

ANALYSE DES GAZ

DESCRIPTION ET USAGE

DES

EUDIOMÈTRES

A FIL DE PLATINE

PAR J. COQUILLION

CAS LES PLUS USUELS DE L'ANALYSE DES GAZ

PARIS

J. BAUDRY, Libraire-Éditeur

15, RUE DES SAINTS-PÈRES

Même Maison à Liège

1881

ANALYSE DES GAZ

DESCRIPTION ET USAGE

DES EUDIOMÈTRES

A FIL DE PLATINE

PAR J. COQUILLION

CAS LES PLUS USUELS DE L'ANALYSE DES GAZ

DESCRIPTION ET USAGE

DE L'EUDIOMÈTRE

A FIL DE PLATINE

FONCTIONNANT SOUS L'EAU

L'appareil que nous allons décrire sous le nom général d'*Eudiomètre à fil de platine* peut servir à doser les mélanges gazeux dans les cas les plus usuels. Il est appliqué principalement à la mesure des gaz des foyers industriels ; à la recherche du grisou dans les mines, d'où le nom de *grisoumètre* qu'il a reçu dans ce cas ; il peut servir enfin au dosage du gaz de l'éclairage et à l'étude de la décomposition des composés carbonés en présence de la vapeur d'eau.

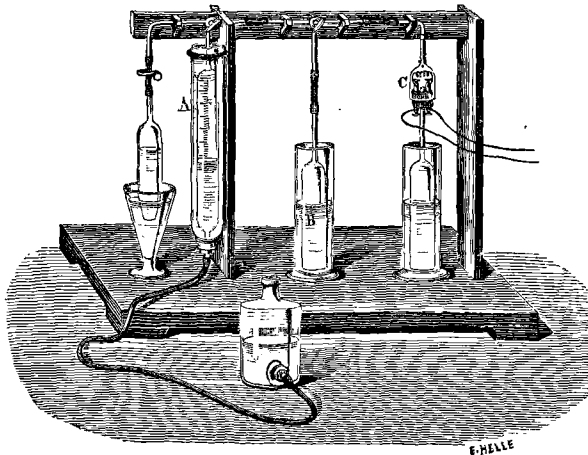
Principe de l'appareil

Lorsqu'on veut rechercher dans un mélange gazeux de petites quantités d'hydrogène ou de carbures d'hydrogène, on est obligé d'avoir recours à un mélange détonant ; l'*Eudiomètre à fil de platine* permet de supprimer complètement l'emploi de ce mélange, car le fil de platine ou de palladium porté au rouge blanc peut brûler les moindres traces d'hydrogène ou de carbures d'hydrogène en présence de l'oxygène de l'air.

Description de l'appareil

Cet eudiomètre se compose d'un tube gradué A (*fig. 1*), c'est le mesureur ; sa partie supérieure est capillaire et en forme de T ; elle porte un robinet percé à angle droit et situé au croisement des deux branches. Les graduations du tube portent des divisions en dixièmes. Ce mesureur est entouré d'un manchon plein d'eau qui peut recevoir un thermomètre pour indiquer les variations de température ; à sa base, il est relié avec un tube en caoutchouc qui vient s'adapter à un flacon que l'on peut soulever ou abaisser à la main.

La seconde pièce est une cloche en verre, B, terminée également, à sa partie supérieure, par un tube capillaire en forme de T, reliée au mesureur par un caoutchouc et portant un robinet à trois voies. Cette cloche est entourée d'une éprouvette



(Figure 1.)

contenant de la potasse ; elle est munie à son intérieur de tubes en verre destinés à multiplier les contacts du réactif avec les gaz.

La troisième pièce est le brûleur C, formé d'une petite cloche renversée et coudée, qui se raccorde avec la seconde pièce par un tube en caoutchouc. Cette petite cloche est fermée par un

bouchon en caoutchouc à trois trous. Dans deux de ces trous passent des tiges métalliques en laiton ou en platine, munies de vis à leurs deux extrémités. Les vis qui sont à l'intérieur doivent serrer un fil de platine enroulé en spirale, celles qui sont à l'extérieur pressent les fils qui se raccordent aux deux pôles de la pile. Dans le troisième trou du bouchon passe la tige d'une cloche analogue à la précédente, et qui est entourée d'une éprouvette. Il faut éviter de rendre cette tige capillaire, car les gaz trouveront un écoulement plus facile dans le cas d'une détonation, qu'il est, du reste, facile d'éviter avec quelques précautions.

Toutes ces pièces sont fixées à un cadre vertical et consolidées par de petits taquets ; le tout repose sur un support horizontal.

Dans les cas où l'on aura à analyser des mélanges gazeux complexes, il faudra compléter l'appareil par des réactifs appropriés ; on aurait pu faire usage de cloches analogues à la cloche à potasse ; mais comme, dans ce cas, les réactifs agissent lentement et qu'on ne peut agiter, il est préférable de se servir de doubles flacons, d'une capacité double ou triple de celle du mesureur. Ces doubles flacons peuvent être bouchés tous deux, mais le bouchon de l'un d'eux est muni d'un tube en verre, continué par un tube en caoutchouc fermé par une pince de Mohr ; ce tube peut s'adapter à la pointe du mesureur et le gaz être refoulé dans le flacon. Les deux réactifs dont on fait ordinairement usage sont : le chlorure de cuivre acide ou ammoniacal et le pyrogallate de potasse. Ce dernier devra être complètement à l'abri de l'air ; il suffira de verser un peu de benzine dans le flacon qui ne reçoit pas le gaz.

Mise en marche de l'appareil

Pour nous rendre compte de la manière dont fonctionne cet eudiomètre, il est nécessaire que le mesureur, le brûleur et les capillaires soient pleins d'eau. A cet effet, on remplit aux trois quarts d'eau acidulée le flacon élévateur ; on verse également

de l'eau ordinaire dans la dernière éprouvette, et de la potasse dans la première.

