-1	764.8	gelé	-9.8	12.6	Serein
10	S.	0	759.2	85	2.0	11.9	Brumeux
11	SO.	2-3	747.9	83	3.0	12.0	Pluie
12	NO.	3	743.3	70	7.0	13.1	Serein
13	SO.	1-2	752.2	82	5.0	14.6	Couvert
14	SO.	1-2	747.8	92	11.0	17.0	Pluie
15	SO.	2	750.8	85	5.6	14.5	Pluie
17	N.	0-1	756.9	85	4.2	13.3	Serein
18	N.	0	759.8	gelé	4.3	13.8	Couvert
19	N.	0-1	757.7	92	4.0	14.5	Couvert, puis pluie
20	SO.	0-1	754.7	97	4.8	15.0	Brumeux
21	NO.	0-1	752.3	97	7.4	16.3	Couvert, faible pluie
22	SO.	1	755.7	87	7.3	11.5	Couvert
24	O.	0	766.4	68	0.4	9.5	Couvert
26	E.	0-1	765.7	83	7.0	10.0	Brumeux
27	E.	0	762.3	87	3.1	10.5	Brumeux
28	SO.	0	761.2	98	4.0	10.5	Brumeux
29	SO.	0-1	759.7	80	3.0	10.0	Brumeux
31	E.	0	763.0	61	-0.7	7.5	Brumeux
1884							
Janv.							
2	OSO.	0-1	759.5	81	-5.5	6.0	Quelques éclaircies
3	O.	0-1	753.8	73	5.1	8.0	Couvert
4	O.	0	759.4	90	7.8	10.5	Serein
5	O.	0-1	757.7	87	7.5	11.0	Serein
7	NO.	2-3	753.3	78	7.8	11.0	Pluie
8	NO.	0-1	759.0	91	5.6	12.2	Brumeux
9	O.	0-2	762.7	87	6.3	12.0	Couvert
10	NO.	0-1	764.6	81	7.8	12.5	Couvert
11	NO.	2-3	754.3	54	6.0	12.0	Couvert
12	N.	1	760.2	82	4.2	11.0	Couvert

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volume de l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
136.872	0,0780	5.69	105.912	0,03955	3.72
134.618	0,0772	5.73	104.100	0,03915	3.75
136.132	0,0953	6.96	105.577	0,04833	4.56
135.830	0,0739	5.44	105.063	0,03747	3.56
143.692	0,0800	5.77	107.251	0,04057	3.77
138.071	0,0822	5.95	106.770	0,04168	3.89
133.886	0,0767	5.63	105.082	0,03869	3.67
134.386	0,0745	5.53	103.914	0,03778	3.62
135.097	0,0728	5.39	104.469	0,03692	3.52
132.782	0,0733	5.68	102.684	0,03829	3.72
134.903	0,0838	6.20	104.321	0,04249	4.06
136.763	0,0789	5.77	105.760	0,04001	3.80
137.011	0,0838	6.12	105.950	0,04249	4.09
135.896	0,0733	5.40	105.324	0,03829	3.62
134.024	0,0828	6.17	103.639	0,04199	4.03
134.024	0,0792	5.90	103.643	0,04016	3.86
137.645	0,0721	5.24	106.487	0,03656	3.46
140.890	0,0770	5.47	108.955	0,03905	3.56
140.451	0,0767	5.46	103.608	0,03889	3.57
139.320	0,0750	5.38	107.895	0,03803	3.51
139.300	0,0781	5.64	107.720	0,03960	3.66
139.313	0,0756	5.43	107.735	0,03834	3.55
141.528	0,0761	5.38	109.443	0,03859	3.53
441.726	0,0734	5.18	109.396	0,03722	3.39
139.306	0,0759	5.43	108.111	0,03849	3.55
138.964	0,0806	5.77	107.460	0,04087	3.79
137.330	0,0700	5.06	106.967	0,03550	3.31
137.520	0,0740	5.38	106.344	0,03753	3.52
137.867	0,0810	5.87	106.612	0,04108	3.84
138.653	0,0769	5.55	107.220	0,03900	3.63
138.710	0,0773	5.57	107.234	0,03920	3.64
137.076	0,0738	5.39	106.006	0,03742	3.52
148.834	0,0756	5.45	107.358	0,03834	3.56

