

L'analyse exacte des gaz de distillation

PAR

E. CONNERADE

Professeur à la Faculté Technique du Hainaut.

Cette question s'est surtout développée ces dernières années depuis que le traitement industriel des gaz de distillation à haute et basse température, des gaz de cracking et du gaz naturel a pris une extension très grande et qui ne pourra que croître dans l'avenir.

La connaissance exacte de ces gaz ne peut être obtenue par les méthodes d'analyse classiques, dont plusieurs ne sont qu'approchées et qui ne permettent pas d'aborder le problème du dosage des divers hydrocarbures gazeux qui accompagnent le méthane.

Nous écartons de cette courte synthèse la description de l'appareillage classique utilisé dans l'étude des gaz de fumées ou du grison et nous envisagerons uniquement la séparation, d'après les méthodes nouvelles, des divers constituants qui se rencontrent habituellement dans les sous-produits gazeux de la carbonisation et du cracking.

L'analyse rigoureuse des gaz n'est possible que sur le mercure ; l'eau, même chargée de sel, dissout toujours des quantités appréciables de gaz carbonique, d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque, même de l'éthylène et de l'oxyde de carbone, et la perte de gaz carbonique peut affecter dangereusement l'interprétation du résultat de la combustion d'un mélange d'hydrogène et de méthane, telle qu'elle est opérée habituellement dans les laboratoires miniers.

Les gaz de distillation se composent habituellement de :

Gaz carbonique,	Hydrogène,
Hydrogène sulfuré,	Méthane,
Ammoniaque,	Ethane,
Oxyde de carbone,	Propane,
Ethylène,	Butane,
Propylène,	Pentane,
Butylène,	Benzol,
Acétylène,	Azote et gaz rares (Argon, Néon)

Ce mélange constitue le plus complexe qui se puisse rencontrer.

Mesure des volumes. — On peut mesurer les volumes gazeux sous volume constant ou sous pression constante.

Quand on mesure les gaz sous volume constant, on ramène le gaz résiduel après chaque extraction d'un constituant, au volume initial par diminution de pression, par dénivèlement du mercure dans le tube-niveau; la température doit rester constante; si elle avait varié entretemps au cours de l'expérience, cette variation devrait être traduite en millimètres de mercure à ajouter ou retrancher de la pression d'équilibre à volume constant.

On sait qu'un gaz double sa pression pour une variation de température de 273° sous volume constant, ou bien il double son volume sous pression constante. Pour une variation de température de 1°, sa pression variera de $\frac{760}{273}$ ou 2.78 millimètres.

Si le gaz reste saturé de vapeur d'eau après la surélévation de la température, il faut encore tenir compte de la surpression qui en résultera.

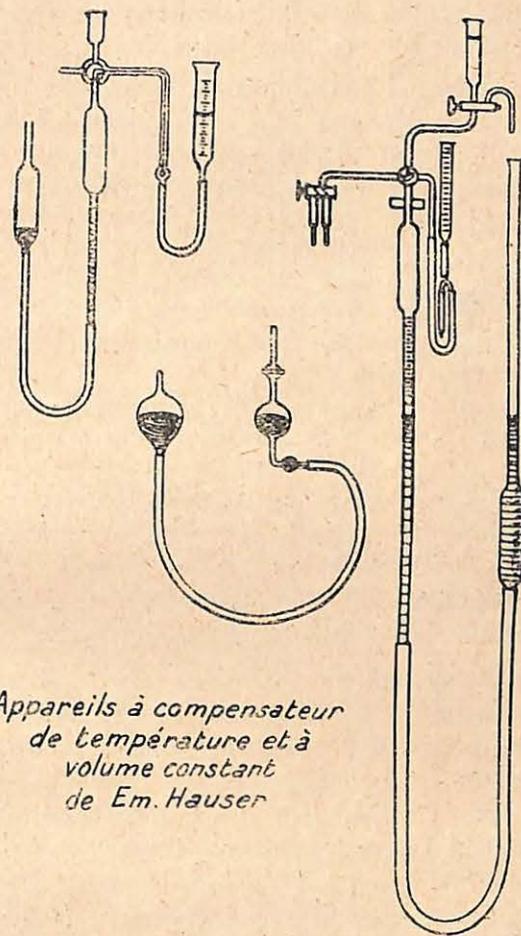
Pour une pression barométrique quelconque B, nous aurons :

$$P \text{ finale} = P \text{ initiale} \pm \left[\frac{2,78 B}{760} (t_1 - t) + (p_1 - p) \right]$$

p_1 représentant la tension de vapeur d'eau à t_1 ° et p à t °.

M. Emilio Hauser, le distingué ingénieur en chef du Corps des Mines espagnol, dont la compétence en analyse de gaz est connue (voir la Conférence de M. E. Hauser, *Bull. Soc. Chimique de France*, 1923, p. 1141), a imaginé une burette d'analyse sous volume constant à tube compensateur d'eau qui donne de suite la correction de la pression, par application de la formule précédente, en élevant ou abaissant le niveau d'eau dans ce tube de 5 millimètres par 0,1° de température (figure 1).

Quand on opère sous pression et température constante, la burette, enfermée dans un manchon d'eau, est munie d'un tube compensateur fixé sur le robinet à 3 voies de la burette et comprenant un réservoir d'air, plongeant également dans le manchon d'eau, et un raccord manométrique; la moindre variation de température du bain se traduit par la dilatation de l'air qui se transmet au manomètre différentiel; il faut contrebalancer cette légère



*Appareils à compensateur
de température et à
volume constant
de Em. Hauser*

Fig. 1.

surpression par une élévation égale du tube niveau de la burette qui ramène le gaz au volume correspondant à la température initiale.

Il existe plusieurs modèles différents de ce dispositif, proposé par Petterson, mais dans certains de ces modèles les avantages sont assez illusoire car le mercure du tube manométrique capillaire oppose une certaine résistance de frottement qui doit être vaincue par une compression exagérée du gaz analysé; dans d'autres types,

de volume intérieur trop grand, on introduit une erreur d'analyse par l'espace nuisible de ces tubes (figure 2).

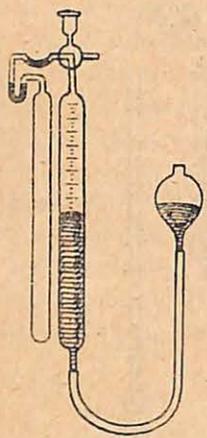


Fig. 2.

Un équilibre exact des niveaux de mercure dans le tube niveau et dans la burette et une correction de volume en fonction de chaque variation de température, en ramenant à 0° et 760 millimètres toutes les lectures, sont un meilleur garant pour l'exactitude de l'analyse : le calcul des corrections de volume est grandement facilité par l'emploi des tables de correction que l'on trouve dans les agendas de chimie.

Les appareils modernes sont conçus de telle sorte que l'on n'ait plus à tenir compte de l'espace nuisible et que l'on utilise le volume minimum des réactifs nécessaires pour l'absorption, afin de réduire les pertes dues à la solubilité des gaz.

Classification des gaz. — Dans la marche de l'analyse, on peut éliminer par absorption dans des réactifs appropriés :

les gaz acides ou basiques : CO_2 , H_2S , NH_3 , CN , et les doser, soit par simple différence de volume, soit par titrage volumétrique ;

les gaz neutres O_2 , CO , les hydrocarbures éthyléniques, l'acétylène et le benzol.

Il reste alors l'hydrogène et les hydrocarbures aliphatiques saturés, que l'on dose par combustion ; l'azote reste comme résidu avec les gaz rares.

Enfin, si l'on voulait doser ces derniers, il faudrait séparer l'azote par fixation sur du Ca métallique à l'état d'azoture.

Ordre de séparation et réactifs utilisés. — 1° H_2S et CO_2 . Ces deux gaz sont enlevés ensemble par une solution concentrée de potasse caustique à 30 % ; dans le cas de la présence de H_2S , on doit doser celui-ci dans une opération spéciale et retrancher son volume calculé du volume global de la contraction. On se sert d'une burette de Bunte dans laquelle on recueille 80-90 centimètre cubes de gaz ; on y introduit par aspiration 25 centimètres cubes de solution d'iode titré $\frac{\text{N}}{10}$. Cette solution est retitrée après

lavage de la burette et la perte d'iode exprimée en $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2 \text{HI}$.

$$2 \times 127 \text{ Iode} = 22,4 \text{ litres } \text{H}_2\text{S} \text{ à } 0^\circ \text{ et } 760 \text{ millimètres.}$$

Le dosage de l'hydrogène sulfuré peut se faire aussi dans la solution alcaline d'absorption de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ en transformant le soufre en acide sulfurique par l'action d'un courant de chlore et dosage gravimétrique.

