

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Auteur collectif - Revue
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1949-2003
Collation	167 vol.
Nombre de volumes	167
Cote	INDNAT
Sujet(s)	Industrie
Note	Numérisation effectuée grâce au prêt de la collection complète accordé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (S.E.I.N.)
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039224155
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT
LISTE DES VOLUMES	
	1949, n° 1 (janv.-mars)
	1949, n° 2 (avril-juin)
	1949, n° 3 (juil.-sept.)
	1949, n° 4 (oct.-déc.)
	1949, n° 4 bis
	1950, n° 1 (janv.-mars)
	1950, n° 2 (avril-juin)
	1950, n° 3 (juil.-sept.)
	1950, n° 4 bis
	1951, n° 1 (janv.-mars)
	1951, n° 2 (avril-juin)
	1951, n° 3 (juil.-sept.)
	1951, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° 1 (janv.-mars)
	1952, n° 2 (avril-juin)
	1952, n° 3 (juil.-sept.)
	1952, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° spécial
	1953, n° 1 (janv.-mars)
	1953, n° 2 (avril-juin)
	1953, n° 3 (juil.-sept.)
	1953, n° 4 (oct.-déc.)
	1953, n° spécial
	1954, n° 1 (janv.-mars)
	1954, n° 2 (avril-juin)
	1954, n° 3 (juil.-sept.)
	1954, n° 4 (oct.-déc.)
	1955, n° 1 (janv.-mars)

	1955, n° 2 (avril-juin)
	1955, n° 3 (juil.-sept.)
	1955, n° 4 (oct.-déc.)
	1956, n° 1 (janv.-mars)
	1956, n° 2 (avril-juin)
	1956, n° 3 (juil.-sept.)
	1956, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° 2 (avril-juin)
	1957, n° 3 (juil.-sept.)
	1957, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° spécial (1956-1957)
	1958, n° 1 (janv.-mars)
	1958, n° 2 (avril-juin)
	1958 n° 3 (juil.-sept.)
	1958, n° 4 (oct.-déc.)
	1959, n° 1 (janv.-mars)
	1959, n° 2 (avril-juin)
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
	1960, n° 1 (janv.-mars)
	1960, n° 2 (avril-juin)
	1960, n° 3 (juil.-sept.)
	1960, n° 4 (oct.-déc.)
	1961, n° 1 (janv.-mars)
	1961, n° 2 (avril-juin)
	1961, n° 3 (juil.-sept.)
	1961, n° 4 (oct.-déc.)
	1962, n° 1 (janv.-mars)
	1962, n° 2 (avril-juin)
	1962, n° 3 (juil.-sept.)
	1962, n° 4 (oct.-déc.)
	1963, n° 1 (janv.-mars)
	1963, n° 2 (avril-juin)
	1963, n° 3 (juil.-sept.)
	1963, n° 4 (oct.-déc.)
	1964, n° 1 (janv.-mars)
	1964, n° 2 (avril-juin)
	1964, n° 3 (juil.-sept.)
	1964, n° 4 (oct.-déc.)
	1965, n° 1 (janv.-mars)
	1965, n° 2 (avril-juin)
	1965, n° 3 (juil.-sept.)
	1965, n° 4 (oct.-déc.)
	1966, n° 1 (janv.-mars)
	1966, n° 2 (avril-juin)
	1966, n° 3 (juil.-sept.)
	1966, n° 4 (oct.-déc.)
	1967, n° 1 (janv.-mars)
	1967, n° 2 (avril-juin)
	1967, n° 3 (juil.-sept.)

	1967, n° 4 (oct.-déc.)
	1968, n° 1
	1968, n° 2
	1968, n° 3
	1968, n° 4
	1969, n° 1 (janv.-mars)
	1969, n° 2
	1969, n° 3
	1969, n° 4
	1970, n° 1
	1970, n° 2
	1970, n° 3
	1970, n° 4
	1971, n° 1
	1971, n° 2
	1971, n° 4
	1972, n° 1
	1972, n° 2
	1972, n° 3
	1972, n° 4
	1973, n° 1
	1973, n° 2
	1973, n° 3
	1973, n° 4
	1974, n° 1
	1974, n° 2
	1974, n° 3
	1974, n° 4
	1975, n° 1
	1975, n° 2
	1975, n° 3
	1975, n° 4
	1976, n° 1
	1976, n° 2
	1976, n° 3
	1976, n° 4
	1977, n° 1
	1977, n° 2
	1977, n° 3
	1977, n° 4
	1978, n° 1
	1978, n° 2
	1978, n° 3
	1978, n° 4
	1979, n° 1
	1979, n° 2
	1979, n° 3
	1979, n° 4
	1980, n° 1
	1982, n° spécial

	1983, n° 1
	1983, n° 3-4
	1983, n° 3-4
	1984, n° 1 (1er semestre)
	1984, n° 2
	1985, n° 1
	1985, n° 2
	1986, n° 1
	1986, n° 2
	1987, n° 1
	1987, n° 2
	1988, n° 1
	1988, n° 2
	1989
	1990
	1991
	1992
	1993, n° 1 (1er semestre)
	1993, n° 2 (2eme semestre)
	1994, n° 1 (1er semestre)
	1994, n° 2 (2eme semestre)
	1995, n° 1 (1er semestre)
	1995, n° 2 (2eme semestre)
	1996, n° 1 (1er semestre)
	1997, n° 1 (1er semestre)
	1997, n°2 (2e semestre) + 1998, n°1 (1er semestre)
	1998, n° 4 (4e trimestre)
	1999, n° 2 (2e trimestre)
	1999, n° 3 (3e trimestre)
	1999, n° 4 (4e trimestre)
	2000, n° 1 (1er trimestre)
	2000, n° 2 (2e trimestre)
	2000, n° 3 (3e trimestre)
	2000, n° 4 (4e trimestre)
	2001, n° 1 (1er trimestre)
	2001, n° 2-3 (2e et 3e trimestres)
	2001, n°4 (4e trimestre) et 2002, n°1 (1er trimestre)
	2002, n° 2 (décembre)
	2003 (décembre)

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Volume	1959 n° 3 (juil.-sept.)
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1959

Collation	1 vol. (p. [41]-69) : ill. ; 27 cm
Nombre de vues	48
Cote	INDNAT (48)
Sujet(s)	Industrie
Thématique(s)	Généralités scientifiques et vulgarisation
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	03/09/2025
Date de génération du PDF	08/09/2025
Recherche plein texte	Non disponible
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT.48

Note d'introduction à [l'Industrie nationale \(1947-2003\)](#)

[L'Industrie nationale](#) prend, de 1947 à 2003, la suite du [Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publié de 1802 à 1943 et que l'on trouve également numérisé sur le CNUM. Cette notice est destinée à donner un éclairage sur sa création et son évolution ; pour la présentation générale de la Société d'encouragement, on se reportera à la [notice publiée en 2012](#) : « [Pour en savoir plus](#) »

[Une publication indispensable pour une société savante](#)

La Société, aux lendemains du conflit, fait paraître dans un premier temps, en 1948, des [Comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publication trimestrielle de petit format résumant ses activités durant l'année sociale 1947-1948. À partir du premier trimestre 1949, elle lance une publication plus complète sous le titre de [L'Industrie nationale. Mémoires et comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#).

Cette publication est différente de l'ancien [Bulletin](#) par son format, sa disposition et sa périodicité, trimestrielle là où ce dernier était publié en cahiers mensuels (sauf dans ses dernières années). Elle est surtout moins diversifiée, se limitant à des textes de conférences et à des rapports plus ou moins développés sur les remises de récompenses de la Société.

[Une publication qui reflète les ambitions comme les aléas de la Société d'encouragement](#)

À partir de sa création et jusqu'au début des années 1980, [L'Industrie nationale](#) ambitionne d'être une revue de référence abordant, dans une sélection des conférences qu'elle organise — entre 8 et 10 publiées annuellement —, des thèmes extrêmement divers, allant de la mécanique à la biologie et aux questions commerciales, en passant par la chimie, les différents domaines de la physique ou l'agriculture, mettant l'accent sur de grandes avancées ou de grandes réalisations. Elle bénéficie d'ailleurs entre 1954 et 1966 d'une subvention du CNRS qui témoigne de son importance.

À partir du début des années 1980, pour diverses raisons associées, problèmes financiers, perte de son rayonnement, fin des conférences, remise en question du modèle industriel sur lequel se fondait l'activité de la Société, [L'Industrie nationale](#) devient un organe de communication interne, rendant compte des réunions, publiant les rapports sur les récompenses ainsi que quelques articles à caractère rétrospectif ou historique.

La publication disparaît logiquement en 2003 pour être remplacée par un site Internet de même nom, complété par la suite par une lettre d'information.

Commission d'histoire de la Société d'Encouragement,

Juillet 2025.

Bibliographie

Daniel Blouin, Gérard Emptoz, « [220 ans de la Société d'encouragement](#) », Histoire et Innovation, le carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement, en ligne le 25 octobre 2023.

Gérard EMPTOZ, « [Les parcours des présidents de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale des années 1920 à nos jours. Deuxième partie : de la Libération à nos jours](#) », Histoire et Innovation, carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, en ligne le 26 octobre 2024.

L'INDUSTRIE NATIONALE

•
COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES
DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR L'INDUSTRIE NATIONALE
•

PUBLIÉS AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

S. E. I. N.
Bibliothèque

1959

N° 3

Revue trimestrielle

L'INDUSTRIE NATIONALE

COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

publiés sous la direction de **M. Georges CHAUDRON**, Membre de l'Institut, Président,
avec le concours du Secrétariat de la Société.

Les textes paraissant dans *L'Industrie Nationale* n'engagent pas la responsabilité de la Société d'Encouragement quant aux opinions exprimées par leurs auteurs.

N° 3 : JUILLET-SEPTEMBRE 1959

SOMMAIRE

**NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS RÉALISÉS EN SIDÉRURGIE
GRÂCE AUX RÉACTIONS OBTENUES ENTRE MATIÈRES
PULVÉRULENTES ET MÉTAUX LIQUIDES,**

par M. Marc ALLARD 41

**APPLICATION DES RADIOÉLÉMENTS À L'ANALYSE SYSTÉMA-
TIQUE DES IMPURETÉS DANS LES MÉTAUX DE TRÈS
HAUTE PURETÉ,**

par M. Philippe ALBERT 49

44, rue de Rennes, PARIS 6° (LIT 55-61)

Le n° 750 Fr.

C. C. P. Paris n° 618-48

NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS RÉALISÉS EN SIDÉRURGIE GRÂCE AUX RÉACTIONS OBTENUES ENTRE MATIÈRES PULVÉRULENTES ET MÉTAUX LIQUIDES (1)

par M. Marc ALLARD,

Directeur Général de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie (IRSID).

Mon Cher Président,

Je vous remercie vivement de m'avoir permis de présenter à cette tribune, en une simple causerie, la réussite d'un groupe organisé de chercheurs dynamiques dans des applications industrielles de méthodes nouvelles susceptibles d'ailleurs d'intéresser d'autres professions que la Sidérurgie.

Tout le monde sait que les produits en fonte ou en acier, c'est-à-dire à base de fer, couramment utilisés, proviennent, sauf rares exceptions, du formage à chaud ou du moulage de métal solidifié après avoir été obtenu à l'état fondu. Toutefois, avant que fonte ou acier liquide ne soient fixés sous ces formes solides, de longues mises au point : affinages et mises à nuances, sont nécessaires pour amener au degré de pureté requis et à la composition désirée le métal que j'appellerai métal primaire brut, obtenu aux premiers stades de la fabrication.

Les productions sidérurgiques massives actuellement exigées proviennent essentiellement de deux sources :

— la fonte liquide, c'est-à-dire le fer carburé, contenant diverses impuretés, obtenu

à partir de minerai dans des fourneaux de réduction tels que les hauts fourneaux soufflés ou les bas-fourneaux électriques;

— le fer liquide obtenu par refusion de mitraille dans des fours à soles tels que les fours Martin ou les fours électriques à arc.

L'affinage de ces matières premières liquides fait toujours plus ou moins appel à des opérations d'oxydation sélective des éléments qui s'y trouvent contenus et d'élimination des oxydes formés dans des laitiers liquides appropriés ou sous forme d'oxyde de carbone gazeux.

Quelles que soient les méthodes d'épuration utilisées :

— barbotage au sein de la fonte liquide d'air (procédé Thomas) ou d'oxygène soufflé par le fond ou en surface dans des récipients généralement appelés convertisseurs;

— affinage moins rapide et plus nuancé effectué dans les fours à soles — fours Martin, fours électriques à arc — avec apport d'oxygène sous forme de minerai, par exemple;

des réactions de contact interviennent entre le métal liquide et des laitiers formés des matières oxydées dans le métal et d'autres

(1) Conférence faite le 12 mars 1959 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.
L'Industrie nationale. — juillet-septembre 1959.

matières spécialement apportées pour précisément constituer les laitiers. Ces derniers doivent être d'une nature telle que le jeu des équilibres physico-chimiques permette une répartition dûment prévue des divers éléments entre métal et laitier.

Or, le plus souvent, ces réactions de contact entre laitiers ou matériaux d'apport et métal sont lentes, car elles s'opèrent simplement à l'interface d'un liquide lourd (le métal), et d'un liquide léger (le laitier).