La manœuvre des robinets va nous permettre, en élevant ou en abaissant le flacon, de remplir tout l'appareil de liquide ; il est facile de voir, en effet, comment le mesureur peut être mis en communication, soit avec chacune des cloches, soit avec l'extérieur : le robinet de ce mesureur porte deux conduits, percés à angle droit ; lorsque l'un d'eux est vertical et dirigé en bas, que l'autre est à gauche du premier, le mesureur est en communication avec l'air extérieur ; lorsqu'il est à droite, il est en communication avec la cloche ou le brûleur. Le robinet de la cloche à potasse étant à trois voies, les conduits de la clef représentent un T ; lorsque le T est couché, la branche verticale en avant, la cloche peut communiquer avec le mesureur ; lorsque le T est renversé, c'est comme si le robinet n'existait pas, le gaz peut être refoulé dans le brûleur et l'eau peut monter dans les capillaires, selon que l'on élève ou que l'on abaisse le flacon. Il y a donc pour chacun des robinets deux positions pour déterminer le mouvement des fluides ; dans toute autre position, ces robinets sont fermés et interceptent les communications.

Si le robinet du mesureur est en communication avec l'atmosphère, il suffit de soulever le flacon pour expulser l'air et faire sortir l'eau de l'appareil ; on tourne alors le robinet du côté de la cloche à potasse, ce qui met cette dernière en communication avec le mesureur ; en abaissant le flacon, la potasse monte dans la cloche. Avec un peu d'habileté, on peut tourner le robinet juste au moment où la potasse arrive au contact de la clef. En tournant de 90° et continuant à abaisser le flacon, on fait monter l'eau de la dernière cloche dans le brûleur, puis dans les capillaires ; l'air que cette cloche contenait arrive dans le mesureur, on l'expulse, et le liquide sort par la pointe du mesureur. En fermant le robinet, l'eudiomètre est prêt à fonctionner, puisque tout est plein d'eau.

Manière d'opérer

Supposons que le gaz à mesurer ait été transvasé dans un

cylindre terminé par un tube en caoutchouc et serré par une pince de Mohr ; ce petit cylindre plonge, d'une part, dans un verre à pied plein d'eau, et est adapté, d'autre part, à la pointe du mesureur, ce qui doit être fait sans qu'il y ait de l'air introduit par le bout de tube en caoutchouc. On tourne alors le robinet de façon à établir la communication entre le tube qui contient le gaz et le mesureur, on appuie sur la pince de Mohr, on abaisse le flacon, le gaz se rend dans le mesureur et on en prend un volume déterminé. Pour mesurer ce volume, il faut le limiter exactement entre la division zéro qui est en haut du mesureur et l'une des autres divisions ; à cet effet, on met en communication le mesureur et la dernière cloche, on abaisse le flacon avec la main, l'eau vient donc s'arrêter à la base du tube capillaire près de la division zéro ; on ferme le robinet et on attend, pour faire la lecture, que l'eau qui mouille les parois du verre se soit écoulée ; au bout de deux à trois minutes, on soulève légèrement le flacon, de telle sorte que le niveau de l'eau dans le mesureur et dans le flacon se trouve sur une même ligne horizontale ; on note alors la division en face de laquelle on se trouve : on a le volume gazeux.

Passage du gaz dans la cloche à potasse. — On peut rechercher tout d'abord si le volume gazeux ne contient pas d'acide carbonique ; il faut, pour cela, le faire passer dans la cloche à potasse ; à cet effet, on tourne convenablement les robinets, de façon à mettre en relation le mesureur et la cloche à potasse, puis on soulève le flacon : un peu d'eau contenue dans les capillaires tombe dans la potasse ; le gaz arrive au contact du réactif, où on le fait aller et venir plusieurs fois ; on le ramène ensuite dans le mesureur, en ayant soin de tourner le robinet à trois voies dès que la potasse est en haut de la cloche ; en continuant à abaisser le flacon, l'eau du brûleur arrive à son tour dans les capillaires, jusqu'au zéro ; on ferme le robinet du mesureur, on attend un peu pour que l'eau s'écoule, puis on fait la lecture, comme il a été dit précédemment.

Passage des gaz dans le brûleur. — Pour faire passer les gaz

dans le brûleur, il suffit de tourner le robinet du mesureur, de façon à le mettre en communication avec ce tube ; le robinet de la cloche à potasse restant fermé, c'est-à-dire ayant sa branche verticale tournée en l'air, on soulève alors le flacon et le gaz arrive sur le fil de platine, puis de là dans la cloche qui suit le brûleur. C'est à ce moment que l'on met les deux tiges en communication avec les Bunsen qui servent à faire rougir le fil. On peut refouler le gaz plusieurs fois, jusqu'à ce que l'on juge que tout soit brûlé. Il vaut mieux que le gaz ait une vitesse faible, il brûle plus facilement : il convient donc de manœuvrer le flacon avec assez de lenteur. On ramène ensuite le gaz dans le mesureur en remplissant d'eau les capillaires, on fait cesser la communication avec les piles et on fait la lecture, comme il a été expliqué précédemment. On peut ensuite faire passer le gaz dans la potasse, puis faire la lecture dans le mesureur.

Il est important qu'au moment du passage des gaz, le courant soit assez énergique pour rougir à blanc le fil de platine.