2° *Ammoniacque* : est dosé également à part en faisant barbotter un litre ou deux de gaz dans un appareil à boules contenant H_2S $\frac{\text{N}}{10}$ titré ; la chute du titre donne le poids et le volume correspondant de l' NH_3 par calcul.

3° Dans le gaz restant après lavage à la potasse on dose ensuite l'*oxygène* :

a) par le pyrogallate alcalin : on aspire 10 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide pyrogallique (saturée à froid), faite au moment du besoin, dans la pipette-laboratoire de l'appareil décrit plus loin, puis 10 centimètres cubes de solution de soude caustique à 30 %. L'absorption est très-rapide ; on agite jusqu'à ce que la pellicule liquide qui recouvre la paroi ne se colore plus et reste limpide.

Ce procédé a l'inconvénient de donner un liquide fortement coloré ; de plus, il semble que lorsqu'il y a beaucoup d'oxygène en présence, l'absorption soit accompagnée de la formation d'une trace d'oxyde de carbone ;

b) par l'hydrosulfite alcalin — qui ne présente pas ces inconvénients. L'hydrosulfite de soude est stable à l'état solide et sec ; dissous dans l'eau, il absorbe rapidement l'oxygène ; en emploie 20 centimètres cubes d'une solution préparée au moment du besoin au moyen de 6 gr. de sel sec, 30 gr. d'eau et 5 centimètres cubes d'une lessive de potasse caustique à 50 %.

Mais ce réactif est assez dilué, ce qui entraîne la perte par dissolution d'une partie de gaz restant.

En général, on doit déterminer la solubilité du gaz dans chaque réactif utilisé, en recommençant l'extraction du gaz restant avec un volume connu et déterminant la contraction ; celle-ci, calculée pour la totalité du réactif utilisée, est à ajouter au volume restant ou à retrancher de la contraction.

4° L'acétylène est absorbé, suivant Lebeau et Damiens, au moyen d'une solution d'iodomercurate de potassium, préparée avec 2,5 gr. $Hg I_2$ + 3 gr. KI et 10 gr. d'eau additionnée d'un petit morceau de potasse caustique. Chaque centimètre cube de cette solution absorbe 20 centimètres cubes de gaz en produisant un précipité blanc dont on peut régénérer le gaz par traitement avec l'acide sulfurique dilué.

5° Hydrocarbures non saturés, éthyléniques. Ils doivent être enlevés avant l'oxyde de carbone, dans la marche d'analyse régulière, parce que tous les réactifs qui dissolvent ce dernier gaz, absorbent également des quantités variables de ces hydrocarbures.

a) Lorsqu'il ne s'agit que de connaître le volume total des hydrocarbures non saturés, ou lorsqu'il n'y a en présence qu'un seul d'entre eux connu, on peut utiliser l'eau de brôme qui forme avec les corps non saturés des composés brômés à point d'ébullition notablement plus élevé; tous les hydrocarbures non saturés réagissant de même, on ne peut, par cette méthode, connaître que leur volume total, sans pouvoir les déterminer individuellement.

Comme le brôme attaque le mercure en donnant le bromure mercurique, il faut ajouter au réactif du bromure de potassium qui maintient ce sel en solution; après l'absorption, le mercure doit être lavé avec une solution de bromure à 10 %. Il faut éviter un grand excès de brômé qui pourrait attaquer les hydrocarbures saturés et le benzol sous l'influence de la lumière.

b) On a proposé aussi l'emploi de l'acide sulfurique fumant, mais ce réactif doit être déconseillé parce qu'il dissout les homologues du méthane.

c) L'action de l'acide sulfurique plus dilué permet de scinder les hydrocarbures non saturés en homologues de l'éthylène et éthylène lui-même.

Lebeau et Damiens ont proposé de faire agir d'abord l'acide sulfurique à 84 % qui ne dissout que les homologues: propylène et butylène, tandis que l'acide à 66° B^e ne dissout que l'éthylène.

Tropsch et Philippovich (*Brennst. Chem.*, 1923) ont trouvé que l'acide à 87 % donne des résultats encore meilleurs; l'absorption est égale à la somme des homologues présents.

Après cette séparation, on peut faire réagir l'acide concentré, mais son action sur l'éthylène est très lente; elle est catalysée fortement, suivant Lebeau et Damiens, en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré 1 % d'acide vanadique ou uranique à chaud;

l'absorption est alors rapide et quantitative; chaque centimètre cube d'acide sulfovanadique absorbe à froid 60 centimètres cubes d'éthylène. Il n'a pas d'action sur l'oxyde de carbone.

Manchot a trouvé une action catalytique analogue pour le sulfate d'argent (*Ber.*, 1924, 1157); même l'acide dilué à 3 %, saturé de sel d'argent, absorbe l'éthylène.

Il en est de même du nitrate d'argent à 15 %, dont 1 centimètre cube absorbe 120 centimètres cubes, ou la solution à 10 % contenant 4 % d'acide phosphorique qui est encore meilleure.

Le sulfate cuivreux dans l'acide sulfurique concentré exerce la même action, d'après Damiens, de même que cette solution enrichie de naphтол (Lebeau et Damiens); mais l'oxyde de carbone est absorbé en même temps que l'éthylène, parce qu'il forme des combinaisons moléculaires avec les sels d'argent et de cuivre.

Tropsch et Dittrich (*Brennst. Chem.*, 1925, 169) ont constaté que l'entraînement de l'oxyde de carbone ne se produit plus lorsqu'on réduit à 0,6 % la quantité de sulfate d'argent dissoute dans l'acide sulfurique, et que la catalyse de l'absorption de l'éthylène par le sel d'argent est fortement exaltée lorsqu'on combine avec ce réactif l'action du sulfate de nickel.

Le meilleur rendement a été obtenu en utilisant 0,25 centimètre cube d'une solution saturée de sulfate de nickel dans l'acide concentré et 1,75 centimètre cube d'une solution sulfurique de sulfate d'argent à 0,6 %; ces deux centimètres cubes absorbent 100 centimètres cubes d'éthylène (1).

L'action du mercure de la pipette précipite une fraction de l'argent dissous, mais la quantité restante est suffisante pour la catalyse.

Le réactif de Tropsch et Dittrich n'agit ni sur l'oxyde de carbone, ni sur les hydrocarbures saturés.

Séparation et dosage des hydrocarbures non saturés. — Il ne s'agit que des homologues, propylène et butylène, séparés par l'acide sulfurique à 87 %, puisque l'éthylène est absorbé à part.

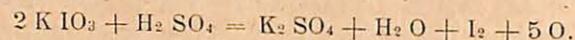
Wollers (*Stahl u. Eisen*, 1922, 1449) combine ce dosage avec la séparation des hydrocarbures saturés par condensation fractionnée, que nous verrons plus loin, en dosant d'abord ces derniers après l'absorption des éthyléniques; en traitant ensuite un nouvel échan-

(1) Ce réactif, ainsi que l'acide sulfo-vanadique de Lebeau et Damiens, sont donc les seuls qui n'entraînent pas d'oxyde de carbone; mais l'action de ce dernier est très lente.

tillon de gaz (contenant suffisamment d'hydrogène) en présence de mousse de palladium, qui catalyse l'hydrogénation des éthyléniques à l'état d'hydrocarbures saturés et en recommençant l'analyse par distillation fractionnée, la différence des deux dosages donne la teneur de chacun des éthyléniques.

Tropsch et Dittrich (*Br. Ch.*, 1925, 171) opèrent chimiquement sur la solution de propylène et butylène dans l'acide sulfurique à 87 %; l'acide est recueilli quantitativement par lavage dans un petit ballon à joints en verre relié à un barboteur à boules.

La réaction, inspirée de la méthode de dosage analogue de la glycérine, est basée sur l'oxydation des composés par l'acide iodique avec mise en liberté d'iode :



L'oxygène naissant brûle le carbone et l'hydrogène; on distille en recueillant l'iode dans une solution d'iodure de potassium qu'on titre ensuite; ou bien on titre l'iodate avant réaction (par addition d'iodure et titrage de l'iode, mis en liberté) et après réaction.