Tout un ensemble de méthodes procédant d'une même idée originale — comme le rappelle le Président Chaudron — ont été depuis longtemps déjà mises en œuvre par M. Perrin. Elles consistent à effectuer un violent brassage de métal et de laitier au préalable fondu. Se proposant également d'accélérer les réactions entre métal liquide et matériaux à réagir, bien des chercheurs depuis longtemps avaient envisagé l'utilisation de méthodes qui permettraient de forcer des matières solides finement divisées, donc présentant une très grande surface spécifique, à entrer en contact intime avec le métal à affiner. Malheureusement, ces idées n'avaient pour ainsi dire pas reçu d'applications, la mise au point des moyens nécessaires n'ayant, jusqu'à ces dernières années, pas été effectuée.

En s'attaquant résolument et systématiquement à ces problèmes, l'IRSID a pu mettre en œuvre un certain nombre de procédés nouveaux et a ainsi ouvert une voie que d'autres maintenant empruntent, ce qui est incontestablement la preuve et la rançon du succès.

Je suivrai, si vous le voulez bien, le cours des progrès qui ont été réalisés dans la Sidérurgie Française et à l'IRSID à partir de ces méthodes, parlant en particulier de l'amélioration de l'opération classique du convertisseur Thomas par mise en suspension de chaux et de minerais pulvérulents dans le vent soufflé.

J'évoquerai la désulfuration des métaux, et en particulier de la fonte liquide, par injection in situ et à haute densité de poussières de chaux pulvérulente.

Enfin, je citerai principalement notre nouvelle méthode d'affinage des fontes à l'oxygène pur tenant en suspension de la chaux pulvérulente, et je rappellerai ensuite que, d'une façon générale, de nombreux

réglages et mises au point peuvent être effectués par des injections contrôlées de matières pulvérulentes au sein de métaux liquides.

Les difficultés commencent quand il s'agit de « forcer » le contact entre matières divisées et liquide; par exemple, notre ami le Professeur Kalling a mis au point en Suède une méthode de désulfuration à la poudre de chaux, en faisant tourner un four cylindrique renfermant de la poudre de chaux et la fonte à épurer. Le mariage ainsi effectué donne des contacts tels qu'on obtient en effet une désulfuration considérable, mais l'opération est assez longue et nécessite le passage dans un four spécial. Partant de la même idée, nous avons pensé qu'on pourrait faire mieux, l'idée du soufflage de chaux pulvérulente dans la fonte venant immédiatement à l'esprit. Encore fallait-il que la poussière soit mise en suspension dans le gaz soufflé de façon homogène, et qu'elle ne soit pas introduite par paquets. L'opération devait aussi pouvoir être mesurée et contrôlée, de façon que son conducteur en reste constamment maître.

L'action du gaz porteur lui-même ne doit pas contrarier l'action des matières, et il faut le choisir avec discernement. Par exemple, dans le cas de la désulfuration, il faut éviter d'employer un gaz oxydant. Nous avons pu réunir toutes les conditions requises, et avons pu ainsi opérer rapidement des désulfurations étonnantes.

Dans la plupart des cas, il est naturellement intéressant d'avoir des mises en suspension très denses, je veux dire de grandes quantités de matières dans un mètre cube de gaz. Nous avons ainsi atteint au cours de nos essais 50 kg de poussière de chaux au mètre cube de gaz (azote en cours d'opération non oxydante, oxygène en cours d'opération oxydante); on peut certainement aller encore plus loin au besoin, mais cela ne nous était pas nécessaire.

Toutefois, le pseudo-gaz ainsi obtenu par mélange n'obéissait pas à des lois connues, le fluide en mouvement rapide que nous utilisons ne répondant aucunement aux données recueillies des études précédentes de mise en fluidisation.

Il a donc fallu de nombreuses expériences pour mettre au point cette technologie particulière. Ce n'est peut-être pas là de la

grande science, mais la mise au point lente et patiente qu'il a fallu opérer a demandé beaucoup d'essais.

Cette nécessité de travaux préliminaires nombreux explique pourquoi toutes les idées antérieurement émises d'utilisation des poussières n'avaient pu encore donner lieu à des applications industrielles.

Au convertisseur Thomas classique il avait été déjà, bien avant la guerre de 1914, question d'injecter des poussières. De très anciens brevets existent sur le sujet. Entre les deux guerres, mon excellent ami Amblard a d'ailleurs procédé à de tels essais à Caen. Nous avons fait de même dans l'usine que je dirigeais à Valenciennes, et M. R. Perrin avec lequel j'ai eu le bonheur de travailler m'a toujours encouragé dans cette voie en prévoyant qu'elle serait fructueuse.

Icare a peut-être inventé l'aviation, Ader est un pionnier, mais c'est grâce aux travaux de toute une patiente lignée de modestes chercheurs qu'on en est, en aviation, au point actuel.

Nous considérons que c'est bien là le rôle de l'ingénieur, au vrai sens du terme, que de faire progresser les techniques en s'appuyant sur les données fondamentales fournies par les scientifiques et également sur les efforts dévoués et constants de collaborateurs suffisamment évolués et instruits.

Il faut bien dire qu'à ce point de vue les ingénieurs de l'IRSID ont l'avantage de pouvoir, grâce à notre organisation, disposer de tous ces éléments, ce qui n'empêche naturellement pas de rendre un particulier hommage à ceux qui se sont attaqués à ces problèmes et qui les ont résolus.

Une première application de cette méthode, assez modeste, a donc eu lieu au convertisseur Thomas.

Vous savez que la fonte française est une fonte phosphoreuse transformée en acier dans des appareils basculants. Au sein de cette fonte on souffle de l'air sous pression par les trous du fond de l'appareil. On met en même temps que la fonte de la chaux dans le convertisseur.

Dans certains cas, quand la fonte a des teneurs en silicium trop élevées, on est obligé de ralentir considérablement l'opération car des scories mousseuses se forment, et on fait sortir de l'appareil des quantités importantes de laitier entraînant du métal.

Divers procédés ont été essayés pour pallier cet inconvénient. Nous avons pensé que, si au départ, au lieu de mettre la chaux dans l'appareil, comme on le fait, pour la totalité des besoins, on apportait en même temps que le vent oxydant, et dès le début de l'opération, de la chaux présentant une grande surface de contact, donc très réactive, on neutraliserait immédiatement ce silicium en formant immédiatement une scorie silicatée et en évitant les débordements nocifs.

C'est effectivement ce qui s'est produit avec en plus un avantage accessoire non négligeable : la silice formée à partir du silicium, étant immédiatement neutralisée, ne s'attaquait plus au revêtement avec la même virulence que dans le processus habituel ; une économie substantielle s'ensuivait.

Grâce à des efforts continus et à l'inlassable bonne volonté des Ingénieurs d'usine qui nous accueillaient, la réussite a été acquise avec l'utilisation d'équipements qui se trouvent sur le marché.

La figure 1 vous donne le schéma de l'installation montée à cet effet sur un convertisseur Thomas figuré en coupe : une pompe Fuller-Constantin approvisionnée en poussière de chaux (ou éventuellement de minerai) par une trémie, introduit, grâce à un système de clapets approprié, les poussières dans le circuit du vent soufflé par le fond du convertisseur. Dans ce dernier, les vagues figurées sur le croquis débordent quand des laitiers mousseux volumineux se forment alors que la neutralisation immédiate de la silice produite empêche ces moussages et par là-même évite ces débordements.

La figure 2 donne la comparaison d'une coulée (en pointillé) menée sans poussières de chaux et d'une coulée identique par ailleurs, mais menée avec injection de poussières de chaux au début. Dans le premier cas, le soufflage a dû être pendant un moment ralenti à 270 m³/minute pour éviter tout rejet de matière, ce débit faible, donc, à basse pression puisque la section des trous ne change pas, risquant d'occasionner des bouchages gênants de ces trous. Dans le deuxième cas on a pu, au moment le plus critique, conserver un débit de 500 m³ d'air/minute et revenir très vite à l'allure normale, avec tous les avantages que cette rapidité d'opération comporte.

Naturellement, cette installation étant en marche, nous en avons profité pour faire de multiples expériences, ne nous limitant pas à l'insufflation de chaux de neutralisation de la silice formée au début de l'opération. Nous avons ainsi bien confirmé que la réactivité de la chaux due à sa grande division permettait d'obtenir des déphosphorations anticipées, ce qui nous a servi pour l'étude et la mise au point des procédés d'affinage à l'oxygène pur.

En même temps que cette poussière de chaux, on peut avec le même système introduire dans le convertisseur des poussières de minerais pour autant que ces derniers soient peu abrasifs. On peut ainsi régler comme il convient la température des opérations Thomas beaucoup mieux que par le moyen usuel consistant à mettre en quantités massives des morceaux de minerais dans le convertisseur.

Ainsi la preuve était bien faite (et nous avons d'ailleurs publié nos résultats) des accélérations de réactions obtenues par ces

moyens qui ouvraient tout un champ de recherches; toutefois, pour d'autres opérations, nous étions plus exigeants. Ici la densité de poussières est relativement faible, soit 1 kg au mètre cube environ, mais pour d'autres opérations des densités de l'ordre de 10, 15, 20, 30 kg au mètre cube de gaz étaient requises. Poursuivant dans le même temps la mise au point de ces méthodes, avec une grande patience d'expérimentateur et l'aide éclairée d'un de nos Conseils, M. Planiol, nous arrivions à un bon contrôle de ces mises en suspension et c'est ainsi que parallèlement nous mettions au point le procédé de désulfuration que j'ai cité plus haut.

Les quelques exemples donnés au *tableau suivant* vous montrent les excellents résultats de désulfuration qu'on peut obtenir de cette façon. Je vous préviens seulement que les additions d'aluminium indiquées avaient pour but d'éviter toute ambiance oxydante en présence de laitiers parasites passés en petites quantités lors du versement de la fonte dans la poche de traitement.

FONTE TRAITÉE				CONDITIONS D'INSUFFLATION (temps = 5 minutes)				RÉSULTATS					
Poids en tonnes	% C	% Si	T °C	Chaux en kg	additions dans la fonte	Gaz		% S			Pertes		
						nature	Nm³	initial	final	taux	% Si	T °C	
12	3,30	0,72	1275	124	3 kg Al	azote	16,5	0,052	< 0,003	> 94	0,04	30	
12	3,35	1,00	1235	145	3 kg Al	air	16,5	0,072	< 0,003	> 96	0,09	18	
12	3,30	0,60	1275	141	—	azote	17	0,077	0,020	74	0,05	29	
12	3,25	0,62	1275	182	—	azote	12	0,092	0,017	82	0,05	40	
13	3,45	1,69	1310	149	3 kg Al	azote	15,5	0,107	< 0,003	> 97	0,06	37	

Ayant ainsi en main tous les résultats obtenus et toutes les constatations faites aussi bien au convertisseur à faible densité, pour désilicication et déphosphoration, que dans l'opération de désulfuration où on utilise de la chaux à haute densité dans un gaz, nous possédions toutes les données nécessaires nous permettant de nous attaquer à une échelle convenable au problème d'affinage direct des fontes phosphoreuses. Il fallait seulement mettre en œuvre tout ensemble l'injection d'oxygène sur un bain de fonte, suivant un procédé connu, et

l'amener directement aux points d'utilisation de la chaux nécessaire pour former les laitiers silicatés et phosphatés résultant de la neutralisation de la silice et de l'acide phosphorique formés par oxydation des éléments de la fonte. Déjà, en 1954, nous avions ainsi fabriqué, en essais, de l'acier excellent en injectant oxygène et poussières de CaO par les tuyères immergées d'un petit convertisseur, mais l'usure des tuyères était trop grande et certaines technologies insuffisamment au point. Cette fois, nous pouvions aller de l'avant en toute sécurité, et avons

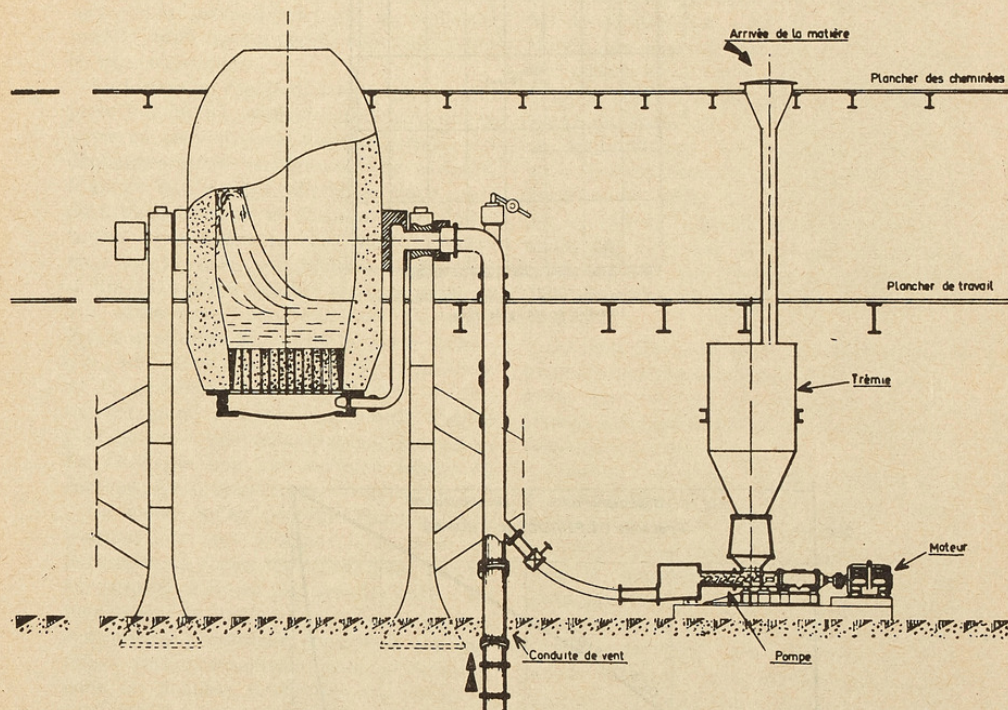


Fig. 1. — PROCEDE d'INJECTION de POUSSIÈRES - (Schéma)