Passage des gaz dans les doubles flacons à réactifs. — Avant de faire passer les gaz dans le brûleur, il peut arriver qu'on veuille les faire passer dans un autre réactif, le chlorure de cuivre acide ou ammoniacal, qui absorbe tout à la fois l'oxygène et l'oxyde de carbone; à cet effet, tandis que le gaz est refoulé dans la cloche à potasse, que l'eau est montée dans les capillaires, on tourne le robinet du mesureur de façon que le liquide sorte par sa pointe, puis on ferme ce robinet ; on enlève la petite cloche qui contenait le gaz à analyser, et on fixe à la pointe du mesureur l'extrémité du tube en caoutchouc qui est relié à un double flacon plein de réactif, et serré par une pince de Mohr ; si on a eu soin de refouler ce réactif jusqu'à l'extrémité, on voit qu'il n'y a pas d'air et que le gaz pourra passer directement dans le premier flacon en appuyant sur la pince de Mohr ; à cet effet, il faut ramener le gaz dans le mesureur et le refouler dans le double flacon, puis agiter celui des deux qui contient le gaz et le réactif ; quand on juge l'absorption terminée, on ramène le gaz dans le mesureur et on fait la lecture. On peut, sans grand

inconvéniént, faire arriver le réactif jusqu'à la division zéro, les quelques gouttes qui peuvent tomber dans le mesureur se dissolvent dans l'eau. Quand on veut commencer par le pyrogallate, il faut se munir d'un double flacon analogue et prendre les mêmes précautions pour refouler le gaz, l'agiter en présence du réactif et le ramener dans le mesureur ; le flacon qui ne reçoit pas de gaz est isolé de l'air extérieur par un peu de benzine.

Dans quelques appareils du même genre qui ont servi à doser les gaz, on avait cru devoir mettre ces réactifs dans des cloches faisant suite à la cloche à potasse ; mais comme l'absorption est longue, il fallait attendre souvent une demi-heure, et on n'était pas sûr qu'elle fût complète ; en refoulant le gaz dans des doubles flacons, et agitant, l'absorption se fait aussitôt.

Emploi de l'hydrogène pour doser l'oxygène

Dès que l'on est familiarisé avec l'appareil, on peut procéder à l'étude des différents cas que l'on rencontre dans la pratique ; quand le mélange ne contient pas d'hydrocarbures, qu'il contient de l'oxygène et de l'acide carbonique, on peut ne pas avoir recours au pyrogallate, mais bien plutôt à la combustion par l'hydrogène ; d'après Bunsen, c'est le procédé le plus exact, et il est facile d'avoir toujours ce gaz à sa disposition ; il suffit de prendre à cet effet une cloche avec une éprouvette terminée à sa partie supérieure par un bout de tube en caoutchouc serré par une pince de Mohr ; en plaçant quelques morceaux de zinc au fond de cette cloche, la remplissant d'eau légèrement acidulée, l'hydrogène se dégagera à la partie supérieure, refoulera l'eau dans l'éprouvette ; en adaptant cette cloche à la pointe du mesureur, avec les précautions que l'on a prises dans le cas des doubles flacons, on pourra prendre un volume d'hydrogène qui permettra de brûler tout l'oxygène. La diminution de volume indiquera la vapeur d'eau formée, et le tiers du volume disparu sera l'oxygène. Si l'on craint une détonation, on prend de l'hydrogène en excès pour l'éviter.

Erreurs que l'on peut commettre

Quand on a opéré avec cet appareil et que l'on s'est assuré que les caoutchoucs serrent bien, que les robinets ne fuient pas, on peut se demander quelles sont les erreurs que l'on peut commettre ; ce sont : 1° les erreurs de lecture ; 2° les erreurs par suite de l'échange des gaz en présence de l'eau. Les premières sont inhérentes à tous les appareils ; les secondes peuvent être atténuées considérablement si l'analyse ne dure qu'un temps limité, car en opérant comparativement sous le mercure et sous l'eau, je n'ai trouvé que des différences variant entre deux ou trois des subdivisions du tube gradué ; on devra éviter de laisser sous l'eau pendant une demi-heure ou une heure les gaz que l'on veut analyser : leur composition, pendant ce temps, pourrait changer notablement.

Moyen de prendre les gaz

Les méthodes pour recueillir les gaz ont été indiquées par différents auteurs, notamment par Bunsen ; je ne reviendrai pas sur ce qui a été dit à cet égard, je me contenterai seulement d'indiquer comment j'ai pu recueillir, d'une manière très-simple, les gaz provenant des foyers industriels ou ceux qui sont produits par la combustion incomplète des matières organiques, comme, par exemple, la fumée de tabac.

Dans les foyers industriels, lorsqu'il s'agit de prendre des gaz refroidis ou légèrement chauds, on peut plonger dans le mélange gazeux un tube en porcelaine ou en verre ; mais quand il s'agit de gaz très-chauds, il faut avoir recours à un tube en cuivre autour duquel circule un courant d'eau froide ; au tube plongé dans le mélange on adapte, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, une petite pompe aspirante et foulante, également en caoutchouc et qui a la forme d'une poire ; elle est reliée, d'autre part, à un tube en verre dont l'extrémité plonge dans un vase plein d'eau. En pressant avec la main sur la poire, on aspire les gaz dans le tube du foyer et on les refoule dans le tube en verre. Après une ou deux minutes de cette manœuvre,

lorsqu'on a purgé l'appareil de l'air qu'il contenait et qu'on est certain que ce sont les gaz du foyer qu'on aspire et qu'on refoule, on détache le petit tube mobile en serrant le caoutchouc qui le termine avec une pince, on le transporte, avec le verre à pied, auprès de l'appareil et on l'adapte à la pointe du mesureur.

Si l'on veut recueillir de la fumée de tabac pour l'analyser, on peut opérer de même, fixer le cigare allumé à un tube en caoutchouc qui se raccorde à la pompe aspirante, et adapter à l'autre bout un tube en verre qui plonge dans l'eau. On n'a qu'à détacher ce tube et à l'adapter à l'appareil, lorsqu'il est plein de fumée.

Nous examinerons quelques-uns des cas qui se présentent habituellement dans la pratique.

Cas usuels

Analyse de l'air. — Gaz des cheminées industrielles

Az, CO², O.

C'est le cas de l'analyse de l'air, mais la petite quantité de CO² n'est pas appréciable; quant à l'oxygène, on peut le doser avec le brûleur en prenant un grand excès d'hydrogène pour éviter la détonation. C'est aussi le cas de presque toutes les cheminées industrielles qui, tout en laissant échapper des particules solides, brûlent avec un grand excès d'air; on trouve des proportions de CO² variant de 5 à 12 % et des proportions d'oxygène sensiblement inverses de 12 à 5 suivant les cas. L'azote est calculé par différence.