Comme tous les hydrocarbures éthyléniques constituent des polymères du groupement méthylénique CH_2 et que des volumes égaux de ces différents gaz en contiennent un nombre différent suivant la nature de l'hydrocarbure, le dosage revient à déterminer d'abord le coefficient constant d'iode correspondant à un seul de ces groupements en volume :

$$1 \text{ gr KIO}_3 = 87,2 \text{ Cente } [\text{CH}_2],$$

$$1 \text{ Cente. Hyposulfite } \frac{\text{N}}{10} = 0,311 \text{ cent. cube } \text{CH}_2$$

et à multiplier l'iode obtenu par ce coefficient; l'application de la règle des mélanges permet de déterminer les quantités proportionnelles de chacun des deux gaz.

6° *Oxyde de carbone.* Réactions quantitatives : a) au chlorure Palladeux : 1 % Pd (I₂ + 5 % Acétate de Na. — Le gaz, débarrassé de H₂S¹ et d'éthylènes, le réduit à l'état de Pd colloïdal noir; on peut déceler un demi-millième pour cent en quelques minutes; la réaction peut se faire en burette de Bunte;

b) par l'oxyhémoglobine rouge du sang, dans laquelle il se substitue à l'oxygène en donnant la carboxyhémoglobine carminosé. Le sang normal présente deux bandes d'absorption spectroscopique entre les lignes D et E de Fraunhofer, qui disparaissent par un réducteur faible en se réunissant en une seule large et

faible; le réducteur employé est le sulfhydrate d'ammonium récemment préparé; dans les mêmes conditions, le sang oxycarboné donne deux bandes étroites, dans le jaune, qui ne se rapprochent pas.

Suivant Ogier et Kohn-Abrest, on fait barboter le gaz désoxygéné à travers une goutte de sang jusqu'à ce que la réaction soit perceptible, le volume de CO étant inversement proportionnel au

volume de gaz nécessaire. (Sensibilité $\frac{1}{1000}$ %.

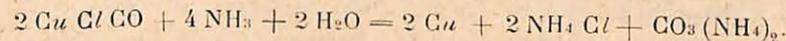
c) suivant Ditte et Nicloux, par l'oxyde d'iode I₂O₅ en présence d'acide sulfurique fumant, absorbé dans la pierre ponce et conservé en petits tubes scellés : $5 \text{CO} + \text{I}_2 \text{O}_5 = \text{I}_2 + 5 \text{CO}_2$. l'iode en liberté colore la masse et l'intensité de teinte permet de doser de 0,1 à 1 % en quelques minutes. On peut opérer directement sur le gaz, à la condition de le purifier en le faisant passer dans un tube contenant du charbon activé sec qui retient H₂S, NH₃, SO₂, H₂O...., il passe ensuite dans les tubes à réactif scellés dont on a fait sauter les pointes (technique de Hoover et Lamb: Hoolamite);

d) Le sang oxy-carboné obtenu en b), traité par quelques gouttes d'une solution de pyrogallol et de tannin, donne un précipité brun-gris à brun foncé.

Ces réactions peuvent servir à rechercher CO dans l'air des endroits confinés (tunnels où passent un grand nombre d'autos), ou dans l'air des mines.

Réactifs d'absorption de l'oxyde de carbone. — a) par le chlorure cuivreux (27 gr.) dissous en HCl de densité 1,12 (200 centimètres cubes) qui absorbe 10 fois son volume de CO; mais cette solution attaque le mercure; les vapeurs acides entraînées par le gaz doivent être enlevées par un lavage subséquent à l'eau.

b) Cette solution est remplacée par celle de Drehschmidt opérant en présence d'ammoniaque : [200 Cu Cl + 250 NH₃ Cl + 750 H₂O] + 1/3 du vol. d'NH₃ solution concentrée; elle absorbe 16 fois son volume; son action est cependant plus lente par l'excès de NH₃ et, de plus, CO est oxydé en partie à l'état de CO₂ :



Bone et Wheeler évitent l'excès de NH₃ en faisant passer ce corps à l'état gazeux dans le mélange de chlorure cuivreux et d'eau jusque dissolution et odeur perceptible, le léger excès étant éliminé

par une addition de 5 gr. $CuCl$; ce réactif absorbe *pratiquement* tout le CO en 5 minutes, par deux traitements successifs.

Partington a préconisé le formiate cuivreux ammoniacal, utilisé pour l'extraction des dernières traces de CO de l'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniaque, et Lechatelier recommande la combinaison $CuCl + NaCl$ en solution saturée, qui absorberait 40 fois son volume.

La combinaison [$CuCl + CO$] étant une simple addition moléculaire d'ordre physique, dépendant de la tension partielle du CO dans le gaz résiduel, le dosage du CO n'est pas rigoureux et le résidu gazeux gardera toujours une trace de ce gaz; le réactif a donc une limite d'action qui ne peut être dépassée dès que la tension partielle de CO devient trop faible pour satisfaire au coefficient de partage.

On opère deux extractions successives avec 20 centimètres cubes en tout; ainsi, la perte en azote, légèrement plus soluble dans ce tout; ainsi, la perte en azote, légèrement plus soluble dans ce réactif, est négligeable. Le dosage est terminé par un lavage à l'acide dilué, si on a utilisé une solution riche en NH_3 .

Autres réactifs pour l'absorption de CO. — Damiens (Comptes rendus, 1923, 198; 1924, 108) a proposé l'acide sulfurique concentré 66° contenant 5 % de sulfate cuivreux et filtré sur l'asbeste; il absorbe 25 centimètres cubes de gaz par centimètre cube de réactif. La solution a une tension nulle aussi longtemps que le rapport $CO : SO_4 Cu_2$ est équimoléculaire; à chaud, CO est régénéré en même temps que du gaz sulfureux; si le rapport dépasse 1,7:1, la tension partielle peut varier de 30 — 240 millimètres.

Lebeau et Damiens (C. r. 1924, 306) ont proposé ensuite un mélange de sulfate cuivreux et de naphthol dissous dans l'acide sulfurique [10 naphthol β , $5SO_4Cu_2$, $5H_2O$ et $95H_2SO_4$ à 66°]; il absorbe 18 centimètres cubes par centimètre cube de solution et la tension partielle de CO est nulle même à 100°.

Manchot opère avec une solution de sulfate d'argent dans l'acide sulfurique concentré à 95 %; CO est absorbé à raison de 80 centimètres cubes pour 50 centimètres cubes du réactif. L'absorption est encore plus importante en présence d'acide phosphorique; le gaz est remis en liberté dans le vide. Ces réactifs réagissent également sur les composés éthyléniques; on peut donner la préférence à celui de Bone et Wheeler et à celui de Damiens et Lebeau.

Il est encore nécessaire de signaler que l'oxyde de carbone réduit l'oxyde de cuivre à partir de 175° et que cette réaction est utilisée par Jaeger pour le dosage et l'analyse des gaz.

La combustion est fortement catalysée par d'autres oxydes et un mélange de 60 % MnO_2 et 40 % CuO active la combustion en présence d'un excès d'air déjà à température de la glace fondante et la rend complète à 20°; ce mélange a été utilisé pendant la guerre (Hopcalite) pour protéger les mitrailleurs contre les gaz des poudres sans fumée, riches en CO.

Enfin, l'oxyde de carbone et l'hydrogène réagissent en donnant du méthane et de l'eau, sous l'influence catalysante du nickel à 290°; cette réaction a été utilisée par Larson et Whittaker et le dosage de CO est donné par le point de rosée du gaz après réduction, mais il n'est possible que pour des teneurs variant de 2,46 à 0,1 %, parce qu'elles correspondent aux points de rosée situés entre +20 et -20°;

7° *Hydrogène.* Il faut citer, à propos de ce gaz, un dernier procédé d'absorption à froid, préconisé par Paal et Hartmann; en présence de palladium divisé ou colloïdal, l'hydrogène gazeux peut réduire des molécules riches en oxygène combiné, par exemple le picrate de sodium à 2 %, par simple agitation en présence de ce réactif. Le prix du palladium et le fait que la solution mousse fortement sont deux ennemis dans cette méthode; de plus, les traces d'oxyde de carbone la troublent en la ralentissant comme catalyseur négatif.