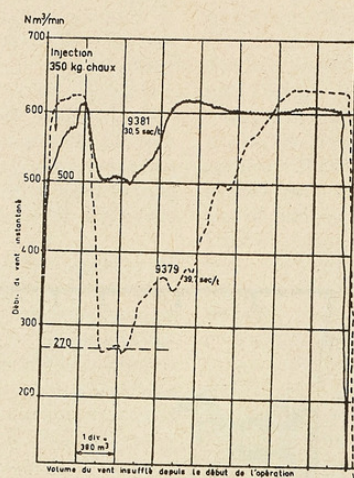
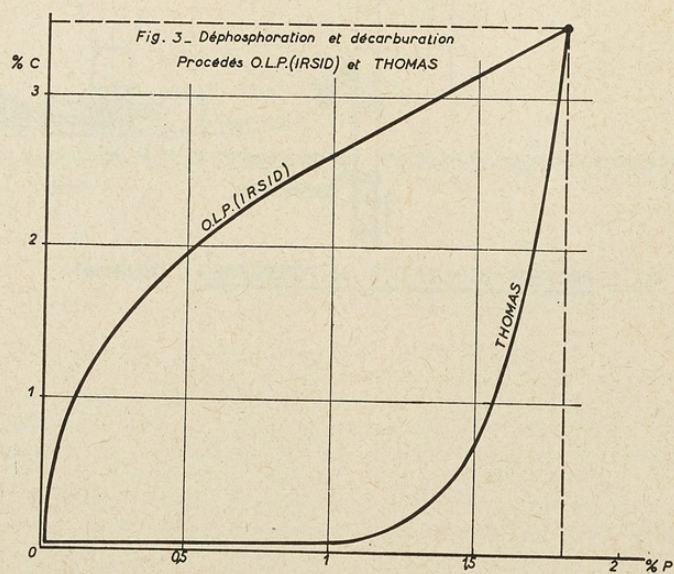


Fig. 2. Exemple d'amélioration de soufflabilité.
(injection de 350 kg de chaux.)



commencé nos opérations d'affinage par une lance placée suivant un moyen connu au-dessus d'un bain de fonte, et injectant un pseudo gaz lourd fait d'oxygène tenant en suspension de la poussière de chaux.

Vous concevez aisément que le pseudo-gaz lourd sortant de la lance a un comportement bien différent de celui d'un jet d'oxygène pur. Sa pénétration dans le bain de métal est profonde, et toute une étude sur modèle réduit nous a permis d'en déterminer les caractéristiques.

La formation rapide de laitiers phosphatés permet d'obtenir, contrairement à ce qui se passe au convertisseur Thomas normal, des déphosphorations en présence de carbone. L'allure des coulées obtenues d'une part en déphosphoration et décarburation simultanées avec notre procédé OLP, d'autre part au Thomas, reproduites en *figure 3* (à lire de droite à gauche) est à ce point de vue absolument caractéristique. De nombreux avantages découlent de cette technique : les laitiers très basiques et, en présence de C, contenant très peu d'oxyde de fer, ont un grand pouvoir désulfurant; d'autre part, le métal liquide, conservant jusqu'à la fin de l'opération une certaine teneur en carbone, est protégé contre l'oxydation.

De même qu'au procédé Thomas, l'utilisation, avec ces procédés à la lance, de poussières de chaux dans l'oxygène, permet au surplus d'éviter en grande partie les moussages de laitiers qui, dans d'autres systèmes, se produisent. On a ainsi une opération sans crachements, sans projections, donc un meilleur rendement du métal, et également une plus grande rapidité de l'opération.

J'ai passé ainsi en revue quelques-uns de ces procédés utilisant la technique générale de mise en suspension de poussières dans des gaz, et bénéficiant de l'intimité des contacts obtenus grâce à la grande surface spécifique des matières appelées à réagir. Il est évident que d'autres techniques ont également recours à notre méthode générale. Certains dispositifs originaux ont été employés à cet effet dans d'autres cas, tels que les tampons libérables de fermeture d'une poche contenant de l'acier ou de la

fonte. Ces détails ont été mis au point pour permettre des applications très particulières; c'est ainsi que, dans des bains d'acier, de fonte, ou plus généralement de métal fondu, on peut soit corriger, soit modifier ces métaux, par des additions introduites sous forme pulvérulente. Je cite un exemple : des additions d'éléments spéciaux facilement oxydables dans des aciers dont on veut modifier la composition, sont souvent, au four Martin par exemple, au convertisseur Thomas encore davantage, sujettes à des variations de rendement par suite de l'oxydation, avant incorporation au métal, d'une partie de ces additions. On comprend aisément qu'en introduisant ces matières sous forme pulvérulente dans un gaz non oxydant, par le fond de la poche directement dans le métal, on évite ces pertes par oxydation, et on obtient des résultats reproductibles donc réguliers. C'est ce que nous avons prouvé.

On peut donc, comme on l'a vu, employer pour ces techniques soit des tuyères s'immergeant par rotation du récipient, soit des orifices à tampons libérables, soit des lances immergées ou émergées.

D'autres solutions, d'autres utilisations de nos méthodes sont certainement applicables à des problèmes très variés.

C'est pourquoi nous avons pensé que cette causerie montrerait qu'un ensemble de techniques issues — je ne dis pas d'une idée générale, l'idée était bien connue — mais d'essais poursuivis avec patience et couronnés de succès dans des cas particuliers, pouvait intéresser non seulement la Sidérurgie mais toutes les métallurgies utilisant les métaux liquides.

Plus généralement encore on peut envisager, dans tous les cas où il faut modifier un liquide quelconque, chaud ou froid, d'y introduire, de cette manière, des matières solides finement divisées, donc à grande surface de contact.

Notre expérience en la matière peut être ainsi utilisée dans d'autres industries, et c'est pourquoi, avec un peu de présomption, nous avons pensé, Mon Cher Président, que cet exposé trouvait bien sa place ici dans votre Société d'encouragement.

APPLICATION DES RADIOÉLÉMENTS À L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE DES IMPURETÉS DANS LES MÉTAUX DE TRÈS HAUTE PURETÉ (1)

par M. Philippe ALBERT,
Maître de Recherches au C.N.R.S.
Chef de Service au Centre d'Études de Chimie Métallurgique (Vitry-sur-Seine).

On a pu montrer que les réseaux cristallins des métaux contiennent de très nombreuses imperfections qui ont une influence fondamentale sur leurs propriétés physiques ou chimiques. Or la présence d'un atome étranger dans un réseau cristallin crée une région désorganisée qui peut être étendue. La théorie de Cottrell sur l'interaction entre les impuretés et les dislocations (un certain type de défaut réticulaire) permet de prévoir la très grande influence, observée expérimentalement, de très faibles quantités d'atomes étrangers sur les propriétés des métaux de très haute pureté. Ceux-ci, purifiés à l'extrême par une nouvelle méthode, la « zone fondue », acquièrent des propriétés nouvelles, comme le montrent bien les recherches effectuées au Laboratoire de Vitry sur l'aluminium et le fer de « zone fondue ». Ainsi, la température de recristallisation de l'aluminium après un très fort écrouissage est très sensible au degré de pureté de ce métal : si un aluminium contenant 100 parties par million d'impuretés recristallise à 200 °C environ, le métal purifié par « zone fondue » recristallise à — 45 °C. Les procédés classiques de préparation des

monocristaux qui donnent pleine satisfaction avec l'aluminium et le fer de pureté commerciale ne permettent pas d'obtenir des gros cristaux d'aluminium ou de fer de « zone fondue ». Nous ferons une courte digression pour expliquer que la méthode de la « zone fondue » est un procédé de cristallisation fractionnée qui consiste à déplacer une zone de « métal fondu » d'une extrémité à l'autre d'un barreau contenu dans une nacelle. Le métal qui se dépose en premier est plus pur si l'impureté envisagée est plus soluble dans le liquide que dans le solide. En répétant un certain nombre de fois le déplacement de cette « zone fondue » le long du barreau on draine les impuretés vers une extrémité de la barre de métal. Rappelons que, dans un tout autre domaine, qui ne nous a pas préoccupé au laboratoire de Vitry, celui des propriétés électriques des semiconducteurs tels que le germanium et le silicium, purifiés par cette méthode de la « zone fondue », on a pu mettre en évidence l'influence considérable de quantités d'impuretés de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} .

Il est donc du plus haut intérêt de mettre au point des méthodes d'analyses de plus

(1) Conférence faite le 9 avril 1959 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (18^e Conférence Bardy).
L'industrie nationale. — juillet-septembre 1959.

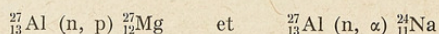
en plus sensibles. Ces méthodes ont pour but de rechercher quelles sont les impuretés qui ont la plus grande influence sur les propriétés de nos métaux très purs. En effet, on a pu montrer au laboratoire de Vitry que toutes les impuretés n'ont pas une influence comparable sur les propriétés des métaux de très haute pureté; c'est ainsi que l'on peut considérer certains atomes tels que le carbone; comme des impuretés ayant une influence spécifique sur certaines propriétés (par exemple l'aptitude à la polygonisation). En outre elles permettent d'étalonner les procédés physiques tels que la mesure de la résistivité électrique à basse température, qui sont employés plus commodément pour classer les différents échantillons dans l'échelle des puretés relatives. Enfin, ce n'est que par la connaissance, grâce à l'analyse, de la nature des dernières impuretés ultimes que nous pourrions envisager de choisir des procédés qui permettront de pousser encore plus loin la purification de nos métaux.

Mais la sensibilité n'est pas le seul critère; en effet, dans le domaine de concentrations de 10^{-6} à 10^{-9} , ce qui limite généralement les possibilités de dosage, ce sont les pollutions par les réactifs ou les récipients utilisés en cours d'analyse, et parfois, la difficulté, lorsque l'on atteint les limites de détection, d'être certain de l'identité de l'impureté dosée.

Les radioéléments peuvent être utilisés en analyse de différentes façons, mais notre propos aujourd'hui est de décrire l'analyse par irradiation dans les neutrons et séparation chimique des radioisotopes ainsi créés. C'est la méthode de dosage de traces qui nous semble la plus riche de possibilités.

Si on irradie les atomes d'un élément (prenons comme exemple l'aluminium $^{27}_{13}\text{Al}$) dans un flux de neutrons « thermiques », c'est-à-dire des neutrons de très faible énergie cinétique (0,025 ev) on obtient une « réaction nucléaire » très simple que l'on écrit : $^{27}_{13}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}_{13}\text{Al}$. Il y a absorption du neutron par le noyau de $^{27}_{13}\text{Al}$ et la réorganisation interne du nouveau noyau de $^{28}_{13}\text{Al}$ ainsi obtenu s'accompagne d'une émission d'un photon γ . Le nouveau noyau créé ($^{28}_{13}\text{Al}$) est dans la plupart des cas un « isotope » radioactif de l'élément irradié et il se désintègre avec une période de décroissance

caractéristique (ici 2,4 minutes) en émettant en général des particules β très souvent accompagnées d'un rayonnement γ ; les énergies de ces deux rayonnements sont bien définies pour chaque radioisotope. Par contre, si l'énergie des neutrons qui bombardent les atomes cibles est beaucoup plus grande, par exemple de l'ordre de quelques millions d'électrons-volts il peut se produire à côté de la réaction ($n\gamma$) d'autres réactions plus complexes comme par exemple :



qui créent alors des « isotopes » radioactifs d'autres éléments que celui de la cible.

On voit, dès lors, tout l'intérêt que présentent, au point de vue de leur utilisation à des fins analytiques, les réacteurs nucléaires produisant des « neutrons thermiques ». En France actuellement nous disposons de quatre piles atomiques dans lesquelles on peut irradier des échantillons dans des flux de neutrons thermiques de 10^{10} à 10^{14} n/cm²/sec. (pile de Grenoble; Zoé à Chatillon, $2,4 \cdot 10^{11}$ n/cm²/sec.; El₂ à Saclay, $2,2 \cdot 10^{12}$ n/cm²/sec.; El₃ à Saclay $\approx 5 \cdot 10^{13}$ n/cm²/sec.). Les tableaux des figures 1 et 2 montrent les sensibilités de détection que l'on peut espérer obtenir pour des irradiations dans des flux de $2,5 \cdot 10^{11}$ à $5 \cdot 10^{12}$ n/cm²/sec. pour différents éléments. La figure 1 fait apparaître les éléments dont le dosage est le plus sensible : pour un flux de 10^{14} on peut détecter aisément 10^{-13} g. (10^{-7} microgrammes) de manganèse, rhénium, iridium, indium, samarium, europium, dysprosium, holmium et lutécium. La figure 2 met en évidence la possibilité de doser dans le flux le plus élevé une soixantaine d'éléments avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-10} g. (10^{-4} microgrammes).