DATES 1884.	Direction du vent.	Vitesse du vent.	Pression réduite à 0°.	Humidité.	TEMPÉRATURE		ÉTAT DE L'ATMOSPHÈRE.
					ext.	int.	
Janv.							
14	N.	0-1	761.8	83	5.4	12.5	Couvert
15	NE.	1	764.3	94	5.0	12.5	Serein
16	N.	0-1	766.9	90	6.1	13.5	Brumeux
17	N.	0	767.4	92	6.8	12.5	Brumeux
18	NO.	0-1	767.5	88	4.2	12.0	Couvert
21	NO.	1-2	766.7	92	3.0	9.2	Brumeux
22	SSO.	2-3	761.7	83	5.2	11.5	Couvert
24	SO.	3-4	752.0	54	5.5	11.5	Pluie
25	SSO.	2	748.5	77	2.3	11.0	Couvert
26	SSO.	3-4	738.8	79	5.0	11.0	Couvert
28	SO.	2-3	749.7	72	5.3	10.0	Serein
29	SSO.	1-2	752.1	95	3.8	10.5	Couvert
30	SSO.	3-4	754.8	78	11.5	13.5	Couvert, faible pluie
31	S.	1-2	752.9	77	10.4	14.5	Couvert
Fév.							
5	SSO.	1	763.1	85	5.8	14.0	Couvert
6	SSO.	0-1	761.9	85	3.4	14.0	Couvert
7	SO.	0	759.4	—	-0.8	14.0	Serein
8	SSE.	0	755.4	81	3.0	11.0	Nuageux
9	SE.	1	750.4	82	6.8	12.0	Couvert
10	S.	0-1	747.7	83	10.0	13.5	Couvert
12	S.	1-2	756.5	77	6.3	14.0	Serein
13	SE.	1-2	758.2	70	6.8	12.8	Serein
14	SE.	0-1	758.5	88	7.0	13.0	Serein
16	NE.	1-2	758.2	—	-0.8	12.5	Serein
17	ENE.	0-1	757.0	57	-0.5	11.8	Serein
19	ES.	1-2	753.1	84	6.0	9.0	Couvert
20	SE.	1-2	753.8	68	6.5	14.0	Couvert
21	S.	1-2	755.4	75	5.4	14.0	Couvert
22	S.	1-2	751.2	79	8.2	15.0	Couvert
23	S.	0-1	745.1	79	11.0	14.5	Pluie
24	SO.	2-3	746.1	77	6.6	13.5	Pluie
26	O.	2	750.5	86	3.9	12.5	Pluie
27	O.	0-1	754.5	83	-0.6	12.5	Faible pluie
28	NO.	0-1	753.4	87	-0.9	11.0	Couvert