Méthodes par combustion. — Il nous reste en présence l'hydrogène, les hydrocarbures saturés et l'azote; la combustion *totale* en présence d'un excès d'oxygène peut nous permettre le dosage, sous les conditions suivantes :

qu'en cas de présence d'hydrogène, il ne puisse y avoir qu'un seul hydrocarbure présent et connu;

qu'en cas de présence d'un second hydrocarbure, il n'y ait pas d'hydrogène présent et qu'en tout cas il ne puisse y avoir plus de deux hydrocarbures, lesquels doivent être connus l'un et l'autre.

Si ces cas ne sont pas réalisés, il faut opérer par combustion fractionnée.

Le cas le plus typique, qui obéit à la première condition, est celui du gaz de gazogène, renfermant uniquement H_2 , CH_4 et N_2 , bien entendu s'il est obtenu à partir du coke; ce cas englobe également le grisou belge qui ne contient ni CO, ni H_2 , ni éthane;

mais certains grisous espagnols contiennent des traces de H_2 et d'éthane, en plus du méthane, et ne peuvent, par conséquent, être traités par combustion simultanée et totale de tous ces gaz.

1° *Combustion totale.* Le résidu gazeux $H_2 + CH_4 + N_2$ est additionné d'un excès d'oxygène pur et brûlé :

a) par *combustion instantanée* provoquée par passage d'une étincelle d'induction, dans une pipette à gaz spéciale; les gaz ramenés dans la burette montrent une contraction qui est notée; on y dose ensuite le gaz carbonique formé et O_2 restant. On comprend que si cette opération est faite sur l'eau, une partie du CO_2 se dissoudra et cette perte entraînera des conclusions fantaisistes.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus pour chaque gaz combustible :

	Contraction	CO_2 formé	Oxygène absorbé	Rapport	Contract. CO_2
Benzène	2,5 vol.	6 vol.	7,5 voi.		0,417
Gxyde de Carbone	0,5	1	0,5		0,5
Hydrogène	1,5	0	0,5		—
Méthane	2	1	2		5
Ethane	2,5	2	3,5		1,25
Propane	3	3	5		1
Butane	3,5	4	6,5		0,875

Le procédé eudiométrique est à rejeter parce que l'étincelle provoqué la formation d'un peu de NO (1 %) entre l'azote et l'oxygène, qui se dissoudra en KOH au cours du dosage de CO_2 , en exagérant ce dernier;

b) par *combustion lente*, en faisant passer le mélange de gaz et d'oxygène sur un fil de platine fixé sur deux fils d'argent très épais traversant les parois de la pipette et chauffé au rouge à $750-800^\circ$, par un courant de 3-4 volts. Si nous avons équivalence entre la contraction et le double du CO_2 dosé dans les produits de la combustion, l'hydrogène doit être considéré comme absent; si la contraction est supérieure à $2 \times CO_2$ on détermine H_2 comme suit :

$$\text{Vol. } CO_2 = \text{vol. } CH_4 \quad \text{Contr.} = 1,5 H + 2 CH_4$$

$$H_2 = \frac{2}{3} (\text{Contr.} - 2 CO_2).$$

On comprend qu'il serait impossible de ne pas trouver de l'hydrogène dans un grisou analysé au-dessus de l'eau; cette erreur a été cause des résultats les plus fantaisistes dans mainte recherche qui donnait de 7 à 20 % d'hydrogène, alors qu'il n'y en avait pas trace.

L'appareil le plus adéquat est composé d'une burette communiquant par un robinet à 3 voies avec une pipette à combustion contenant un fil chauffant, munie d'un robinet à 3 voies et d'un vase niveau; sur le tube capillaire, raccordant la burette à la pipette de combustion, se greffe une deuxième pipette par un robinet à 3 voies orientées à 120° , munie également d'un vase niveau; les deux pipettes et la burette peuvent communiquer directement avec l'extérieur par une branche libre des robinets à 3 voies, permettant l'introduction des échantillons de gaz et des réactifs, l'évacuation des liquides usés et le lavage (figure 3).

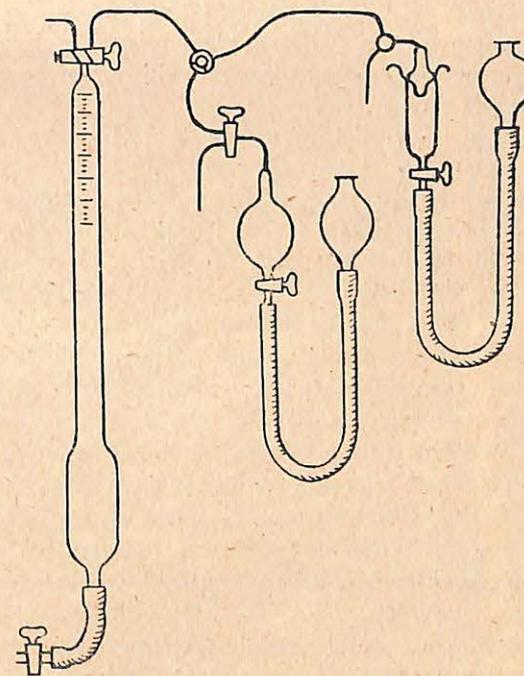


Fig. 3.

Le montage des parties doit être fait avec le plus grand soin; les raccords en caoutchouc seront à parois épaisses, fortement ligaturés sur les tubes, et du mastic de golaz, ou de la cire à cacheter, sera coulé sur les joints sous le vide barométrique; les robinets seront lavés à l'éther après chaque opération et graissés avec un mélange de cire et de lanoline.

La burette sera reliée à un vase niveau au moyen d'un tube en caoutchouc à fortes parois sur lequel se trouvera un robinet en verre et une pince à pression mue par vis permettant de régler la circulation des gaz aussi lentement que possible. On s'assurera qu'aucune rentrée d'air ne se produit sous vide barométrique dans aucune de ses parties.

Le dosage des gaz éliminés par absorption se fera dans la pipette intermédiaire, en y introduisant le réactif par la branche libre.

L'appareil évite l'ennui de l'espace nuisible, tout espace étant rempli de mercure au départ et les gaz étant chassés par circulation de mercure.

Avant combustion, il faut s'assurer que la spirale chauffante ne porte pas de gouttelettes de Hg , sinon celui-ci s'oxyderait et la contraction serait faussée.

L'introduction d'oxygène pur se fait par la branche latérale de la pipette à combustion; le mélange gaz + O_2 doit être brassé pour être rendu homogène. On ne peut se servir que d'oxygène électrolytique obtenu par électrolyse de $Na OH$ à 10 % dans une cloche servant de compartiment anodique, anode en Ni et cathode de toile de fer enroulée autour de la cloche; l'oxygène obtenu par n'importe quel autre procédé contient toujours de l'azote, mais l'oxygène électrolytique peut contenir 1-2 % d'hydrogène et des traces de soude entraînées sous forme de brouillard; on le purifie en le faisant passer par un premier tube contenant un tampon d'ouate et un second tube capillaire contenant un fil de platine chauffé au rouge. Toute cause d'erreur est ainsi éliminée.

Cas de la présence de l'hydrogène et de deux hydrocarbures connus: par exemple $CH_4 + C_2H_6$. — La combustion simultanée ne peut plus donner de résultats exacts; il faut procéder par combustion fractionnée.

a) *Méthode Jäger*: combustion de l'hydrogène sur l'oxyde de cuivre; ce gaz est brûlé par l'oxyde de cuivre à une température notablement plus basse que les hydrocarbures; à condition qu'il n'y ait plus d'éthylène, ni d'oxyde de carbone en présence, la con-

traction observée est égale à la teneur en hydrogène; le tableau suivant renseigne les températures auxquelles il faut chauffer l'oxyde pour chacun de ces gaz.

Hydrogène	170 — 180°
Oxyde de Carbone	100 — 105
Ethylène	315 — 325
Propylène	270 — 285
Butylène	320 — 330
Méthane	< 450°

L'oxyde de cuivre est réduit à l'état de cuivre métallique et celui-ci doit être réoxydé ultérieurement.