Cas des gazogènes alimentés au coke. — Soit maintenant le cas de :

Az, CO², CO, H

qui se présente dans le cas des gazogènes alimentés au coke. On peut opérer ce dosage par les absorbants et brûler l'hydrogène en dernier lieu; mais on peut tout aussi bien trouver CO et H par combustion. Après avoir absorbé CO² par KO, on ajoute de l'air en proportion suffisante pour opérer la combustion, on

observe la contraction c qui en résulte, puis la contraction c' après le passage dans la potasse; si on pose :

$$x = \text{CO}, \quad y = \text{H},$$

on a :

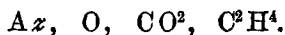
$$x + 2y = c$$

$$x = c'$$

qui permettent de calculer CO et H.

Dans une deuxième expérience on peut absorber CO par le chlorure cuivreux, ce qui donnera une vérification. L'azote est obtenu par différence.

Cas ordinaire de l'atmosphère des mines à grisou. — Soit à doser :



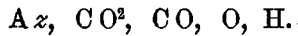
Ce cas se présente habituellement dans les mines qui contiennent du grisou. On dosera d'abord l'acide carbonique, puis, si l'on juge que l'oxygène est suffisant pour brûler tout le protocarbure, on fera passer directement le mélange sur le fil de platine au rouge, on observera la contraction qui sera le double du volume C^2H^4 ; en faisant ensuite passer les gaz dans la potasse, la contraction nouvelle sera moitié de la précédente, égale, par conséquent, à celle de C^2H^4 . On vérifiera quelle est la proportion d'oxygène restant, en ajoutant un excès d'hydrogène et opérant la combustion, ou bien en absorbant ce gaz par le pyrogallate. L'azote s'obtient par différence.

Le plus souvent on se contente de chercher la proportion d'acide carbonique et de protocarbure que contient le gaz de la mine; on voit comment il est facile d'obtenir ce résultat et même de graduer un tube mesureur qui donne de suite la proportion en centièmes; il suffit, si l'on marque zéro en bas de ce tube, de marquer 1, 2, 3, etc., à chaque 2 centimètres cubes ou à chaque centimètre cube, s'il y a seulement 50 divisions; l'intervalle devra être divisé en 10 parties égales, ce qui donnera des millièmes. C'est là le but du *Grisoumètre* de laboratoire

pour lequel j'ai adopté quelquefois la graduation suivante : le tube mesureur est de 25 centimètres cubes, la partie supérieure est élargie et mesure 20 centimètres cubes, la partie rétrécie 5 centimètres cubes divisés en 10, et chaque division porte des dixièmes à son tour; le zéro est en bas; l'appareil indique ainsi directement la proportion en centièmes et millièmes.

Dix petits tubes en verre, contenus dans une boîte et remplis d'eau, peuvent être vidés en un point quelconque de la mine, et rapportés près de l'appareil; chacun d'eux a une capacité de 60 centimètres cubes environ et permet, par suite, de faire deux observations qui devront être concordantes.

Cas des foyers qui brûlent incomplètement. — Les foyers qui brûlent incomplètement renferment généralement :



On se débarrasse de CO^2 par la potasse, et s'il n'y a pas assez d'oxygène pour brûler CO et H , on prend de l'air, on observe la contraction après la combustion et après la potasse.

L'absorption par la potasse donne CO^2 , dont le volume égale celui de CO . La contraction de ce dernier volume par combustion a été moitié de celle de CO^2 ; la contraction restante représente l'eau formée, d'où on déduit l'hydrogène. On connaîtra l'oxygène si on détermine par une nouvelle combustion celui qui reste. L'azote s'obtiendra par différence. L'acide carbonique varie de 9 à 12 ou 13 %, l'oxygène de 10 à 6, l'oxyde de carbone de 1 à 2, et l'hydrogène, lorsqu'il existe, n'excède guère $1/2$ à 1 %. La proportion des gaz dépend, du reste, du moment où la charge a été faite.

Cas de la fumée de tabac. — Les quantités de carbures d'hydrogène qui sont inappréciables dans la plupart des cas précédents, deviennent facilement appréciables dans le cas de la fumée de tabac, par exemple. En effet, dans toutes les analyses que j'ai faites, j'ai toujours rencontré du gaz C^2H^4 et pas d'hydrogène; la proportion des gaz dépend du tirage plus ou moins rapide de la fumée; avec un tirage faible on trouve une plus

grande quantité d'acide carbonique. Je donnerai l'une de ces analyses. En ne dosant ni la nicotine ni les produits goudronneux, j'ai obtenu pour 100 volumes :

$$\begin{array}{r} \text{CO}^2 = 11,81 \\ \text{O} = 7,27 \\ \text{CO} = 6,29 \\ \text{C}^2 \text{H}^4 = 3,12 \\ \text{Az} = 71,49 \\ \hline 99,97 \end{array}$$

Je me suis parfaitement assuré, par la méthode de combustion et par celle des absorbants, que le gaz $\text{C}^2 \text{H}^4$ était bien contenu dans la fumée de tabac; quant au gaz CO , il s'y trouve en plus grande proportion et c'est lui qui doit causer les malaises que certaines personnes éprouvent.

Cas des gazogènes alimentés par la houille. — Dans le cas des gazogènes alimentés par la houille, on trouve généralement :

$$\text{Az}, \text{CO}^2, \text{CO}, \text{C}^2 \text{H}^4, \text{H}$$

et, de plus, des traces de bicarbure d'hydrogène, de benzine, d'acétylène, etc.