Poids de l'air sec de l'aspirateur.	Poids de CO ² .	CO ² en poids dans 10 000 d'air.	Volumede l'air sec à 0° et 760mm.	CO ² en volume à 0° et 760mm.	CO ² en volume dans 10 000 d'air.
138.189	0,0805	5.82	106.861	0,04082	3.81
143.655	0,0787	5.65	107.221	0,03904	3.69
138.532	0,0800	5.77	107.126	0,04057	3.77
138.235	0,0810	5.81	107.668	0,04108	3.80
138.558	0,0790	5.66	107.913	0,04006	3.70
141.143	0,0769	5.45	109.145	0,03900	3.56
138.783	0,0775	5.48	107.320	0,03930	3.65
136.972	0,0716	5.23	105.916	0,03631	3.42
136.640	0,0669	4.90	105.663	0,03392	3.20
134.802	0,0709	5.26	104.242	0,03595	3.44
137.438	0,0660	4.81	106.280	0,03347	3.14
137.593	0,0697	5.07	106.399	0,03535	3.31
136.265	0,0747	5.48	105.373	0,03788	3.58
135.265	0,0748	5.53	104.598	0,03793	3.61
137.866	0,0805	5.84	106.611	0,04082	3.82
137.272	0,0630	4.60	106.152	0,03195	3.00
136.809	0,0742	5.42	105.794	0,03763	3.55
137.916	0,0682	4.95	106.648	0,03458	3.24
136.354	0,0669	4.91	105.443	0,03392	3.21
134.946	0,0644	4.78	104.353	0,03266	3.12
135.270	0,0689	5.06	105.377	0,03494	3.31
136.334	0,0681	4.96	106.199	0,03453	3.24
136.264	0,0742	5.41	106.446	0,03763	3.53
137.479	0,0733	5.48	105.312	0,03818	3.61
138.093	0,0710	5.14	106.787	0,03600	3.36
138.709	0,0661	4.77	107.263	0,03352	3.12
135.769	0,0627	4.63	105.990	0,03179	3.02
136.067	0,0801	5.88	105.220	0,04062	3.85
134.200	0,0712	5.29	104.132	0,03611	3.46
133.437	0,0745	5.56	103.496	0,03778	3.67
134.247	0,0633	4.71	104.122	0,03210	3.08
136.080	0,0696	5.12	105.230	0,03529	3.37
136.430	0,0616	4.51	105.808	0,03124	2.95
137.137	0,0736	5.35	106.357	0,03732	3.50

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES	3

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE DES QUESTIONS SOULEVÉES SUR LA COMPOSITION DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

1. La proportion d'acide carbonique contenue dans l'air est-elle la même en tous les points du globe?	9
2. L'altitude a-t-elle une influence sur la proportion d'acide carbonique de l'air?	12
3. La proportion d'acide carbonique est-elle la même sur les mers et sur les continents?	14
4. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec les saisons?	15
5. La proportion d'acide carbonique est-elle la même le jour et la nuit?	17
6. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la température?	19
7. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle par les temps de pluie, de neige, de brouillard?	<i>ib.</i>
8. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la direction du vent et avec son intensité?	21
9. Les sources locales d'acide carbonique augmentent-elles d'une manière sensible la proportion de ce gaz dans l'air?	25

CHAPITRE II.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

1. Proportion moyenne de l'acide carbonique contenu dans l'air de Liège.	26
2. Variations de la proportion d'acide carbonique de l'air de Liège	35
3. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec les saisons?	38

	Pages.
4. La proportion d'acide carbonique est-elle la même le jour et la nuit?	58
5. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la température?	59
6. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle par un temps de pluie?	40
7. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la direction du vent et avec son intensité?	41
8. La proportion d'acide carbonique varie-t-elle avec la pression barométrique?	45

CHAPITRE III.

MÉTHODE SUIVIE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DE L'AIR.

Description de l'appareil employé.	48
Préparation de l'eau de baryte et de l'acide chlorhydrique destinés à l'essai alcalimétrique	50
Essai alcalimétrique	51
Maniement de l'appareil. Pratique de l'analyse	52
Justification de la méthode d'analyse adoptée. — Son degré d'exactitude.	60
A. De la vitesse de circulation de l'acide carbonique par les tubes barboteurs.	ib.
B. De la dessiccation de l'air servant au dosage de l'acide carbonique	64
C. Le caoutchouc dissout de l'acide carbonique.	70
D. Expériences à blanc. Propriété de la baryte de se concentrer sur le verre.	71
Annexe au chapitre II. — Tableaux exprimant, dans l'ordre chronologique, les résultats de chaque analyse.	75