Cette très grande sensibilité dans les dosages fait impression; cependant, comme je vous le disais tout de suite, ce n'est pas là le seul avantage de cette méthode d'« irradiation à la pile ». Après irradiation on a créé dans l'échantillon à analyser des isotopes radioactifs de toutes les impuretés présentes dans celui-ci. Par un décapage soigné de la surface de l'échantillon on élimine les pollutions qui avaient pu se produire au cours des manipulations antérieures à l'irradiation et maintenant on ne craint plus les contaminations

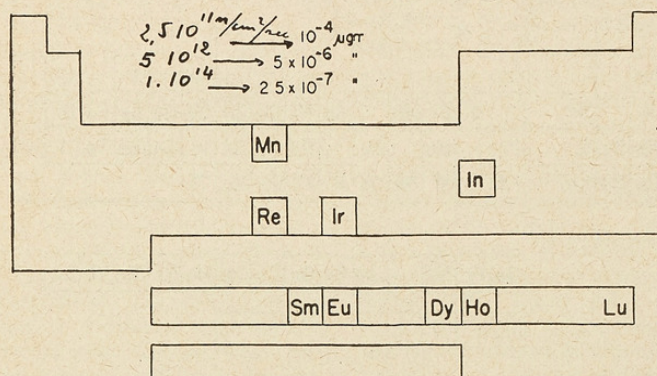


Fig. 1. — Éléments pour lesquels la sensibilité du dosage peut atteindre :

$10^{-4} \mu\text{g}$	pour un flux de neutrons thermiques de $2,5 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$.			
$5 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$	—	—	$5 \cdot 10^{12}$	—
$2,5 \cdot 10^{-7} \mu\text{g}$	—	—	$1 \cdot 10^{14}$	—

par les réactifs ou les récipients puisque la mesure de radioactivité ne détectera que les « radioisotopes » créés dans la pile. Pour effectuer la mesure de l'activité de l'isotope radioactif de l'élément que l'on désire doser, on est conduit à isoler chimiquement ce

radioisotope. Cette séparation chimique est effectuée grâce à l'emploi de la technique des « entraîneurs ». On appelle « entraîneur » la petite quantité du mélange naturel des isotopes (en général non radioactifs) d'un élément que l'on ajoute à une solution pour

en solution de chlorure de baryum et on précipite sous forme de sulfate cet « entraîneur » qui rassemble les traces de $\text{SO}_4^{139}\text{Ba}$ formé avec l'isotope radioactif. Après centrifugation, on effectue une seconde addition de 40 mg de baryum « entraîneur » et on sépare un deuxième précipité de sulfate qui coprécipite les faibles quantités de $^{139}_{56}\text{Ba}$ qui restaient en solution après la première précipitation. Les deux précipités, qui retiennent par adsorption des radioisotopes d'autres impuretés, sont dissous dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré par chauffage jusqu'aux fumées blanches. Par dilution aqueuse on provoque à nouveau la précipitation du sulfate de baryum que l'on filtre. Après addition d'entraîneur, une seconde précipitation permet de vérifier si la première a bien été quantitative. Les précipités sont séchés soigneusement, collés sur des sup-

ports en « plexiglas » et on mesure leur radioactivité. Les mêmes opérations chimiques sont effectuées par un autre chercheur sur une prise d'essai de quelques microgrammes de baryum prélevée dans une solution préparée, à un titre connu, à partir de quelques milligrammes de carbonate de baryum irradié dans le même tube que l'échantillon d'aluminium. La comparaison de la radioactivité du sulfate provenant de la solution de l'échantillon et de celle du sulfate étalon permet de calculer la concentration en baryum de l'aluminium. Dans le métal de haute pureté raffiné par « double électrolyse » la teneur en baryum varie de 20 à moins de 0,1 partie par million (10^{-5} à 10^{-7}); parfois cette teneur peut atteindre 100 p.p.m. Mais dans l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » cette teneur est inférieure ou égale à 0,03 p. p. m. ($\leq 3 \cdot 10^{-8}$).

ANALYSE SYSTÉMATIQUE APRÈS IRRADIATION.

La méthode d'analyse que nous venons de décrire est très satisfaisante lorsqu'on se propose de doser une impureté particulière, mais, quand l'objectif est de déterminer la pureté d'un échantillon soumis à des traitements de purification, on est alors amené à faire un grand nombre de prises d'essais, ce qui conduit à une consommation excessive d'un métal produit en petites quantités. Or l'emploi de la technique des « entraîneurs » permet facilement de faire une « analyse systématique » d'un grand nombre d'éléments sur une seule prise d'essai. Il est évidemment nécessaire pour cela de combiner judicieusement une cascade de séparations successives qui soient le plus possible sélectives et quantitatives et qui fassent appel aux réactifs les plus faciles à éliminer de la solution après la précipitation (fig. 3). Nous décrirons plus particulièrement le cas de l'analyse de l'aluminium. Nous sépa-

rons d'abord l'ensemble des isotopes créés par l'irradiation en grands groupes chimiques par :

1° La précipitation des sulfures en milieu chlorhydrique 2N-4N par l'hydrogène sulfuré. Les entraîneurs ajoutés pour cette séparation sont le cuivre et l'arsenic. Tous les isotopes des éléments de ce groupe sont coprécipités; ceci a été vérifié pour Se, Hg, Sb, Te, Au, Mo, Bi, W, Ag, Pd, Pt, Re.

2° La séparation de l'aluminium par cristallisation du $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ qui est obtenue en saturant la solution d'acide chlorhydrique à 0 °C. Ce sel, correctement cristallisé, étant très peu radioactif, on peut affirmer que l'entraînement des radioisotopes des éléments des groupes suivants est très faible.

3° La précipitation par l'ammoniaque des isotopes dont les hydroxydes sont insolubles en ajoutant comme « entraîneurs »,

SCHEMA ANALYTIQUE

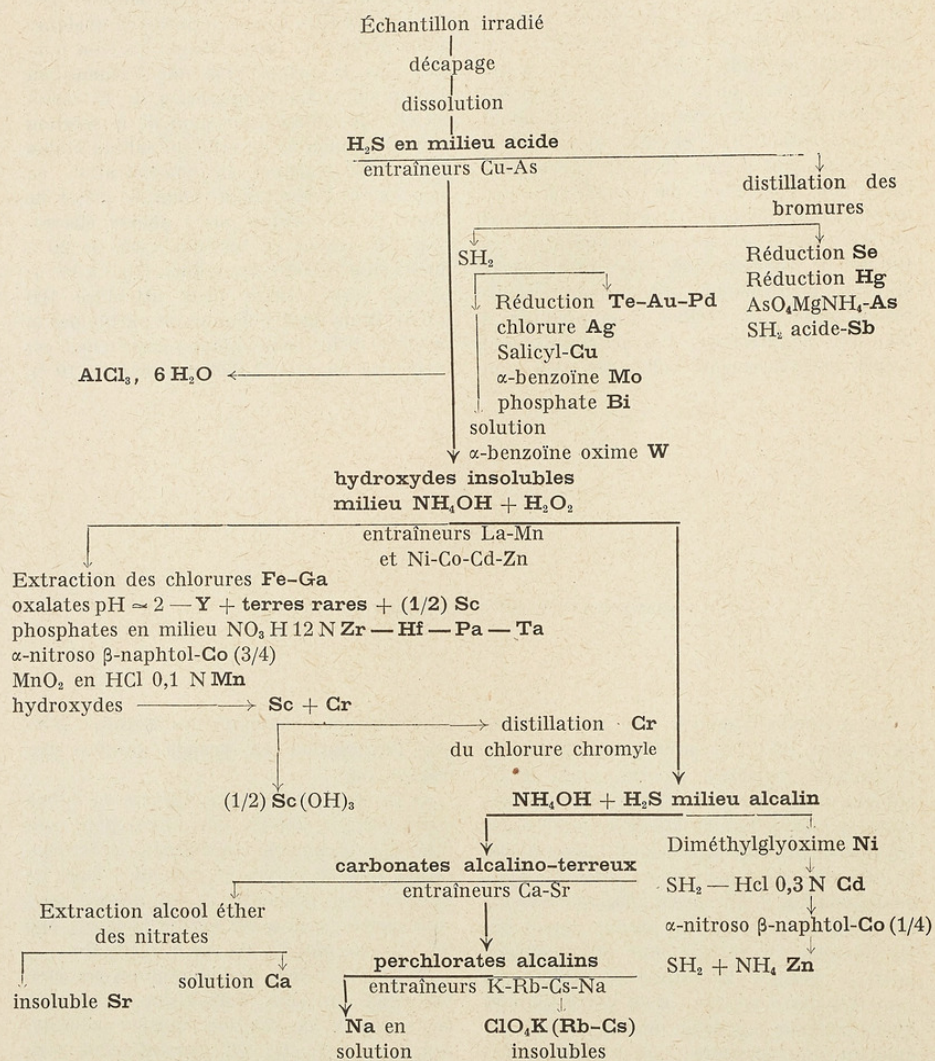


Fig. 3. — Schéma des séparations chimiques successives effectuées pour isoler les différents radioisotopes créés pendant l'irradiation dans les neutrons thermiques.

du lanthane, du manganèse et du gallium. Le premier précipité est effectué en milieu réducteur pour entraîner le chrome, puis les deux suivants sont faits en présence d'eau oxygénée pour précipiter le bioxyde de manganèse (MnO_2). Les entraîneurs des éléments du groupe chimique suivant, cobalt, nickel, zinc et cadmium sont introduits à ce moment dans la solution. Nous signalerons que le cobalt qui ne devrait pas appartenir à ce groupe est coprecipité à 75 p. 100 dans le groupe des hydroxydes qui comprend le fer, le gallium, les terres rares, le protoactinium, le scandium, l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le manganèse, et le chrome. Le phosphore coprecipite en phosphate.

4° La séparation en milieu ammoniacal des sulfures de nickel, cadmium, cobalt et zinc,

par saturation de la solution par l'hydrogène sulfuré.

5° La précipitation des carbonates de calcium et de strontium après addition des entraîneurs de ces éléments.

6° La séparation des perchlorates de potassium, rubidium et caesium après addition des entraîneurs de ces éléments et du sodium. La solution restante contient le sodium.

Le comportement de chaque radioisotope au long de toutes ces séparations a été vérifié au cours de nombreux essais synthétiques.

Nous allons maintenant voir rapidement les différentes séparations chimiques effectuées pour isoler, dans chaque grand groupe principal, les radioisotopes de chaque élément dosé.

GROUPE DES ÉLÉMENTS DONT LES SULFURES SONT PRÉCIPITÉS EN MILIEU CHLORHYDRIQUE 4N-2N.

Les trois sulfures de cuivre et d'arsenic « entraîneurs » sont disposés dans le ballon d'un appareil à distillation et on les traite par un mélange d'acides sulfurique et bromhydrique de façon à séparer les radioisotopes des éléments dont les bromures distillent avant 330 °C. On divise ainsi les radioisotopes de ce premier groupe en deux sous-groupes.

Dans la fraction qui a distillé on isole successivement le sélénium par réduction de quelques milligrammes d'entraîneur de cet élément au chlorhydrate d'hydrazine en milieu acide chlorhydrique, puis le mercure par réduction en milieu ammoniacal. Ensuite on ajoute l'entraîneur d'arsenic que l'on précipite en arséniate ammoniacomagnésien; enfin, l'entraîneur d'antimoine est ajouté dans la solution et l'on précipite un sulfure. Nous avons ici un exemple très intéressant des possibilités offertes par l'em-

ploi, bien étudié, de la technique des « entraîneurs ». En effet, la précipitation de l'arséniate ammoniacomagnésien est assez délicate, mais le caractère quantitatif de la séparation peut être facilement contrôlé en faisant deux ou trois précipitations successives. En outre, nous avons constaté que l'addition de l'entraîneur antimoine, avant cette séparation de l'arsenic conduisait à une insolubilisation d'une partie parfois importante de l'antimoine qui se trouvait entraîné avec l'arséniate; il en résulte deux conséquences importantes : on introduit l'entraîneur arsenic sous forme d'arséniate et on ajoute l'entraîneur antimoine seulement après la séparation de l'arsenic. Enfin, pour obtenir le radioarsenic absolument pur, on redissout les trois précipités d'arséniate dans l'acide nitrique et on filtre la pulpe du papier filtre qui retient les traces de radioantimoine moins solubles; la courbe de la

figure 4 montre la décroissance de l'activité du radioisotope ^{76}As de 26 h 8 de période qui est isolé, radio-chimiquement pur, sur l'arséniate entraîneur reprécipité. On a pu, par cette technique de séparations chimiques poussées, isoler une activité de 1 000 impulsions par minute d'arsenic 76 (26 h 8) (≈ 3 p. p. b. = $3 \cdot 10^{-9}$) avec un rendement de l'ordre de 98 p. 100 au milieu de plus de 200 000 impulsions par minute d'antimoine 122-124 (67 h et 60 j.) et 100 000 imp/min. de cuivre 64 (12 h 8).