Jäger fait passer le gaz pur sur l'oxyde, tandis que Nesmejloff mélange d'abord les gaz avec un excès d'oxygène; l'oxyde de Cu joue un rôle catalyseur d'autant plus marqué qu'il est poreux; en absorbant une solution concentrée de nitrate de cuivre dans du silica-gel et calcinant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'oxydes d'azote, on obtient un oxyde de cuivre très actif.

L'oxyde doit être revivifié de temps en temps par chauffage à 450° en courant d'oxygène, sans doute parce qu'il absorbe de la vapeur mercurielle ou qu'il se charge de gaz carbonique; l'absorption de ce gaz peut être assez importante, car nous avons pu extraire 4 centimètres cubes de CO_2 d'une très petite quantité d'oxyde englobée dans la pierre ponce, à 400-420°.

Ce défaut est grave, si on brûle de l'hydrogène en présence de quantités appréciables d'oxyde de carbone, lorsqu'on a jugé inutile de traiter le gaz à analyser par une solution cuivreuse, à cause de sa teneur trop faible; le dosage de CO_2 formé est donc, dans ce cas, légèrement faussé, mais nous verrons plus loin le correctif qui permettra d'éviter cette erreur.

Lorsqu'on a lavé très soigneusement au moyen d'une solution cuivreuse, les traces de CO restant en présence de l'hydrogène ne pourront pas fausser le résultat. Ce n'est donc que dans ce dernier cas que l'emploi du CuO présente un réel avantage.

Cette méthode entraîne l'inconvénient d'un espace nuisible dans le trajet des gaz, puisque le mercure ne peut plus les balayer dans le tube contenant l'oxyde de cuivre.

b) *Méthode au palladium* : Ce métal, divisé à l'état de mousse à l'intérieur d'un corps poreux, catalyse fortement la combustion de l'hydrogène; ce gaz brûle déjà à 80°, souvent même avec incandescence lorsque sa teneur est trop élevée, au risque de provoquer en même temps la combustion de l'éthane et du propane, et même du méthane. Cette violence de réaction est tempérée par la présence de traces d'oxyde de carbone et par la dilution de l'hydrogène dans le mélange gazeux.

Winkler utilise l'asbeste palladé qui, semble la forme la mieux utilisable du métal catalyseur, et le chauffe à 400°, soit 300° plus haut que la température normale de catalyse pour un hydrogène non souillé de CO; mais ainsi on court le risque sérieux d'atteindre en même temps les hydrocarbures supérieurs au méthane.

E. Hauser (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1923, p. 1200) combine l'action du rhodium avec celle du palladium, parce que ce premier métal agit sur l'aldéhyde et l'acide formique qui sont les corps intermédiaires de la combustion de mélanges de CO + H₂ et les décompose en CO₂ + H₂ à froid; il fait circuler le gaz mélangé à l'oxygène sur une couche de palladium chauffé à 180°, se trouvant entre deux couches froides de rhodium divisé.

Le prix actuel du Rh et Pd rend ces méthodes peu accessibles aux laboratoires industriels et la préférence doit rester à l'oxyde de cuivre qui donne des résultats exacts, si on l'utilise avec la circonspection voulue.

Hempel extrait l'hydrogène par absorption dans du palladium réduit chauffé au préalable dans un courant d'air à 90-100°; l'hydrogène est absorbé mais brûle en partie par l'oxygène resté combiné au palladium; si ce gaz est en pourcentage important, il peut y avoir échauffement et même incandescence; après absorption, le métal doit être régénéré par grillage.

Cette méthode exige 6-8 gr. de palladium dont le prix est actuellement trop élevé pour la rendre applicable dans la pratique, même dans un laboratoire de recherche.

Combustion des hydrocarbures. — Après la séparation de l'hydrogène et celle du CO₂ provenant de traces de CO, on opère la combustion des hydrocarbures par une des méthodes suivantes :

1° *Méthode initiale de Jäger* : Il opérait sans addition d'oxygène, en utilisant comme oxygène comburant celui de l'oxyde de cuivre; cette méthode est nécessairement longue et peut être incomplète, parce que du carbone peut rester inclus dans le cuivre réduit par les hydrocarbures réducteurs brûlant incomplètement et que ces mêmes hydrocarbures sont déshydrogénés au contact de ce métal.

Il paraît donc plus rationnel d'opérer en présence d'oxygène en excès, selon Nésmejelow, comme nous l'avons vu dans le cas de l'hydrogène. Néanmoins, cette méthode présente des ennuis tellement graves, que nous nous sommes vu obligé de l'abandonner :

a) la faible réactivité du CH₄ oblige de chauffer l'oxyde à 750° au moins; à cette température, l'oxyde de cuivre commence à se dissocier en donnant Cu₂O CuO qui ne se réoxyde qu'avec la plus grande difficulté par l'oxygène en excès, d'où le danger d'une diminution de la contraction de combustion;

b) le verre, peu fusible, est attaqué fortement par CuO en donnant du silicate, cause de ruptures fréquentes; le verre Pyrex est déjà fortement plastique à 750° et est inutilisable. La porcelaine claqué également avec facilité;

c) seul, le quartz résisterait, mais il présente l'inconvénient grave de se dévitrifier avec formation de tridymite, dont les cristaux rendent la matière fortement perméable aux gaz; dès la troisième combustion, les résultats deviennent fantaisistes;

d) enfin, le CuO refroidi absorbe le CO₂ formé et fausse les résultats.

L'emploi du CuO doit donc être rejeté pour la combustion des hydrocarbures.

2° *Méthode au platine* : Nous en sommes revenu, pour la combustion des hydrocarbures, au tube en porcelaine rempli de fils de platine très fins, chauffé à 750°; ce chauffage ne présente aucun des inconvénients relatés ci-dessus et le platine ne peut agir sur les produits de la combustion.

Technique du dosage. — On utilise une burette pouvant contenir 125 centimètres cubes, graduée en 1/10, munie à son extrémité supérieure d'un robinet à 3 voies (2 canaux parallèles) communiquant avec deux tubes capillaires; à son extrémité inférieure, on fixe un tube de caoutchouc de 1 m. l., parois épaisses, diamètre intérieur 5 millimètres, muni d'un robinet en verre et d'un vase-niveau; une pince à pression et vis de réglage permet

de comprimer extérieurement le tube afin de régler la vitesse de circulation du gaz vers les autres appareils (figure 4).

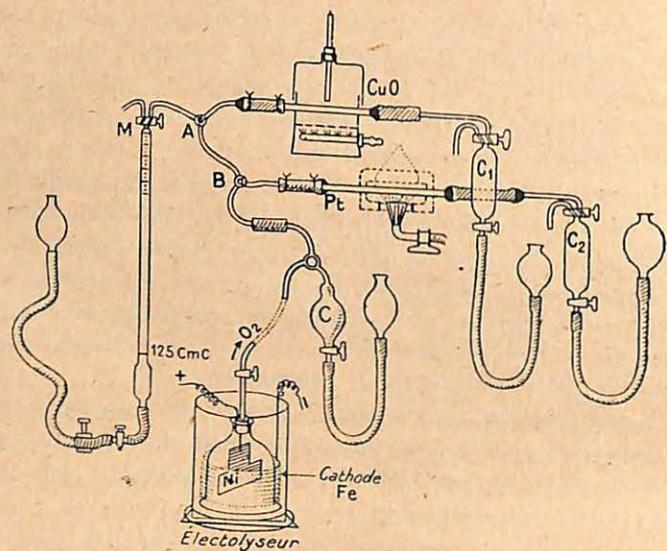


Fig. 4.

Une des sorties capillaires de la burette est libre et permet de rejeter au dehors des gouttelettes de réactifs et les eaux de lavage; l'autre branche communique par deux robinets à 3 voies (disposées à 120°), d'une part avec le tube à fils de platine, d'autre part avec le tube à oxyde de cuivre et la pipette à absorption; à l'extrémité opposée de chacun des deux tubes à combustion est disposée une pipette du même genre, permettant de faire circuler les gaz et de rejeter au dehors les liquides-réactifs et les gaz.

Au début de l'opération, la burette M et la voie ABC sont remplies de Hg, de même que la pipette C; on introduit le gaz en M par la branche libre et on mesure (observer *p* et *t* et ramener à 0° et 760 millimètres) environ 25 centimètres cubes de gaz de fours.