Dans ce cas, après avoir absorbé CO^2 , puis CO , on prend un excès d'air tel que son oxygène puisse brûler les deux autres gaz et qu'il n'y ait pas détonation, et on observe : 1° la contraction c après le passage sur le fil de platine; 2° la contraction c' après le passage dans la potasse; si on pose :

$$\text{C}^2 \text{H}^4 = y, \quad \text{H} = z$$

on a les deux équations à deux inconnues :

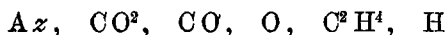
$$2y + 2z = c$$

$$y = c'$$

qui permettent de calculer y et z .

En général, les proportions de CO^2 varient de 3 à 6; celles de CO , de 20 à 25; celles de $\text{C}^2 \text{H}^4$, de 4 à 2,2; celles d'hydrogène, de 10 à 5, et Az , de 56 à 64.

Il est bon d'observer que beaucoup de ces analyses peuvent être réalisées par combustion sans avoir recours à d'autres absorbants que la potasse; le chlorure de cuivre et le pyrogallate pourront être employés comme contrôle, ainsi que dans les cas plus complexes où l'on a six gaz, par exemple :



On commencera par absorber CO^2 , puis O par le pyrogallate, et on retombera dans le cas précédent.

Cas du gaz de l'éclairage. — Il est possible enfin, avec le même appareil, d'analyser le gaz de l'éclairage en se servant de réactifs appropriés; depuis les analyses de M. Berthelot, on sait que ce gaz contient des vapeurs de benzine qui lui donnent son pouvoir éclairant, de l'hydrogène bicarboné et des carbures homologues. Pour absorber la benzine, on emploie l'acide azotique monohydraté, et pour absorber C^4H^4 et ses homologues, on peut employer le brôme. Ces liquides ne sont pas maniables. On ne peut les laisser à l'air à cause des vapeurs qu'ils répandent. J'ai dû employer, pour mettre le gaz en contact avec ces réactifs, une disposition spéciale. A cet effet, je me sers de deux petites cloches pleines d'eau reposant sur des éprouvettes. Ces cloches sont surmontées d'un petit réservoir de 20 à 25 centimètres cubes environ et qui contient le réactif; ce réservoir est fermé par un bouchon rôdé à l'émeri. Au col de ce petit réservoir se trouve un robinet percé de part en part; en le tournant légèrement on pourra faire passer du brôme ou de l'acide azotique dans la cloche quand le gaz s'y trouvera. Pour y faire arriver le gaz que l'on veut analyser, on prolonge le robinet suivant son axe et on perce un trou dans cette direction; ce trou vient s'ouvrir latéralement dans la cloche quand le robinet est tourné convenablement, mais il ne coïncide pas avec celui qui est percé de part en part. Si on adapte le caoutchouc qui prolonge la clef du robinet et est serré par une pince à la pointe du mesureur, avec la précaution de ne pas laisser pénétrer d'air, on peut refouler le gaz dans la cloche; on y fait pénétrer ensuite les vapeurs d'acide nitrique ou de brôme, en tournant

légèrement le robinet, puis on ramène le gaz dans le mesu-
 reur, on le fait passer dans la potasse et on fait la lec-
 ture ensuite. Quand on aura ainsi dosé l'acide carbonique, les
 vapeurs de benzine, le gaz C^4H^4 , il restera l'oxygène, l'oxyde
 de carbone, l'hydrogène, le proto-carbure d'hydrogène et l'azote,
 on rentrera dans le cas précédent et on emploiera la méthode
 des réactifs et la méthode par combustion. Les caoutchoucs
 doivent glisser facilement sur le verre, sans trop serrer, pour
 remplacer facilement un réactif par un autre. Il est bon d'ajouter
 que le gaz de l'éclairage, bien purifié, ne contient pas sensiblement
 d'hydrogène sulfuré ; le gaz parisien contient plutôt des traces
 de gaz ammoniac, qui décolorent la dissolution bleue iodo-
 amidonnée; quant aux petites portions d'acétylène qu'il contient,
 elles ne sont pas sensibles dans 100 centimètres cubes, et l'ap-
 pareil ne permet pas de doser les faibles proportions de ce gaz
 qui donne, comme on sait, un précipité rouge-brique d'acétylure
 de cuivre avec le chlorure de cuivre ammoniacal.

Je donnerai l'analyse suivante, obtenue sur 42 vol.; quand
 les réactifs sont bien préparés, il suffit de 20 minutes ou une
 demi-heure pour opérer:

CO^2	=	0,6
Vapeurs de benzine	=	0,6
C^4H^4 et homologues	=	1
O	=	0,5
CO	=	3,4
C^2H^4	=	8,2
H	=	24,2
Az (par différence)	=	3,5
		42

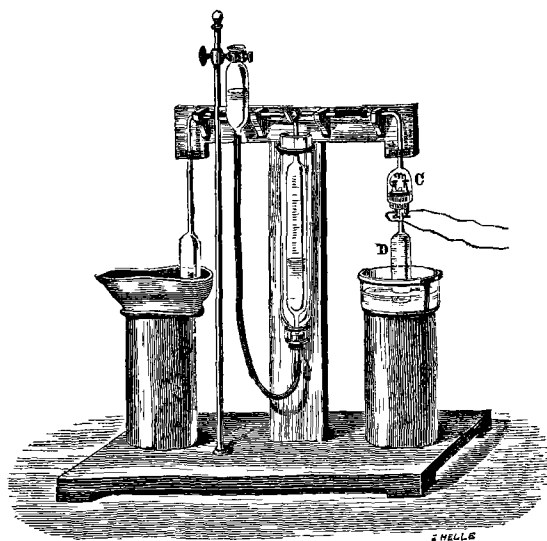
DESCRIPTION
DE L'EUDIOMÈTRE

A FIL DE PLATINE

POUR OPÉRER SOUS LE MERCURE

Au lieu d'opérer sous l'eau, on peut se proposer d'opérer sous le mercure avec toute la précision des meilleurs appareils. Dans ce but, j'ai fait quelques modifications à l'appareil précédent ; il importe de les décrire.