Dans la fraction non distillée, après dilution par l'eau de l'acide sulfurique, nous précipitons un sulfure de cuivre entraîneur, puis deux sulfures de tellure après addition de cet entraîneur. Dans la solution nous isolons le tungstène sur une alphabenzoinexime de molybdène entraîneur ajouté au dernier moment. Les trois sulfures sont redissous en milieu chlorhydrique-nitrique et on

précipite successivement l'or et le tellure par réduction au chlorhydrate d'hydrazine en milieu chlorhydrique 3 N, le chlorure d'argent après addition de l'entraîneur et le cuivre en salicylaldoxime à pH ≈ 3 .

Après destruction de la salicylaldoxime on précipite le molybdène sous forme d'alphabenzoinexime. Le phosphate de bismuth est précipité à pH ≈ 2 après destruction de l'alphabenzoinexime. Après leur séparation les précipités des radioisotopes sont purifiés des adsorptions inévitables par redissolution et reprécipitation comme nous l'avons montré dans le cas de l'arsenic, afin d'obtenir dans la mesure du possible sur chaque précipité un seul radioisotope, ce qui facilite considérablement le contrôle de sa période de décroissance et la mesure de l'énergie de son rayonnement par absorption ou par spectrométrie γ .

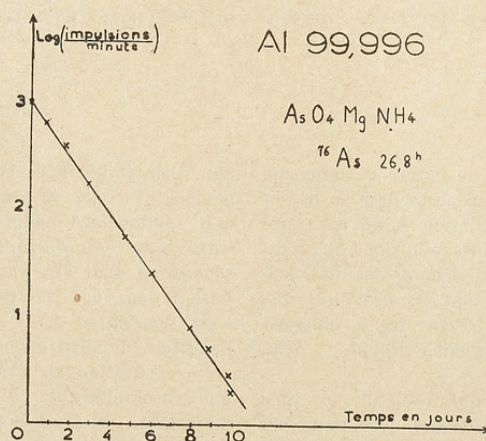


Fig. 4. — Courbe de décroissance de la radioactivité de l'arsenic 76. L'isotope ^{76}As est séparé radiochimiquement pur.

GROUPE DES ÉLÉMENTS DONT LES HYDROXYDES SONT PRÉCIPITÉS EN MILIEU AMMONIACAL.

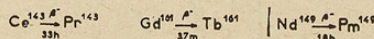
Les radioisotopes de ce groupe principal sont séparés en sept fractions. Les chlorures de fer et de gallium sont extraits par l'éther et, après reprise par l'eau, on sépare le fer du gallium par traitement à la soude. En second lieu, on « entraîne » sur trois oxalates de lanthane précipités à $\text{pH} \approx 2$ l'ensemble des radioisotopes des éléments des terres rares et environ 40 p. 100 du scandium; cette fraction est fixée sur une résine échangeuse d'ions « dowex 50 » et par élution au citrate ou au lactate d'ammonium on peut isoler les différents isotopes les uns des autres comme le montrent les figures 5 et 6. Sur la figure 5 nous avons réuni les résultats d'une séparation dans un échantillon

d'aluminium raffiné par double électrolyse. Dans cet échantillon nous ne décelons pas la présence de lanthane que nous avions trouvé par contre dans d'autres éprouvettes. La figure 6 montre les résultats sous forme d'un graphique. Le traitement par zone fondue élimine bien de l'aluminium ces impuretés du groupe des terres rares; seul, le scandium n'est pas éliminé. L'identification de ces isotopes est assurée par l'étude des périodes de décroissances de la radio-activité de chaque fraction de l'élution et de la position dans l'ordre d'élution, bien établi, de chaque élément. Dans le cas du scandium la spectrométrie du rayonnement γ émis par les trois premières fractions facilite beaucoup cette

Fig. 5. — Tableau montrant les différentes terres rares trouvées dans un échantillon d'aluminium raffiné par double électrolyse de titre conventionnel 99,999 %.

1^{re} colonne : ordre d'élution des prélèvements.
2^e colonne : périodes de décroissances observées.
3^e colonne : activités correspondantes pour chaque isotope.
4^e colonne : radioisotopes qui correspondent et leurs périodes de décroissances.
5^e colonne : éléments à partir desquels ont été créés les isotopes détectés.

Fractions	Périodes	Activités	Isotopes trouvés	Éléments dosés
1	85 Jours	2000	Sc ⁴⁶ 85 j.	Sc
2	6 Jours 88 Jours	750 400	Lu ¹⁷⁷ 68 j. Sc ⁴⁶ 85 j.	Lu Sc
3	27 Heures 7 Jours 87 Jours	13 200 151 76	Ho ¹⁶⁶ 27,3 h. Lu ¹⁷⁷ 68 j. Sc ⁴⁶ 85 j.	Ho Lu Sc
4	23 Heures 60 Heures 63 Jours	2500 2240 40	H ¹⁸⁰ 27,3 h. Y ⁹⁰ 61 h. Tb ¹⁶⁰ 73,5 j.	Ho Gd Y Tb
5	21 Heures 608 Jours 75 Jours	1000 250 400	Gd ¹⁵⁹ 18 h. Tb ¹⁶¹ 7 j. Tb ¹⁶⁰ 73,5 j.	Gd Gd* Tb
6	2021 Jours Très longue	30200 10	Sm ¹⁵³ 47 h. Sm ¹⁵¹ 80 a.	Sm Sm
7	474 Heures 122 Jours	3630 1150	Sm ¹⁵³ 47 h. Nd ¹⁴⁷ 113 j.	Sm Nd*
8	22 Heures 13,6 Jours	38000 1350	Pr ¹⁴² 19,2 h. Pr ¹⁴³ 13,7 j.	Pr Ce*
9	33,6 Heures 29,5 Jours	7250 2240	Ce ¹⁴³ 33 h. Ce ¹⁴¹ 33,1 j.	Ce Ce



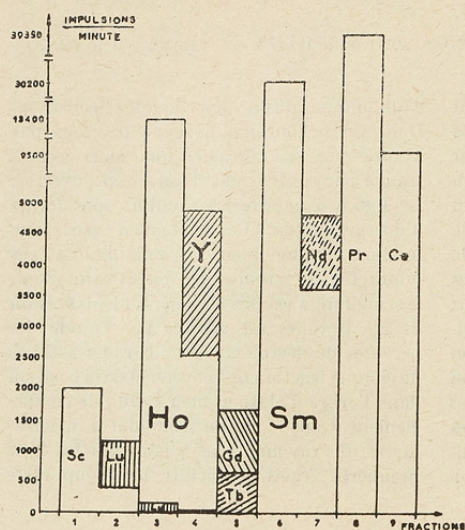


Fig. 6. — Schéma récapitulatif montrant l'ordre d'élu-tion des radioisotopes du groupe des terres rares de l'yttrium et du scandium et leurs radioactivités.

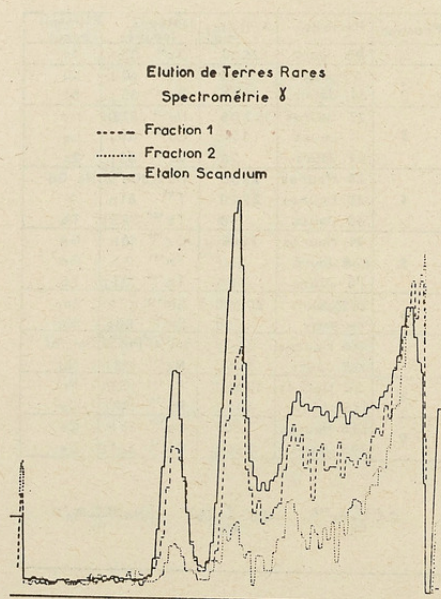
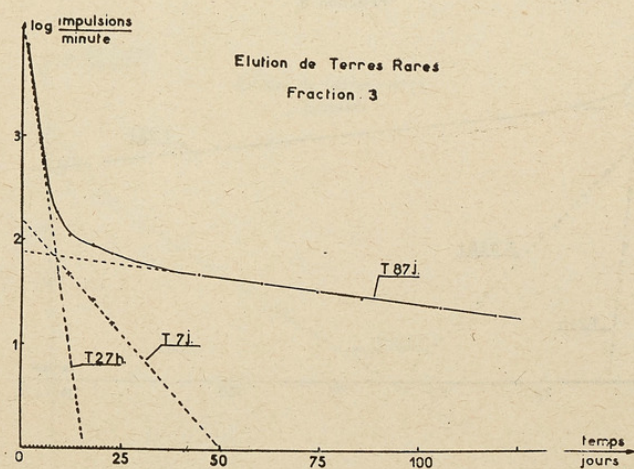
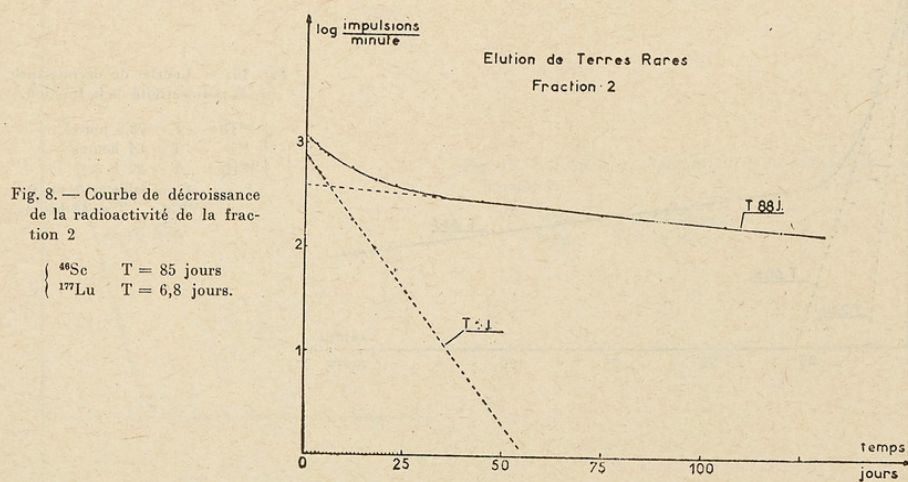


Fig. 7. — Spectre du rayonnement γ émis par les isotopes des deux premières fractions éluées. Les deux pics photoélectriques observés correspondent aux énergies des photons γ émis par le scandium 46 (85 jours de période).

identification comme le montre la figure 7. en évidence des périodes des différents isotopes de ce groupe.
Les figures suivantes montrent la nette mise



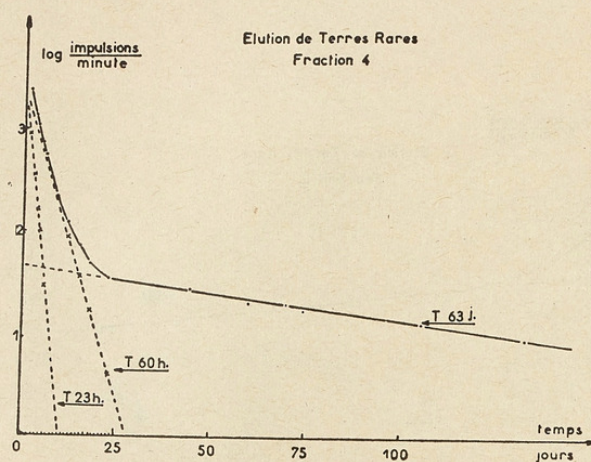
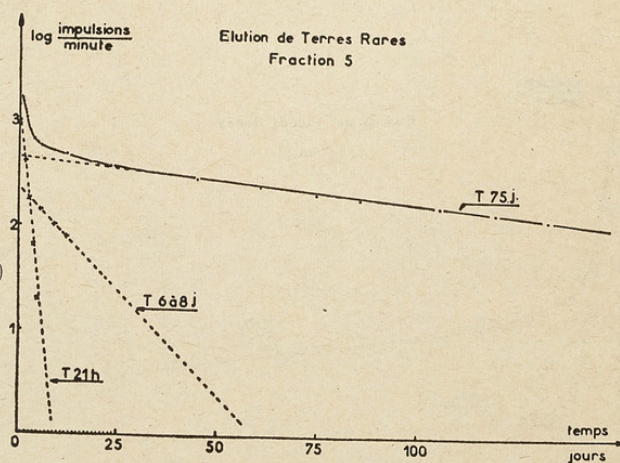


Fig. 10. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 4

$\left\{ \begin{array}{l} {}^{160}\text{Tb} \quad T = 73,5 \text{ jours} \\ {}^{90}\text{Y} \quad T = 61 \text{ heures} \\ {}^{166}\text{Ho} \quad T = 27 \text{ h } 3 \end{array} \right.$
 et probablement un peu
 ${}^{159}\text{Gd} \quad T = 18 \text{ heures.}$

Fig. 11. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 5

$\left\{ \begin{array}{l} {}^{160}\text{Tb} \quad T = 73,5 \text{ jours} \\ {}^{161}\text{Tb} \quad T = 7 \text{ jours (pro-} \\ \quad \text{venant du } {}^{161}\text{Gd } T = 3,7 \text{ mn)} \\ {}^{159}\text{Gd} \quad T = 18 \text{ heures.} \end{array} \right.$