1° On dose successivement CO₂, O₂, C₂H₂, C₂H₄, CO en aspirant le réactif nécessaire par la branche libre de la pipette et chassant alors le gaz en C; par légère agitation et repos sous pression atmosphérique, le gaz est absorbé. On le renvoie en M jusqueaffleurement du liquide au robinet; on renvoie le liquide au dehors

par la branche libre et on balaye le gaz resté en MABC au moyen du mercure de C — lecture du volume et correction à 0° 760 millimètres.

2° Je suppose que l'on connaît le volume exact de l'espace intérieur libre du tube AC₂ contenant le platine; cette détermination a été faite une fois pour toutes en remplissant le tube d'air sous pression barométrique et chassant cet air vers la burette au moyen de CO₂ pur; après absorption de CO₂ par KOH, on mesure l'air; idem pour l'espace BC₁.

3° Il s'agit de remplacer tout l'air remplissant les deux tubes par de l'oxygène pur fourni par l'électrolyseur à cloche; pendant ce temps, le gaz à analyser est conservé en M ou en C et la voie MABC est remplie de Hg. Au moyen des robinets A et B et des deux pipettes C₁ et C₂ on balaye l'air par O₂ le long de la voie C₁ B A C₂.

4° Combustion de H₂ + traces de CO: on introduit un excès d'oxygène pur en C₁ et de cette pipette environ 30 centimètres cubes par le tube CuO et la voie AB dans la burette, l'excès étant rejeté au dehors; on mesure le volume d'O₂ introduit après avoir équilibré la pression, A et B restant ouverts, et avoir balayé la voie MAB par le Hg venant de C. Le gaz M est mis en dépression afin de mettre M de nouveau en relation avec le tube AC₁ en aspirant vers M le Hg qui la contient après orientation nécessaire du robinet A. Comme les gaz ne se mélangent pas facilement en burette, on les renvoie en C₁ pour les brasser, puis on porte le tube CuO à 300° en une petite étuve spéciale en aluminium. En fermant la pince de la burette M à la pression voulue, on fait circuler le gaz sur CuO 6 fois en tout, soit 3 aller et retour à la vitesse de 1 centimètre cube en 5 secondes.

Laisser refroidir CuO, équilibrer la pression et lire le volume; les 2/3 de la contraction = H₂.

Pour la détermination de traces de CO qui pourraient s'y trouver, on introduit de nouveau 25-30 centimètres cubes O₂ pur en C₁, on chauffe CuO à 420° et on balaye très lentement tout le contenu de CuO vers M pour entraîner CO₂ absorbé par CuO; ABM est rempli ensuite de mercure venant de C; on lit le volume total en M, puis on y dose CO₂ en C au moyen de quelque 2-3 centimètres cubes de KOH.

Il faut retrancher de la contraction la moitié du CO₂ ainsi dosé, puisque 2 CO + O₂ = 2 CO₂; les 2/3 de l'excédent = H₂.

5° Le tube CuO est mis hors circuit et on met M en relation avec le tube à platine par orientation du robinet A; la voie AC_2 est remplie d' O_2 pur; AM contient encore du mercure que l'on vide en M par dépression du gaz de la burette: la voie M A Pt C_2 est maintenant libre de mercure; on renvoie d'abord le gaz en C_2 pour le rendre homogène par brassage, puis on chauffe le Pt à 750° , dans un petit four spécial taillé dans un réfractaire quelconque, ou moyen d'un Bunsen à flamme élargie éclairante (donc pas trop chaude).

Les gaz circuleront 3 fois aller et retour; refroidir à température ambiante, équilibrer, observer la contraction, balayer le gaz remplissant BM au moyen de Hg venu de C et mesurer le volume.

Le volume total est celui qui vient d'être lu, plus le contenu de la branche BC_2 qui constitue l'espace nuisible connu.

On dose maintenant, comme précédemment, CO_2 , O_2 et le résidu, dans le gaz de la burette et on ramène par calcul au volume total.

Il est à noter que la quantité d'oxygène totale se compose des deux additions lues en burette ainsi que de l'espace intérieur des deux tubes à combustion.

Pour déterminer les quantités respectives de CH_4 et C_2H_6 , on sait que la contraction = $2 \times \text{vol. CH}_4 + 2,5 \text{ vol. C}_2\text{H}_6$.

$\text{vol. CO}_2 = \text{vol. CH}_4 + 2 \times \text{vol. C}_2\text{H}_6$; de ces deux équations on tire
 $\text{vol. C}_2\text{H}_6 = 2/3 [2 \text{ vol. CO}_2 - \text{Contraction}]$;
 $\text{vol. CH}_4 = \text{vol. CO}_2 - 2 \times \text{vol. C}_2\text{H}_6$.

Le CO trouvé avec l'hydrogène est à ajouter à celui déjà dosé; nous avons déjà fait remarquer que si la quantité de CO est minime (0,1-0,2 centimètre cube), il peut être dosé tout entier par combustion sur CuO , en même temps que H_2 .

Cas de l'emploi du palladium. — L'appareil est alors simplifié, puisqu'il n'y a qu'un tube à combustion dont la moitié contient l'asbeste Pd et l'autre les fils de platine, séparés par de la laine de verre. Le croquis ci-contre en fait comprendre le maniement; il y a à tenir compte dans ce cas, lors de la combustion de $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, de la fraction de CO_2 restée dans l'espace nuisible, provenant de la combustion du CO (figure 5).

Cas de la présence d'hydrogène et de 3 hydrocarbures saturés au moins. — La combustion simultanée des hydrocarbures n'est

plus possible; elle doit être faite en plusieurs étapes sur les produits de la distillation fractionnée.

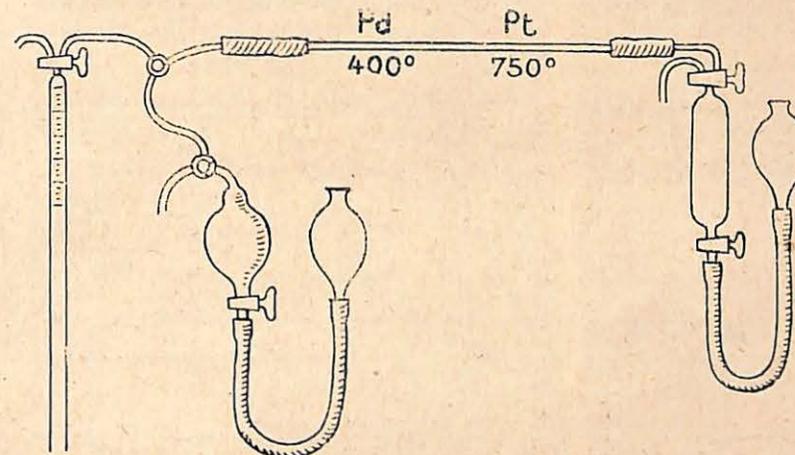


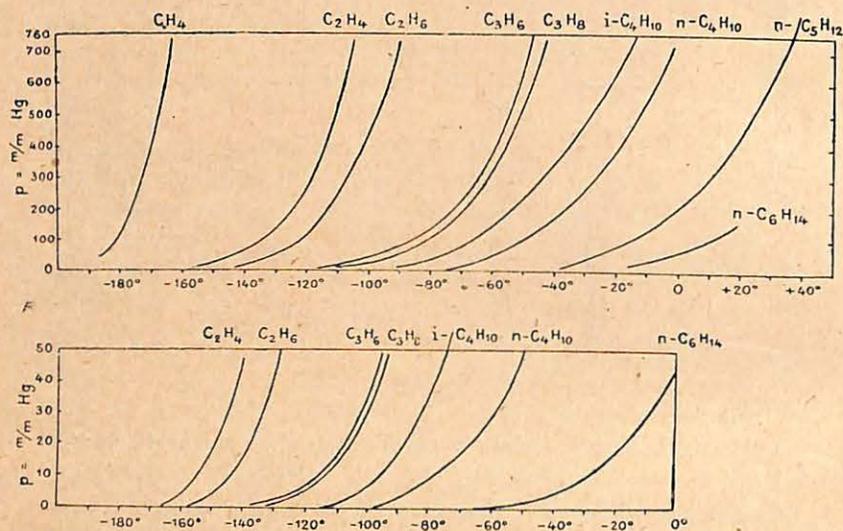
Fig 5.

Cette méthode a été réalisée par Lebeau et Damiens (*Comptes rendus Ac. des Sc.*, 1913, pp. 144, 325 et 557).