Le mesureur (*fig. 2*), dont la capacité est de 40 à 50 cen-



(Figure 2.)

timètres cubes seulement divisés en dixièmes, est soudé directe-

ment à la petite cloche renversée qui forme le brûleur; il est entouré d'un manchon rempli d'eau, avec un thermomètre pour indiquer les variations de température. Le brûleur C est fermé par un bouchon à trois trous; dans deux de ces trous passent les tiges destinées à serrer le fil de platine et qui doivent se trouver sous le mercure; leur extrémité ainsi que les vis sont en platine; de plus, comme ces tiges doivent être isolées du mercure, elles portent une gaine en ivoire ou en verre qui s'avance tout près de l'extrémité où est fixé le fil de platine; quant à l'extrémité de la cloche qui s'engage dans le troisième trou, son niveau doit se trouver un peu au-dessous de la partie métallique des tiges; le fil ne rougit que lorsque le mercure cesse d'être en contact avec la platine pour être en contact avec la gaine de verre. La cloche D, qui passe par le troisième trou du bouchon, repose sur un petit cristallisoir où le mercure monte et descend.

Au lieu d'être relié à un flacon, le mesureur est rattaché, par un caoutchouc très-épais, à un tube qui se meut de bas en haut ou inversément le long d'un support mobile, ou bien à la main, si l'on veut.

A la pointe du mesureur peut se fixer un entonnoir ou une cloche coudée à angle droit, qui plonge d'une part dans la cuve à mercure en porcelaine et qui, d'autre part, est reliée par un caoutchouc à la pointe du mesureur; elle peut aussi être soudée au mesureur. Toutes ces pièces sont fixées sur un cadre vertical reposant sur un pied.

Mise en marche de l'appareil

Pour que l'appareil soit prêt à fonctionner, il faut que le brûleur, les capillaires et les cloches soient remplis de mercure; on verse à cet effet du mercure dans le tube élévateur, puis on tourne le robinet pour mettre en communication le mesureur et le brûleur; en abaissant le tube élévateur, le mercure monte dans le brûleur et vient bientôt se déverser dans le mesureur; on refoule l'air sous la cloche de devant jusqu'à ce que le mercure se déverse par la pointe. Pour enlever l'air de cette cloche,

on prend une pipette courbe dont la pointe remonte jusqu'au sommet et on aspire.

Dans ces conditions, le mercure remplissant l'appareil doit rester stationnaire si le robinet est bien rôdé; s'il y a des fuites, on le voit descendre dans le tube capillaire du mesureur.

Manière d'opérer

Pour analyser les gaz, on devra tout d'abord les transvaser sous le mercure dans de petites éprouvettes, que l'on portera sur la cuve en porcelaine; le gaz alors sera transvasé sous la petite cloche; on ne prendra que la portion qui doit être analysée, l'excédant sera retiré au moyen de la pipette. Le gaz transvasé, on le mesure, en le faisant passer dans le tube gradué et ramenant le mercure jusqu'à la naissance du tube capillaire, au zéro; on établit le niveau du mercure dans le tube élévateur sur la même ligne horizontale que dans le mesureur; on vise avec une lunette la division correspondante, ce qui donne le volume gazeux. On refoule ensuite le gaz sous la cloche qui repose sur la cuve à mercure; on y introduit avec un fil de platine une balle de potasse, pour absorber l'acide carbonique; on mesure de nouveau le gaz, et on peut, en faisant tourner le robinet, le faire passer à volonté sur le brûleur, ou le ramener sous la petite cloche de la cuve à mercure et y faire passer une balle de papier mâché imprégnée soit de pyrogallate, soit de chlorure cuivreux, selon les cas que l'on aura à analyser.

Les gaz devront se trouver dans des proportions telles qu'ils ne donnent pas lieu à un mélange détonant lorsqu'il s'agira de les brûler; il sera facile aussi de doser l'oxygène par sa combustion avec l'hydrogène.

Les balles à réactif peuvent être préparées, comme le recommande Bunsen, avec du papier mâché, formé de papier buvard qu'on presse dans un moule à balle en fer autour d'un fil de platine et qu'on sèche à 100 degrés. Mais comme ces balles sont encore longues à préparer, qu'on introduit un peu d'air avec elles, on peut tout aussi bien introduire le réactif

sous forme liquide avec une petite pipette courbe ; l'absorption est facilitée par les mouvements de va et vient du gaz. Lorsque, ensuite, on la juge complète, on fait passer en partie le gaz dans le mesureur ; on s'arrête lorsque le réactif arrive à la partie supérieure de la cloche. A ce moment, on ferme le robinet et on aspire le réactif avec une pipette ; puis on ramène le gaz dans le mesureur, et on fait la lecture.

Pour faire une seconde analyse, il sera bon d'essuyer la cloche avec du papier buvard ou d'y faire passer un peu d'eau pour la laver.

Ce même appareil peut servir sous l'eau si l'on enlève la petite cloche qui repose sur la cuve à mercure ; on pourra introduire par la pointe du mesureur des doubles flacons à réactifs : il en faudra un contenant de la potasse, puisqu'ici l'on n'a pas de cloche.

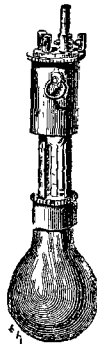
On pourra considérer les différents cas que nous avons vus précédemment et opérer comme nous l'avons indiqué.

GRISOUMÈTRE PORTATIF

Le grisoumètre portatif sert à rechercher le grisou dans les mines et peut spécialement être utile pour donner des indications lorsque la lampe des mineurs n'en donne pas. L'appareil, en effet, peut révéler 1/4 % de gaz protocarboné, et aucune lampe, examinée par l'œil le plus exercé, ne peut indiquer de si petites quantités de grisou.