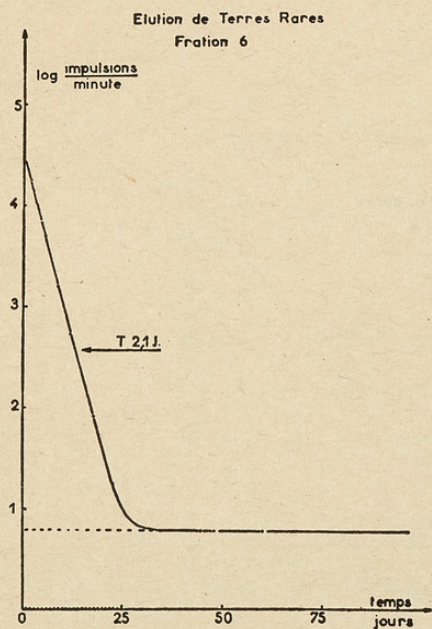


Fig. 12. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 6

$$\begin{cases} {}^{153}\text{Sm} & T = 47 \text{ heures.} \\ {}^{151}\text{Sm} & T = 80 \text{ ans.} \end{cases}$$

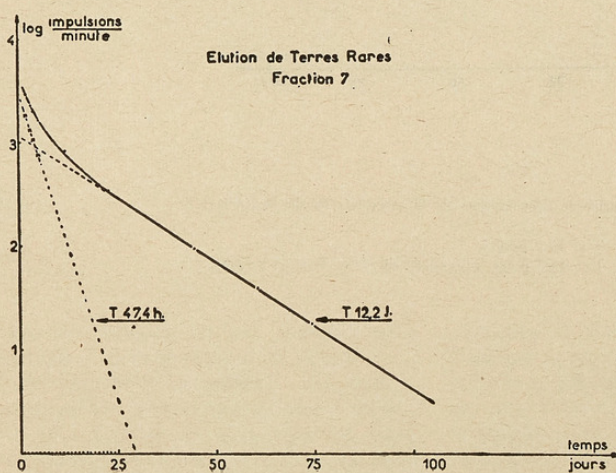


Fig. 13. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 7

$$\begin{cases} {}^{153}\text{Sm} & T = 47 \text{ heures et probablement un peu } {}^{149}\text{Pm} \\ {}^{147}\text{Nd} & T = 11,3 \text{ jours.} \end{cases}$$

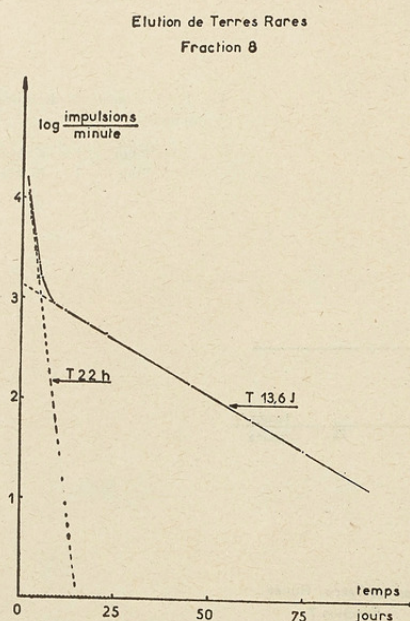


Fig. 14. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 8

$$\begin{cases} {}^{142}\text{Pr} & T = 19,2 \text{ heures} \\ {}^{143}\text{Pr} & T = 13,7 \text{ jours (provenant du } {}^{143}\text{Ce } T = 33 \text{ heures)}. \end{cases}$$

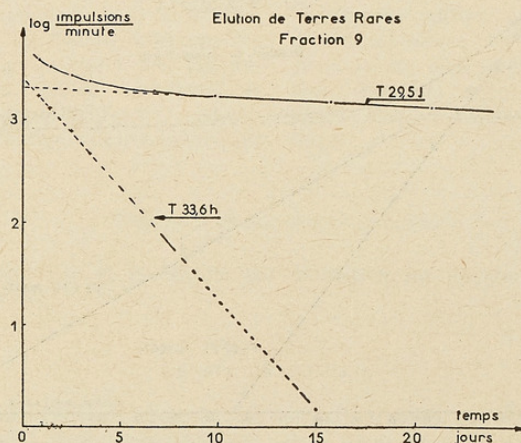


Fig. 15. — Courbe de décroissance de la radioactivité de la fraction 9

$$\begin{cases} {}^{143}\text{Ce} & T = 33 \text{ heures.} \\ {}^{141}\text{Ce} & T = 33,1 \text{ jours.} \end{cases}$$

La comparaison de ces résultats avec ceux que l'on peut déduire de l'étude de la courbe globale de décroissance des isotopes du groupe, non séparés chimiquement, montre bien tout l'intérêt de développer au maximum les séparations chimiques (fig. 16). Après la séparation du sous-groupe chimique des terres rares, on précipite un phosphate de l'entraîneur zirconium en milieu nitrique 12 N environ; celui-ci entraîne par copré-

cipitation le hafnium et le protoactinium. Pour que la séparation des ions de ce groupe, surtout le phosphore, soit complète, on doit effectuer souvent trois précipitations en ayant alternativement un excès de phosphate et de zirconium. L'étude par la spectrométrie γ de la radio-activité de ce groupe montre nettement la présence de protoactinium 233 dont la création est due à l'irradiation de thorium contenu dans l'aluminium étudié

(figures 17). Par contre, on ne peut pas distinguer de « pics » indiquant la présence de zirconium ou de hafnium; mais pour le zirconium la sensibilité dans nos expériences ne dépassait pas 0,2 parties par million.

On isole ensuite le cobalt sur une alpha-nitroso-beta-naphtol et on précipite en milieu chlorhydrique 0,1 N le bioxyde de manganèse après avoir détruit en milieu nitrique les produits organiques.

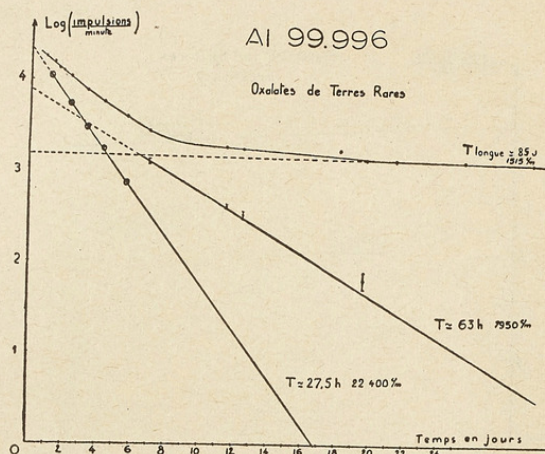


Fig. 16. — Courbe de décroissance de la radioactivité du précipité d'oxalate de lanthane (entraîneur) contenant l'ensemble des éléments du groupe des terres rares, l'yttrium et le scandium. On ne peut mettre en évidence que trois périodes de décroissance « moyennes » : 85 jours, 63 heures et 27 heures.

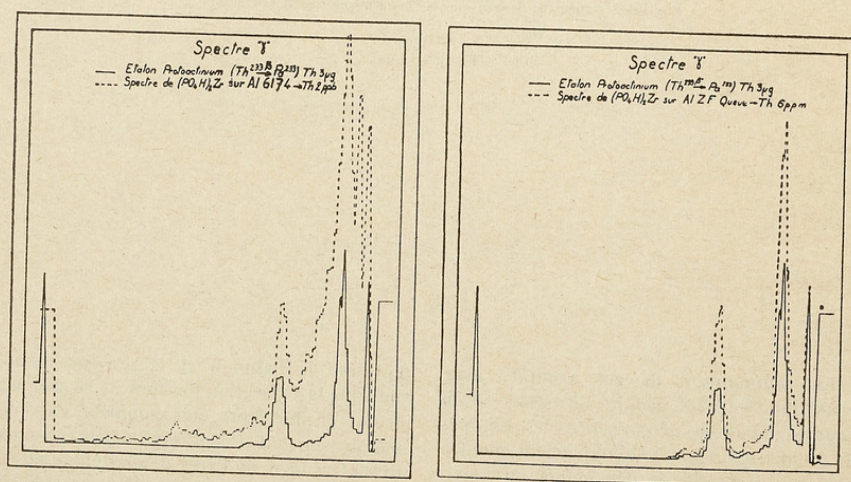


Fig. 17. — Spectre du rayonnement γ émis par les précipités de phosphate de zirconium (entraîneur) et dont les pics photoélectriques correspondent aux énergies des photons γ du Pa créé par l'irradiation dans les neutrons thermiques

- cas de l'aluminium raffiné par double électrolyse;
- cas de la partie d'un lingot d'aluminium, traité par « zone fondue », où les impuretés sont rassemblées.

Dans la solution on précipite sur un hydroxyde de zirconium entraîneur le scandium et le chrome. Ce dernier est isolé par

distillation en chlorure de chromyle et le scandium est à nouveau précipité dans le résidu de la distillation.

GROUPE DES ÉLÉMENTS DONT LES SULFURES SONT PRÉCIPITÉS EN MILIEU AMMONIACAL.

On isole successivement, dans la solution de ces sulfures, la diméthylglyoxime de nickel, le cadmium précipité par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique 0,3 N, le cobalt sur une alpha-nitroso-beta-naphtol puis enfin le zinc en le précipitant par

l'hydrogène sulfuré en milieu alcalin. La diméthylglyoxime de nickel est redissoute et on purifie soigneusement la solution des ions étrangers avant de reprécipiter le nickel dont l'activité spécifique est très faible.

GROUPE DES ALCALINO-TERREUX.

On sépare le strontium et le calcium par extraction du nitrate de calcium par un mélange alcool éther.

GROUPE DES ALCALINS.

On sépare soigneusement d'une part les isotopes des éléments dont les perchlorates sont insolubles en milieu alcool amylique-acétate d'éthyle (K, Rb, Cs) et d'autre part le sodium. Nous n'avons pas poussé plus loin ces séparations car nous ne trouvons que de très faibles activités de potassium, rubidium, caesium dont les concentrations dans l'aluminium sont certainement inférieures ou égales à 0,01 p. p. m.

Après concentration de la solution contenant le sodium on effectue la mesure de la radioactivité de ce dernier sur une fraction aliquote. La sensibilité du dosage de cet élément par radioactivité est en général très grande et peut atteindre 10^{-12} g. (c'est-à-dire 10^{-6} micro-gramme) pour une irradiation dans un flux de 10^{14} n/cm²/sec. Cependant dans le cas du dosage du sodium dans l'aluminium on rencontre une des « causes d'erreur » de la méthode « d'irradiation » ; en effet l'aluminium donne avec les « neutrons rapides » d'une énergie supérieure à 3,3 Mev une réaction du type (n, α) : $^{27}_{13}\text{Al}$ (n, α) $^{24}_{11}\text{Na}$ et le sodium 24 de période 15 heures est justement l'isotope qui permet le dosage de l'élément sodium grâce à la réaction (n, γ) $^{23}_{11}\text{Na}$ (n, γ) $^{24}_{11}\text{Na}$ produite par les « neutrons thermiques ». Bien sûr, la probabilité de la réaction (n, α) pour l'ensemble des neutrons de fission est beau-

coup plus petite que celle de la réaction (n, γ) pour les neutrons thermiques :

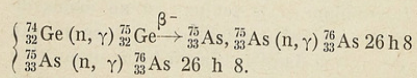
$$\frac{\text{neutrons fission (n, } \alpha \text{)}}{\text{neutrons thermiques (n, } \gamma \text{)}} \approx \frac{0,6 \text{ mbarn}}{0,6 \text{ barn}} \approx \frac{1}{1000}$$

mais dans le dosage du sodium de l'aluminium le rapport de concentration entre l'aluminium et le sodium est au moins de l'ordre de 10^6 (un million) et il en résulte que, même dans un flux à faible proportion de neutrons rapides, la quantité de sodium radioactif produit par la (n, α) à partir de l'aluminium pourra être du même ordre de grandeur, sinon plus importante, que la quantité de sodium 24 créé à partir du sodium 23 par réaction (n, γ).

La figure 18 montre l'importance de cette cause d'erreur suivant la position dans la pile où est effectuée l'irradiation de l'échantillon d'aluminium. Le dosage de sodium dans l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » permet d'être certain que la « cause d'erreur » due à la réaction (n, α) peut être abaissée à une valeur inférieure à 0,2 p. p. m. Ce type de « cause d'erreur » dans le dosage par irradiation dans les neutrons peut se produire pour chaque élément, ainsi nous citerons comme deuxième exemple le dosage du manganèse dans le fer qui est faussé par la réaction $^{56}_{26}\text{Fe}$ (n, p) $^{56}_{25}\text{Mn}$ qui produit le même radioisotope que la réaction

(n, γ) sur le manganèse : $^{55}_{25}\text{Mn}$ (n, γ) $^{56}_{25}\text{Mn}$. Ainsi dans un fer très pur la teneur apparente en manganèse varie entre 1,6 p.p.m. et moins de 0,11 p.p.m. suivant la proportion de neutrons rapides dans le flux de neutrons; on trouve 1,6 p.p.m. si l'irradiation est faite dans le canal axial de « Zoé » et moins de 0,11 p.p.m. si au contraire l'irradiation est faite dans le réflecteur de graphite, dans une position suffisamment éloignée du centre de la pile. Toutefois, il faut remarquer que ce risque d'erreur est facilement prévisible et peut être vérifié en effectuant une irradiation en « neutrons rapides » et une autre en « neutrons thermiques ». En outre, il faut bien retenir que cette erreur ne peut se produire que pour deux ou trois isotopes seulement des éléments voisins de celui de l'échantillon analysé.