La marche d'une distillation fractionnée est rendue compréhensible par le tableau suivant qui montre les points d'ébullition des différents gaz :

	Point d'ébullition	Pression	
Hélium	- 268,7	1 atm.	La tension de ces gaz est appréciable à la température de l'air liquide soit - 185°. Celle du méthane est de 8 millimètres.
Hydrogène	- 252,7	»	
Azote	- 194,4	»	
Oxyde de Carbone	- 190	»	
Oxygène	- 181,4	»	
Méthane	- 164,7	»	
Ethylène	- 104	»	La tension de ces gaz est négligeable à la température de l'air liquide.
Ethane	- 93	»	
Acétylène	- 81	1,25	
Hydrogène Sulfuré	- 63,5	1 atm.	
Gaz carbonique	- 57	5 atm.	
Ammoniaque	- 33,5	1 atm.	
Propylène	- 50	»	
Propane	- 45	»	
Id.	- 78	0,20 atm.	
Isobutane	- 17,5	1 atm.	
Butane normal	+ 1	»	
Benzène	+ 80	»	

Les courbes ci-dessous permettent aisément le choix des températures de distillation dans le vide absolu des différents hydrocarbures, en se basant sur la tension nulle de ceux qui doivent rester condensés :



Courbes des tensions de vapeurs saturées des hydrocarbures.

Si on fait passer le gaz à analyser à travers des ampoules refroidies extérieurement par l'air liquide, en aspirant tous les gaz non condensés au moyen d'une pompe à mercure, vers la burette, tout sera condensé sauf H_2 , N_2 , O_2 , CO et CH_4 .

En réchauffant maintenant ces ampoules et en refroidissant d'autres ampoules ou tubes à boules à -127° situées plus loin sur le trajet des gaz, en les plongeant dans du pentane dans lequel on laisse couler l'air liquide, seuls passeront à l'état gazeux par aspiration à la pompe : C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2S , CO_2 , NH_3 , propylène et une partie du propane.

En réchauffant ces ampoules et faisant passer le gaz dans de nouvelles ampoules refroidies à -80° (Acétone et neige carbonique, ou éther + air liquide), on vaporise le propane restant et une partie du butane.

Enfin, il reste du butane et le benzène, vaporisés à 0° .

On voit que chaque fraction peut être analysée à part très exactement et que toute indétermination disparaît, puisque les hydrocarbures saturés sont séparés deux à deux en trois groupes dont les constituants sont connus individuellement.

Le volume intérieur des ampoules ne trouble point la séparation, puisqu'on opère toute la distillation fractionnée dans le vide complet.

Ci-dessous quelques exemples montrant l'efficacité de la méthode :

ANALYSE DU GAZ D'ÉCLAIRAGE DE LA VILLE DE PARIS.

Suivant Ste Claire Deville		Lebeau et Damiens	
CO_2	1,84	CO_2	1,81
C_2H_4	2,19	C_2H_4	2,12
C_3H_6	0,97	C_3H_6	0,48
C_6H_6	1,14	C_2H_2	0,096
O_2	0,40	O_2	0,04
CO	7,23	CO	5,66
H_2	53,82	H_2	54,08
CH_4	31,41	CH_4	28,59
N_2	1,00	C_2H_6	0,75
		C_3H_8	0,12
		C_4H_{10}	0,014
		N_2	3,47
		Benzol et reste . . .	2,77

ANALYSE DE QUELQUES GAZ DE FOURS A COKE (LEBEAU ET DAMIENS)

	1	2	3	4
Oxygène	0	0	0	0,69
Oxyde de Carbone	7,39	6,41	6,87	6,39
Hydrogène	40,63	43,01	33,30	44,00
Azote	20,27	18,01	8,06	19,36
Gaz carbonique	3,07	2,79	4,35	3,15
Méthane	25,63	27,04	31,34	23,57
Ethane	0,69	0,91	1,64	0,45
Propane	0,02	0,06	0,22	0,07
HC. Acétyléniques	0,06	0,07	0,09	0,07
Propylène	0,11	0,08	0,09	0,07
Ethylène	1,47	1,09	3,68	1,70
Vapeur d'eau + benzol	0,56	0,53	0,36	0,48

Ces analyses nous montrent que, si le dosage de l'éthane prend une certaine importance pour les gaz obtenus à température élevée, il n'en est pas de même pour le propane et le butane, dont la teneur est négligeable; il n'y aurait donc aucun inconvénient grave à considérer des traces de ces gaz comme confondues avec l'éthane et à effectuer l'analyse suivant la technique exposée ci-dessus.

La question ne se présente plus de la même manière pour les gaz de distillation à basse température, ni pour les gaz de cracking; les premiers contiennent, par tonne de charbon, 8-12 kgrs de gasol comprenant les hydrocarbures éthyléniques depuis l'éthylène jusqu'à l'hexylène et les hydrocarbures saturés depuis l'éthane jusqu'au pentane; quant aux gaz de cracking, on sait qu'ils se composent uniquement d'hydrogène, des homologues de l'éthylène (jusqu'à l'octylène C_8H_{16}) et du méthane (jusqu'à l'heptane), et dans ces cas l'analyse ne peut être opérée que par la méthode de condensation et de distillation fractionnée.

Wollers (*Stahl u. Eisen*, 1922, 1449) opère le dosage des hydrocarbures éthyléniques par réduction au moyen de l'hydrogène

gazeux en présence de palladium en mousse servant de catalyseur; les homologues du méthane ainsi formés sont alors distillés en les fractionnant à basse température.

L'appareil dont il se sert est formé d'une burette à tube compensateur de Drehschmidt (A), d'une pipette de circulation de gaz (B), de plusieurs tubes condenseurs (figure 6).

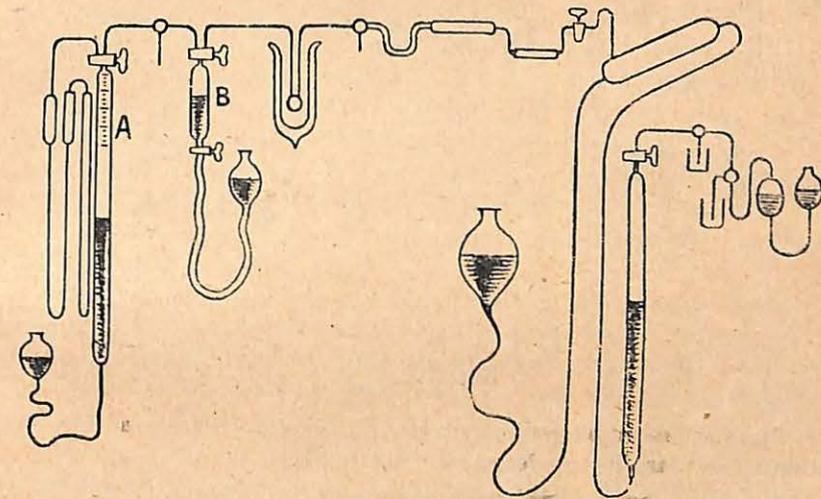


Fig. 6.

Il opère dans le vide en se servant d'une pompe à mercure à chambre barométrique de Geissler qui aspire les gaz à travers les condenseurs et les refoule dans la burette qui est suivie des appareils analyseurs.

Cet appareil ne permet qu'une seule fois la circulation des gaz entre la burette et la pompe.

Méthode de Tropsch et Dittrich. — La méthode de Lebeau et Damiens serait difficile et longue, parce qu'elle exige que le pompage des gaz condensés soit opéré à trois reprises si l'on veut obtenir des résultats exacts.

L'appareil de Tropsch et D. comprend quatre condenseurs U_1 , U_2 , U_3 , U_4 disposés en circuit continu, chacun pouvant être isolé au moyen de robinets; ce circuit communique par les robinets 10 et 11 avec une pompe à mercure de Töpler et la burette d'analyse des gaz et par 10 et 12 avec une pompe de Gaede, 10, 12

et 13 avec un gazomètre B. Le gaz analysé vient du gazomètre A; il est séché rigoureusement et purifié de CO_2 avant de se rendre dans le circuit condenseur par le robinet à 3 voies 3 (figure 7).