Description

L'appareil se compose (*fig. 3*) d'une petite cloche de 12 à 15 centimètres cubes de capacité, continuée par un tube gradué



(Figure 3.)

qui se termine lui-même par une portion élargie; c'est à cette dernière partie que s'adapte une poire en caoutchouc qui termine l'appareil. La petite cloche supérieure est fermée par

un bouchon en caoutchouc muni de trois trous; dans deux de ces trous s'engagent deux tiges de platine munies de vis également en platine et servant à fixer les deux extrémités d'un fil de même métal. Ces deux tiges sortent un peu hors du bouchon et présentent deux cavités où s'engagent les deux extrémités d'une fourchette qui peut être mise en relation avec les deux pôles de la pile Planté; un petit verrou placé sur le trajet du câble permet d'établir ou d'intercepter la communication. Le troisième trou du bouchon porte un tube de cuivre avec robinet que l'on peut ouvrir et fermer à volonté. Ajoutons que tout le système est entouré d'un manchon en cuivre muni de deux fentes qui permettent de voir le fil de platine et les graduations du tube. Ce manchon s'arrête à la hauteur de la poire en caoutchouc et présente un rebord faisant saillie; un petit cordon peut être fixé à l'appareil et permet de le porter en bandoulière, tandis que, d'un autre côté, on peut porter de la même façon une pile Planté, perfectionnée par Trouvé, dont le poids n'excède pas 400 à 500 grammes; le câble est placé dans une poche.

Pour que l'appareil puisse fonctionner, il faut qu'il contienne de l'eau jusqu'à une des divisions du tube gradué. Pour faire une prise de gaz, on ouvre le robinet, on presse sur la poire en caoutchouc, l'air sort, puis le gaz ambiant rentre si on cesse de presser sur la poire; on le fait sortir une seconde fois pour être bien sûr qu'il ne reste plus d'air; l'eau revient au niveau des divisions; on ferme alors le robinet et l'on attend, avant de faire une expérience, une ou deux minutes pour que l'eau s'écoule le long des parois de la cloche. Un petit anneau mobile, qui glisse le long du tube gradué, peut servir de repère à la division où l'eau s'arrête.

Quand le niveau est fixe, on assujétit l'un des bouts du câble à la pile, tandis qu'on introduit la fourchette qui termine l'autre extrémité dans les deux tiges, on pousse le petit verrou qui se trouve sur le trajet du câble, en avant de la fourchette, et l'on établit ainsi la communication; le fil rougit; en répétant deux ou trois fois l'expérience pendant deux ou trois secondes chaque

fois, on peut être sûr qu'on a brûlé les petites parties de gaz carboné contenues dans le tube. On attend ensuite trois ou quatre minutes pour le refroidissement; s'il y a du grisou, l'eau ne tarde pas à monter au-dessus du point qu'elle occupait et son niveau se fixe à une division supérieure; s'il n'y a pas de gaz carboné, l'eau reste un peu au-dessous de la division qu'elle occupait, car la température s'est un peu élevée. Pour graduer l'appareil, on introduit un mélange de 1 % d'hydrogène proto-carboné dans le brûleur, on fait rougir le fil jusqu'à ce que le gaz soit brûlé, on attend que le refroidissement se soit opéré; l'eau monte au-dessus du point qu'elle occupait, on divise l'intervalle en quatre parties égales et on prolonge les divisions. Avec la proportion de 2 %, l'eau doit monter jusqu'au-dessus du tube étroit; à partir de 2 %, la lampe donne des indications suffisantes, et on fera mieux, si on veut doser les proportions d'hydrogène protocarboné, de recourir à l'appareil de laboratoire.

Le fil de platine n'a guère qu'un centimètre de longueur et son diamètre est de un ou deux dixièmes de millimètre, selon l'intensité de la pile qui doit le rougir à blanc.

Parmi les expériences de vérification qui ont été faites, je citerai les deux suivantes :

M. Fouquet, professeur au Collège de France, introduisit dans le grisoumètre portatif une proportion de $1/4$ % de $C^2 H^4$; après la combustion, la proportion fut nettement accusée. Aux mines de Ferfay et de Ames, une commission, nommée par la Société Industrielle du Nord, fut chargée de vérifier l'appareil et de voir s'il donnait des indications au fond de la mine, alors que la lampe n'en donnait pas.

Dans une galerie isolée à dessein, et qui contenait du grisou, on fit deux premières expériences: où la lampe donnait des indications, le grisoumètre accusa .1 $1/2$ et 1 % de grisou; plus loin, $1/2$ % seulement, mais les indications de la lampe étaient peu visibles, il fallait un œil exercé pour apercevoir une auréole bleuâtre; dans une autre direction, l'appareil indiqua $1/4$ %, mais la lampe, observée par les ingénieurs ou les maîtres mineurs les plus exercés, ne donnait aucune indication.

C'est à la suite de ces expériences que la commission rédigea son rapport constatant que l'appareil était parfaitement maniable dans la mine et que les lectures pouvaient se faire facilement. Il faut toujours observer que le fil doit être rougi à blanc, que le temps d'une expérience ne doit pas durer plus de 5 à 7 minutes; pendant ce temps, les échanges gazeux sont à peu près nuls; au-delà de cinq ou dix minutes, le niveau du liquide peut changer parce que la température du milieu peut changer (1).

Il y a même des cas où l'on ne peut rien observer avec la lampe, tandis que le grisoumètre donne des indications certaines; la flamme, en effet, ne peut pas être observée au haut du toit, car il y a une certaine distance entre la mèche et la toile métallique qui surmonte la lampe; or, tous les mineurs savent que le grisou envahit d'abord les parties supérieures; le tube à robinet qui surmonte le bouchon du grisoumètre permet de puiser le gaz dans les moindres anfractuosités et, par suite, de reconnaître sa présence là où la lampe ne peut aller.

De plus, il est bon de noter que l'auréole bleue qui entoure la flamme de la lampe, lorsqu'il y a du grisou, existe également lorsqu'il y a de l'acide carbonique; les mineurs pourraient donc se tromper, à l'aspect de cette auréole, tandis que le grisoumètre donnera des indications plus certaines.

(1) Une pile Planté permet, lorsqu'elle est chargée, de faire vingt à trente expériences dans une tournée.