Une autre limite de la méthode est la production par une réaction (n, γ) suivie de décroissance β^- de l'isotope de l'élément à doser; ainsi le germanium 74 donne dans les neutrons thermiques par (n, γ) un isotope radioactif qui par décroissance β^- crée de l'arsenic 75, seul isotope naturel de cet élément. Donc si on veut doser l'arsenic dans le germanium on aura deux processus de production d'arsenic radioactif, cette fois par les neutrons thermiques tous les deux :

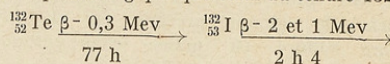


Dans ce cas la sensibilité du dosage de l'arsenic se trouve abaissée de 10^{-10} g/g à 10^{-8} g/g seulement pour une irradiation dans un flux de 10^{12} n/cm²/sec.

Répetons que ces limitations n'interviennent que pour un petit nombre de cas.

Signalons enfin la nécessité de faire avant tout essai de dosage par irradiation un contrôle de la teneur en uranium de l'échantillon à analyser. En effet, de faibles teneurs en uranium peuvent, par suite de l'irradiation dans les neutrons, produire un très grand nombre (environ 60) d'isotopes radioactifs des éléments compris entre le zinc et l'euporium dans la classification de Mendeleïeff. C'est pourquoi il est extrêmement important de prévoir dans l'analyse systématique la détection de l'uranium. Dans le schéma analytique que nous avons décrit, l'uranium est dosé par un de ses produits de

fission, le Te 132, de période 77 h. Cet isotope ne peut être produit par irradiation des isotopes naturels du tellure. Par ailleurs la courbe de la décroissance de la radioactivité de ce tellure 132 est tout à fait caractéristique, car le tellure 132 décroît en donnant un isotope radioactif de l'iode de période 2 h 4 et dont le rayonnement β est bien plus énergétique que celui du tellure 132 :



il en résulte au début, non une diminution de la radioactivité, mais au contraire une augmentation très notable de celle-ci comme le montre la courbe de la figure 19.

Dans les aluminiums de haute pureté les concentrations en uranium sont assez faibles (de moins de 0,002 p.p.m. à 0,1 p.p.m.) pour ne pas perturber l'analyse des autres impuretés.

En conclusion, cette méthode d'analyse systématique permet de séparer environ une quarantaine de radioisotopes en partant d'une seule prise d'essai. Le même mode opératoire peut être utilisé avec de légères modifications pour l'analyse systématique de divers métaux purs. Au Laboratoire de Vitry, nous l'employons couramment pour l'analyse du fer de très haute pureté préparé par la méthode de la zone fondue.

Au cours de l'étude sur la purification du fer par électrolyse et ensuite par la méthode de la « zone fondue », au Laboratoire de Vitry, il a été constamment fait appel à cette méthode d'analyse systématique pour contrôler l'élimination des diverses impuretés en fonction des modifications apportées aux techniques pendant leur mise au point. Dans les recherches sur l'aluminium, cette analyse systématique a été utilisée d'abord pour étalonner la méthode si pratique de contrôle de la pureté qui consiste à mesurer la résistance résiduelle à très basse température et elle a permis de montrer que l'on pouvait ainsi très rapidement comparer la pureté globale de différents échantillons contenant les mêmes impuretés à des concentrations variables. Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué, lorsque l'on veut pousser la purification le plus loin possible, il n'y a que l'analyse qui puisse, en précisant la nature des impuretés résiduelles, permettre d'envisager des méthodes nouvelles qui

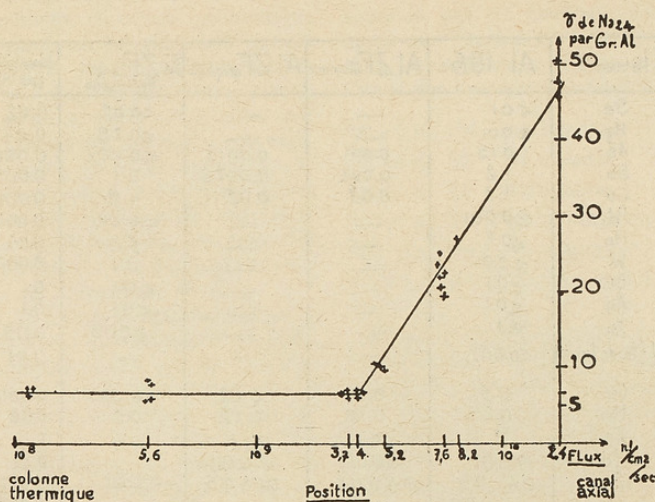


Fig. 18. — Concentration apparente en sodium de divers échantillons provenant d'un même lingot d'aluminium mais irradiés dans des flux de neutrons où la proportion de neutrons rapides est décroissante quand on se déplace du canal axial à la colonne thermique. Cette variation de la concentration en sodium est due à la présence de ^{24}Na créé par la réaction : $^{27}_{13}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}_{11}\text{Na}$ produite par les neutrons rapides (énergie > 3 Mev).

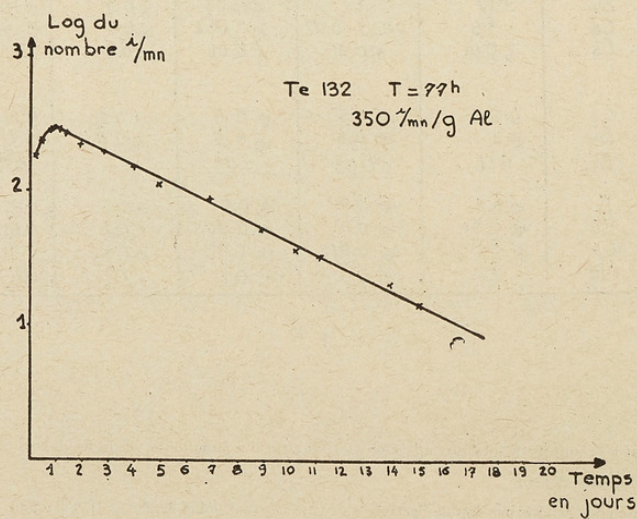


Fig. 19. — Courbe de décroissance de la radioactivité du précipité de tellure (entraineur). La croissance de la radioactivité, au début, est provoquée par l'apparition progressive de ^{132}I fils du ^{132}Te .

Elements	Al 196	AlZF _{alumine}	AlZF _{graphite}	FeZF _{sous hydrogène}	Sensibilité (ppm)
Se	< 0.1	—	—	< 0.02	0.02
Hg	< 0.01	—	—	< 0.25	0.04
As	0.15	0.001	0.0015	< 0.002	0.0004
Sb	1.2	0.002	0.0026	0.1	0.001
Cu	1.9	0.08	0.02	4.8	0.002
Pd	< 0.001	—	—	< 0.001	0.001
Mo	< 0.2	—	—	5.	0.04
W	< 0.01	—	—	0.1	0.0004
Bi	< 0.1	—	—	< 0.1	0.1
Ag	< 0.1	—	—	< 0.1	0.1
Te	< 1	—	—	< 0.05	0.05
U (Te de fission)	< 0.02	—	—	—	0.01
Ga	0.3	0.05	0.02	0.050	0.001
Mn	0.25	0.15	0.12	0.5	0.03
Fe	3	< 1.	< 1.	—	1
Ta	< 0.01	< 0.01	< 0.01	—	0.01
Sc	0.4 à 0.5	0.4 à 0.5	0.4 à 0.5	< 0.01	0.001
Y	1 à 0.5	—	—	"	0.003
Ho	0.1	—	—	"	0.00006
Sm	0.005	—	—	"	0.0001
Pr	0.1 à 0.3	—	—	"	0.0003
Ce	0.25 à 1	—	—	"	0.01
Zr+Hf	< 0.2	< 0.2	< 0.2	—	0.2
Th (Pa)	< 0.1	—	—	—	0.002
Ni	≈ 2.5	≤ 1	≤ 0.5	0.5	0.5
Zn	≈ 17	1	≤ 0.05	< 0.01	0.01
Cd	≈ 3.5	0.025 - 0.07	≤ 0.002	≤ 0.01	0.002
Co	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.01	0.01
Ca	4 à 5	≤ 0.5	≤ 0.5	< 0.5	0.5
Sr	< 1	≤ 0.5	≤ 0.5	< 0.5	0.5
Ba	6 ± 1	< 0.03	< 0.03	—	0.03
K	< 0.2	< 0.01	< 0.01	< 0.1	0.01
Rb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.1	0.01
Cs	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.1	0.01
Na	2	≤ 0.2	≤ 0.2	< 0.1	0.001

Fig. 20.

Tableau donnant les résultats de quelques analyses effectuées sur des aluminiums et du fer de très haute pureté.

1^{re} colonne : éléments dosés.

2^e colonne : aluminiums raffinés par double électrolyse de titre conventionnel 99,999 % (Fer 3 p.p.m. — Cuivre 2 p.p.m. — Silicium 2 p.p.m.).

3^e et 4^e colonnes : Aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » respectivement en nacelle d'alumine pure et en nacelle de graphite.

5^e colonne : Fer purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle de chaux pure (contenant des traces de molybdène visibles).

conduiront à leur élimination. C'est ainsi que, si la méthode d'analyse systématique a permis de confirmer la très grande pureté de l'aluminium et du fer obtenus par la méthode de la « zone fondue », elle montre, par contre, qu'on ne peut pas éliminer par ce procédé, 0,20 parties par million de manganèse et 0,4 à 0,5 p.p.m. de scandium, qui ne constituaient dans l'aluminium initial que des impuretés à très faible concentration relative. Le tableau (fig. 20) donne les résultats d'analyses sur des aluminiums et sur du fer étudiés au Laboratoire de Vitry.

Cependant, si l'analyse systématique permet le dosage d'une quarantaine d'éléments, on peut escompter doser par la méthode d'irradiation une soixantaine d'éléments et pour divers raisons telles que : période de décroissance trop courte ou séparation chimique trop particulière, ou probabilité de réaction avec les neutrons trop faible, on sera amené à faire le dosage d'une vingtaine

d'éléments sur des prises séparées, soit en irradiant par les neutrons, soit en faisant appel aux réactions produites par les protons, les deutons, les tritons ou les rayons γ . Citons par exemple les réactions telles que :

$^{12}_6\text{C}$ (d n)	$^{13}_7\text{N}$	10 minutes
$^{10}_5\text{B}$ (d n)	$^{11}_6\text{C}$	20 minutes
$^{16}_8\text{O}$ (t n)	$^{18}_9\text{F}$	112 minutes
$^{16}_8\text{O}$ (γ n)	$^{15}_8\text{O}$	2,1 minutes $E\gamma > 15,5$ Mev
$^{14}_7\text{N}$ (γ n)	$^{13}_7\text{N}$	10 minutes $E\gamma > 10,55$ Mev
$^{12}_6\text{C}$ (γ n)	$^{11}_6\text{C}$	20 minutes $E\gamma > 18,77$ Mev

Enfin, il faut penser aussi à la spectrométrie de masse qui peut bénéficier aussi de certains avantages de la méthode d'irradiation. Elle fait appel dans la méthode d'analyse par dilution isotopique aux « isotopes stables » employés comme « traceurs » et permet une sensibilité de détection également exceptionnelle.

BIBLIOGRAPHIE

Propriétés de l'aluminium et du fer de très hautes puretés.

- G. CHAUDRON. — Revue Métallurgie, LV; n° 5. 1958.
 PH. ALBERT. — Annales de Chimie 13^e série, I, 827.
 M. CARON. — Publications Minist. Air; 328, 1957.
 F. MONTARIOL. — Publications Minist. Air; 344. 1958.
 O. DIMITROV, PH. ALBERT. — Revue Métallurgie, 267. Mars 1959.
 J. TALBOT. — Publ. IRSID; série A, n° 137. 1956.
 J. TALBOT, PH. ALBERT, G. CHAUDRON. — Comptes Rendus Ac. Sc.; 244, p. 1577-1679 (18 mars 1957).