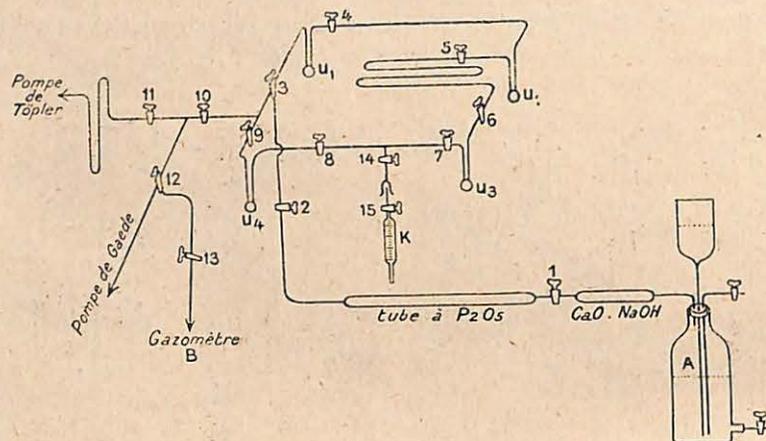


Fig. 7.

L'élimination complète d'eau et de CO_2 empêche toute condensation solide dans les condenseurs et les tubes.

Une petite ampoule graduée K est greffée sur la branche 7-8; elle est destinée à recueillir les hydrocarbures bouillant au-dessus de 30° .

On suppose connu le volume intérieur des différentes parties du circuit limitées d'un robinet à l'autre.

Les robinets 1 et 12 étant fermés, tous les autres ouverts, on commence par mettre tout l'intérieur sous vide absolu au moyen de la pompe de Töpler.

On ferme alors 2, 11 et 14 et on s'apprête à laisser circuler le gaz qui va entrer en 3, dans la direction 3-4-5-7-8-9-10-12 vers le gazomètre B, 12 restant provisoirement fermé; les condenseurs U_1 et U_2 seront refroidis par l'air liquide.

L'arrivée du gaz se fera progressivement en remplissant d'abord l'espace 1-2 et laissant diffuser ce volume en U_1 d'abord, puis en U_2 ; on remplit de nouveau 1-2 jusqu'à ce que 3-5 soient sous pression barométrique; on ouvre ensuite 7, puis 8 et 9; on introduit encore du gaz jusqu'à ce qu'il y ait une très légère surpression qu'on dégage vers le gazomètre B en ouvrant 10, 12 et 13.

Ce gaz est mesuré par pesée d'eau évacuée de ce gazomètre. On coupe l'arrivée du gaz en 3.

Avant de continuer, il faut vider l'espace 11-10-12, au moyen de la pompe de Gaede, ainsi que l'espace de 5 à 13 (volume connu); au moyen de la pompe de Töpler, on aspire sur U_1 et U_2 en faisant circuler le gaz le long du trajet (3 fermé) 4-5-7-8-9-10-11; en même temps, on a retiré le vase à air liquide entourant U_1 en obligeant le gaz à redistiller et à se recondenser en U_2 , de manière à libérer le restant de l'azote retenu, ainsi que CH_4 , O_2 , H_2 . On pompe jusque vide absolu indiqué par des tubes manométriques (non figurés) greffés sur 8-7 et 4 U_2 .

Cette redistillation est effectuée en 20 minutes.

Avant de continuer, on doit ramener le condensat de U_3 en U_1 ; on ferme 5, on refroidit U_1 à -188° et on réchauffe U_2 ; lorsque tout le gaz s'est recondensé en U_1 , on refroidit U_2 à -90° , U_3 à -120° et U_4 à -188° .

Les températures intermédiaires -90° et -120° sont obtenues en insérant la boule des condenseurs dans des blocs en aluminium creux entourés de feutre; dans un trou du bloc, on verse goutte à goutte l'air liquide; la température est indiquée par un couple cuivre-constantan.

Le pompage est repris par la pompe de Töpler et on laisse se réchauffer U_1 ; dès que son contenu a distillé, on ferme 6 et 8 et on distille le contenu de U_4 réchauffé, vers la burette; on obtient ainsi la fraction C_2H_4 , C_2H_6 , propane et propylène.

On réchauffe alors U_3 et on pompe: butane, propane, propylène et butylène.

U_2 contient les homologues supérieurs; on les distille en K (14 et 15 ouverts) en refroidissant l'ampoule par l'air liquide et en réchauffant U_2 ; le volume de cette fraction peut être mesuré, K la contenant sera séparé de l'appareil (14 et 15 fermés) et le produit analysé à part.

On observe que cette technique empêche tout contact entre les produits liquéfiés et la graisse des robinets.

Le poids spécifique de cette fraction liquide est de 0,63 (heptane-hexène).

Nous avons donc cinq fractions à analyser:

- le mélange recueilli en gazomètre B contenant CO , H_2 , N_2 , traces de méthane;
- le mélange pompé à -188° : N_2 , CH_4 , CO ;

c) la fraction condensée à -120° : éthane, propane, éthylène, propylène;

d) la fraction condensée à -90° : butane et propane, butylène et propylène;

e) le résidu liquide à température ordinaire.

On voit nettement que le dosage des éthyléniques par absorption en acide sulfurique à 87 % et le tirage par l'acide iodique subséquent dû aux mêmes auteurs (voir plus haut), de même que la combustion des hydrocarbures saturés, toujours réunis au nombre de deux en groupe, ne laissent aucune indétermination dans l'analyse.

Une analyse complète consomme environ 3 litres d'air liquide.

Les méthodes par condensation pourront paraître longues et compliquées, parce qu'elles exigent un matériel assez coûteux et que le partage en fractions conduit à quatre analyses complètes de gaz au lieu d'une; mais il faut bien s'y résoudre dans le cas des mélanges gazeux riches en homologues supérieurs des deux classes d'hydrocarbures, parce qu'aucune autre ne pourrait nous satisfaire même approximativement; il ne peut, en effet, être question de conduire des mélanges d'hydrogène et de butane, par exemple, même additionnés d'oxygène, sur de l'oxyde de cuivre à 250° ; la sensibilité des homologues supérieurs du méthane à l'action de l'oxygène croît à mesure que la chaîne s'allonge et il faut encore s'attendre à des réactions accessoires de l'hydrogène qui peut transformer en partie le butane et le pentane en méthane. D'autre part, nous avons vu que si, outre l'éthylène, trois hydrocarbures non saturés sont présents, ceux-ci ne peuvent être dosés dans un mélange par absorption sulfurique, par la méthode de Tropsch et Dittrich; la méthode par condensation s'impose donc également pour les hydrocarbures de cette classe.

L'analyse ordinaire par combustion n'est donc applicable que dans les cas des gaz d'éclairage et de four à coke qui ne contiennent que des traces d'hydrocarbures supérieurs au propane et au propylène, tombant dans les limites d'erreur du dosage.

LE BASSIN HOUILLER

DU NORD DE LA BELGIQUE

SONDAGE N° 97 (VELDHOVEN)

(Concession Oostham-Quaedmechelen)

Cote approximative de l'orifice : + 31.

Sondage exécuté par la Société *Foraky*, de Bruxelles, pour le compte de la *Société Campinoise pour favoriser l'industrie minière*, au lieu dit Veldhoven, commune de Quaedmechelen.

Commencé le 6 janvier 1925 et arrêté à la profondeur de 1138^m,57, le 31 octobre 1925.

Forage exécuté de 0 à 21^m,45 à la cuiller; puis à curage continu par injection d'eau : de 21^m,45 à 139^m,50 au trépan à lames; de 139^m,50 à 407 mètres à la couronne « triamant »; de 407 mètres à 507^m,95 au trépan à lames; de 507^m,95 à 690 mètres à la couronne « triamant »; de 690 mètres à 1,138^m,57 à la couronne diamantée.

Echantillons de boues (de mètre en mètre dans les 21 premiers mètres; de 5 en 5 mètres dans les parties traversées au trépan) et carottes recueillis sous la surveillance de MM. VAN LOON et TOSSYN, ingénieur et sous-ingénieur de la Société Campinoise; les carottes ont été emmagasinées avec repères de distinction des passes.

Analyses des charbons exécutées dans le laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Louvain (Professeur M. E. MER-TENS), après triage à la pince sous loupe et dégraissage à l'éther.

Déterminations de MM. E. ASSELBERGHS (0 à 673 mètres), A. RENIER (673 à 1138^m,57).

Rédaction de M. ASSELBERGHS, en utilisant, à partir de 673 mètres, les notes de débitage de M. A. RENIER.