ÉTUDE

SUR LA

DÉCOMPOSITION DES COMPOSÉS CARBONÉS

En présence du fil de platine au rouge et de la vapeur d'eau

L'eudiomètre à fil de platine peut non-seulement servir à doser les gaz, mais encore à étudier leur action les uns sur les autres à la température rouge. J'indiquerai succinctement les résultats que j'ai obtenus en opérant sous l'eau avec l'oxyde de carbone, les hydrogènes protocarboné et bicarboné.

Oxyde de carbone

Lorsqu'on fait passer lentement sur un fil de platine au rouge de l'oxyde de carbone en présence de la vapeur d'eau, on voit le volume gazeux augmenter peu à peu, puis devenir sensiblement stationnaire. En observant le fil de platine et les parois du verre qui l'entoure, on remarque des dépôts noirs qui deviennent très-visibles à mesure que l'on continue à faire passer de nouvelles quantités de gaz sur le fil de platine; ces dépôts sont évidemment dus à la dissociation de l'oxyde de carbone qui se produit en présence de la vapeur d'eau; pour savoir si l'eau elle-même n'est pas décomposée, il suffit d'analyser le volume gazeux : on trouve qu'il est formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène; ce dernier gaz n'a pu être évidemment fourni que par les éléments de l'eau. C'est ainsi,

pour fixer les idées, que 90,9 de CO deviennent 100 volumes qui contiennent (1) :

$$\begin{array}{r} \text{CO}^2 = 10,52 \\ \text{CO} = 69,4 \\ \text{H} = 20 \\ \hline 99,9 \end{array}$$

La proportion d'hydrogène est tout près du double de la proportion de CO², lorsque l'équilibre s'établit.

On peut facilement, en faisant un certain nombre d'expériences, construire les courbes figuratives des réactions, et l'on trouve que, pour une température déterminée du fil de platine, il se produit entre les gaz un état d'équilibre, car la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique est limitée par la réaction inverse de la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone en présence de l'hydrogène. Pour s'assurer de cette dernière réaction, il suffit de prendre des volumes déterminés d'acide carbonique et d'hydrogène et de les faire passer ensemble sur le fil de platine; le volume diminue rapidement et on retrouve dans le mélange de l'oxyde de carbone; une partie des gaz primitifs a disparu.

Ces réactions nous indiquent comment il se fait que, dans les gazogènes alimentés par du coke, où la vapeur d'eau est projetée en abondance sous la grille, il se trouve souvent des quantités considérables d'hydrogène en même temps que de l'acide carbonique; de plus, les gaz, en passant dans les chambres chauffées appelées récupérateurs, contiennent, au moment de la combustion, bien plus d'acide carbonique comme aussi d'hydrogène, mais moins d'oxyde de carbone.

(1) Pour obtenir cette augmentation de volume, il faut un temps variable qui dépend de la grosseur du fil, de son incandescence; ce n'est souvent qu'au bout de 1 heure que le volume cesse d'augmenter, puis reste sensiblement stationnaire.

Décomposition de C^2H^4

Quand on fait passer de l'hydrogène protocarboné sur le fil de platine en présence de la vapeur d'eau, le volume augmente rapidement et l'équilibre s'établit lorsque le volume des gaz est devenu sensiblement quadruple du volume primitif. Si on analyse le mélange gazeux, on trouve que tout le gaz primitif C^2H^4 a sensiblement disparu et qu'il ne reste plus que de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique (1).

Ces deux derniers sont en faibles proportions par rapport à l'hydrogène; en effet, 10^v de gaz C^2H^4 deviennent, lorsque l'équilibre s'établit, 40^v,5, qui sont composés de :

$$\begin{array}{r} CO^2 = 1,5 \\ CO = 5,05 \\ H = 33 \\ \hline 39,55 \end{array}$$

avec une erreur de 0,9 environ.

Il est facile encore, par une série d'expériences, de représenter par des courbes les réactions qui se produisent.

Décomposition de C^4H^4

Quand on fait passer le gaz C^4H^4 sur le fil de platine chauffé au rouge, on voit le volume gazeux augmenter progressivement, mais beaucoup moins que dans le cas de C^2H^4 ; on observe en même temps un dépôt abondant de carbone, soit sur le fil, soit sur les parois du verre; pour s'assurer s'il y a formation de CO^2 , on fait passer le volume gazeux dans la potasse et on observe une diminution de volume; c'est l'eau qui a fourni l'oxygène pour former ce gaz; si on fait passer ensuite le mélange sur le chlorure de cuivre ammoniacal, il se forme un précipité rouge-

(1) Il vaut mieux, pour réussir cette expérience, donner au brûleur la forme d'un dé à coudre avec 2 petits tubes soudés latéralement et le disposer horizontalement avec un peu d'eau dans le fond, de façon à avoir un grand excès de vapeur d'eau.

brique très-abondant qui indique la présence de l'acétylène; de plus, en examinant le brûleur, on sent une odeur de benzine et de goudron qui indique que la réaction a été complexe. Ces expériences rentrent dans celles qui ont été étudiées par M. Berthelot, qui a montré qu'en chauffant le gaz C^4H^4 on obtient C^4H^2 , $C^{12}H^6$ et d'autres produits plus condensés.

On comprend que ces décompositions, accompagnées de dissociations, doivent jouer un rôle dans les réactions qui se passent dans les récupérateurs des gazogènes (1). Je pense aborder plus tard cette question et poser quelques-unes des bases qui doivent servir à la construction des appareils industriels de chauffage. Mais cette étude complexe demande la sanction de l'expérience.

En résumé, on voit comment l'eudiomètre à fil de platine peut servir, d'une part, à analyser les gaz, d'autre part, à montrer les phénomènes de dissociation, ainsi que les réactions qui peuvent intervenir aux températures élevées.

(1) C'est ainsi que, dans le système des fours Ponsard, des dépôts abondants de carbone se produisent dans les chambres de passage des gaz combustibles.