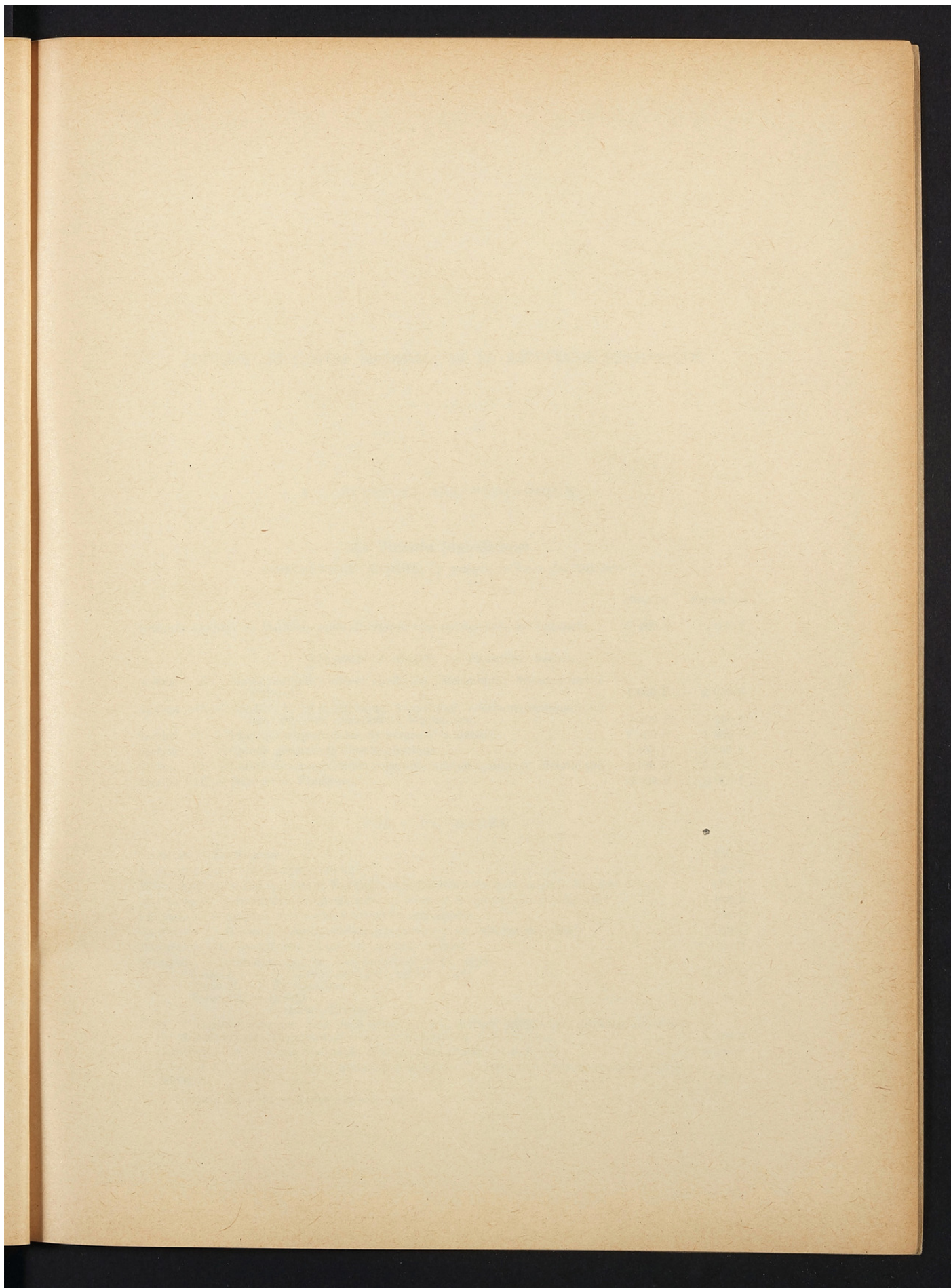
Analyse systématique par les radioéléments.

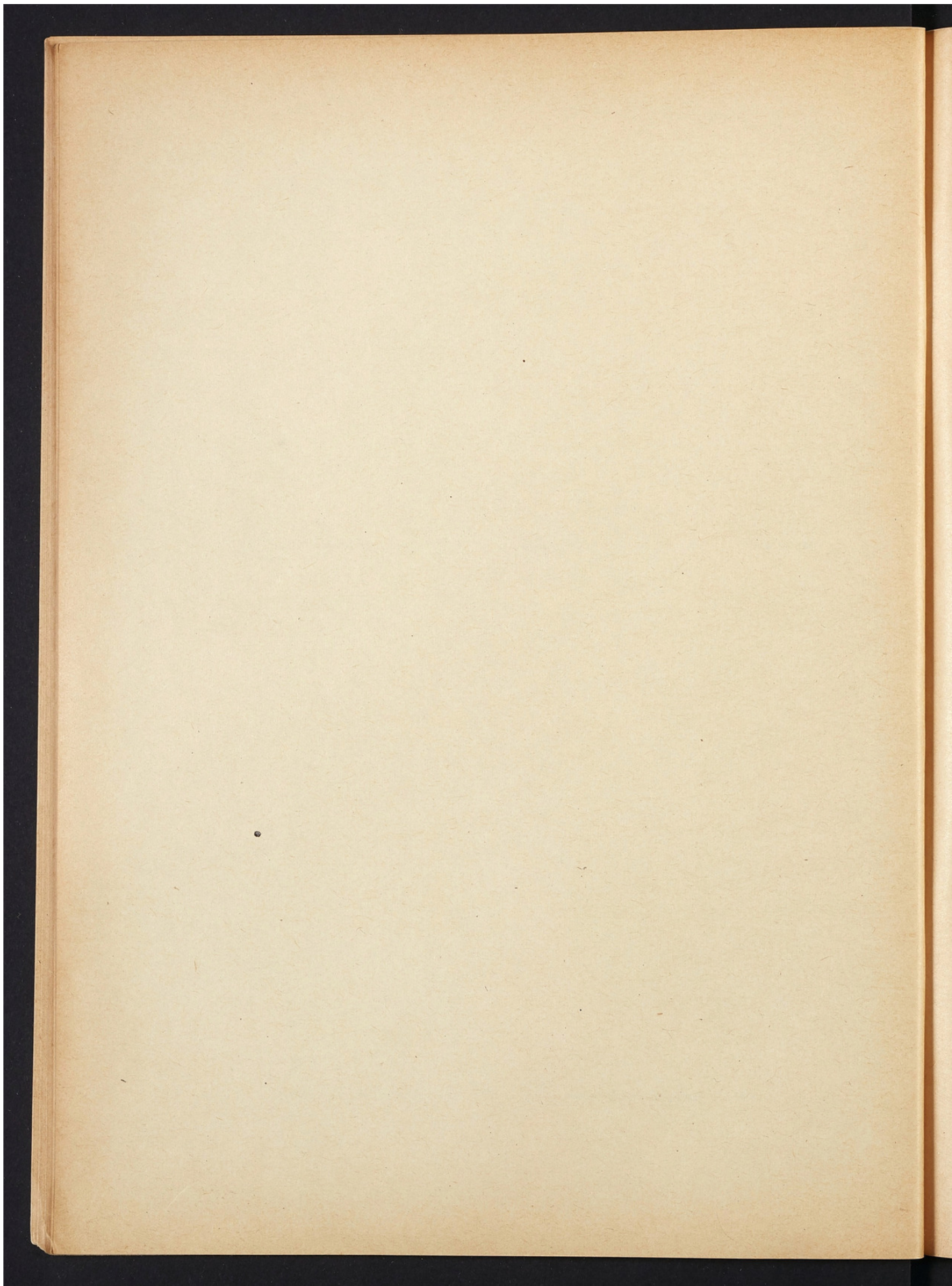
- PH. ALBERT. — Annales de Chimie 13^e série, I, 827. 1956.
 J. GAITTET, PH. ALBERT. — Comptes Rendus Ac. Sc. Sc.; 247, p. 1861-1863. 24 novembre 1958.
 J. GAITTET, PH. ALBERT. — Bull. Soc. Chim. Fr. 1959 (à paraître).

Le Président de la Société, Directeur Gérant : G. CHAUDRON.

D. P. n° 1080.

Imprimé en France par BRODARD-TAUPIN, Imprimeur-Relieur Coulommiers-Paris — 9-1959.





ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Le Bulletin Signalétique

ABONNEMENT ANNUEL (y compris la Table des Auteurs)

	FRANCE	ÉTRANGER
PREMIÈRE PARTIE. — Mathématiques; Physique; Chimie; Sciences de l'Ingénieur. . .	10 000 F	12 000 F
TIRAGES A PART. — PREMIÈRE PARTIE.		
Section I. — Mathématiques pures et appliquées; Mécanique; Physique mathématique	1 600 F	2 000 F
Section III. — Généralités sur la Physique; Acoustique; Thermodynamique; Chaleur; Optique; Électricité et Magnétisme	2 800 F	3 200 F
Section IV. — Physique corpusculaire; Structure de la Matière.	1 400 F	1 800 F
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	1 400 F	1 800 F
Section VI. — Chimie minérale; Chimie organique; Chimie appliquée; Métallurgie.	5 100 F	5 500 F
Section VII. — Sciences de l'Ingénieur	3 500 F	3 900 F

II. — OUVRAGES

NAHMIA. — Le Neutrino	240 F
A. BERTHELOT. — Le Noyau atomique	100 F
Mlle CAUCHOIS. — Les spectres de Rayons X et la structure électronique de la Matière.	300 F
M. FRANÇON. — Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel	1 000 F
FREYMAN. — Spectre infra-rouge et structure moléculaire.	200 F
GRIVET. — La Résonance paramagnétique nucléaire (relié plein pelliore rouge)	1 800 F
MATHIEU. — Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel	300 F
SURUGUE. — Technique générale du Laboratoire de Physique.	
Tome I. — 2 ^e Édition, relié plein pelliore rouge	2 400 F
Tome II. — En réédition.	
Tome III. — Broché.	2 700 F
Cartonné (Épuisé).	
ROSE. — Tables et Abaques (relié plein pelliore rouge); ouvrage spécialement recommandé à tous les utilisateurs de « Technique générale du Laboratoire de Physique ».	1 500 F
Conférences de Physique des Basses Températures (Paris, 2-8 sept. 55)	2 200 F
A. DURIF et F. FORRAT. — Tables numériques adaptées à la Technique des diagrammes Debye-Scherrer.	250 F
<i>L'industrie nationale. — Juillet Septembre 1959.</i>	

Centre d'études mathématiques en vue des applications
Institut Henri Poincaré.

1. — MONOGRAPHIES

A) Applications des théories Mathématiques :

FORTET R. — Éléments de calcul des probabilités.	1 200 F
PETIAU G. — La théorie des Fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique mathématique (relié plein pelliore rouge).	2 500 F
DUMAS M. — Les épreuves sur échantillon (relié plein pelliore rouge).	1 000 F

C) Physique mathématique :

DESTOUCHES J. L. — Principes de la mécanique classique.	350 F
VOGEL Th. — Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique	1 200 F

2. — LE FORMULAIRE DE MATHÉMATIQUES
A L'USAGE DES PHYSICIENS ET DES INGÉNIEURS

rédigé par les membres du Centre d'Études mathématiques en vue des applications,
sous la Direction de Monsieur le Professeur FRECHET.

Fascicule VII. — Équations aux dérivées partielles	800 F
Fascicule IX. — Fonctions de la Physique mathématique	800 F
Fascicule XII. — Calcul des probabilités.	600 F

Le Formulaire de Mathématiques comprendra 13 Fascicules.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

LIII. — Étude des Molécules d'eau dans les solides par les Ondes électromagnétiques	1 800 F
LIV. — Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radio-actifs.	1 200 F
LVI. — L'Hydroxycarbonylation	1 000 F
LVII. — Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié pelliore).	1 000 F
LVIII. — Les Techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire (relié pelliore).	2 000 F
LXI. — L'état actuel des Connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces en liaison avec leur structure	1 000 F
LXII. — Les Modèles dynamiques en Économétrie (relié pelliore).	2 500 F
LXV. — Analyse factorielle et ses Applications (relié pelliore).	1 500 F
LXVIII. — Les Échanges de Matières au cours de la genèse des roches grenues, acides et basiques.	3 000 F
LXIX. — Chimie et Biochimie des Hétérocycles oxygénées (relié pelliore).	2 500 F
LXX. — Le Raisonnement en Mathématiques et en Sciences expérimentales (relié pelliore).	1 400 F
LXXI. — La Théorie des Équations aux Dérivées partielles (relié pelliore).	1 500 F
LXXII. — La luminescence des Corps cristallins anorganiques	2 000 F
LXXIII. — Electrochimie. Électrodes de référence et Constitution de la Couche double (relié pelliore).	2 600 F
LXXX. — Les Progrès en Spectroscopie interférentielle.	2 500 F
LXXXII. — Calcul des Fonctions d'onde moléculaire (relié pelliore).	3 400 F
LXXXVI. — Les Phénomènes de résonance en spectroscopie hertzienne	1 500 F

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

La Chimie des Hautes Températures (relié pelliore).	2 000 F
Colloque National de Magnétisme (relié pelliore).	4 000 F

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

— Le Laboratoire de Synthèse Atomique.	260 F
— Le Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes de Marseille.	1 000 F
— Centre des Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy	600 F
— Le Groupe des Laboratoires de Bellevue.	1 000 F
— Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg	800 F

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : Service des Publications du C. N. R. S. — 3^e Bureau; 13, Quai Anatole-France Paris 7^e. Tél. INV. 45-95; C. C. P. Paris 9061-11.

PROGIL

Société Anonyme au Capital de 2.500.000.000 de Francs
79, Rue de MIROMESNIL, PARIS 8^e. Tél. Laborde 91-60

PRODUITS CHIMIQUES INDUSTRIELS

CHLORE — SOUDE — EXTRAIT DE JAVEL
SOLVANTS CHLORÉS, HYDROGÉNÉS ET DÉSHYDROGÉNÉS
SULFURE DE CARBONE
ORTHOPHOSPHATES ET POLYPHOSPHATES DE SOUDE
SILICATES ET MÉTASILICATE DE SOUDE

EXTRAITS TANNANTS ET TANINS SYNTHÉTIQUES PRODUITS CHIMIQUES POUR LA TANNERIE

CELLULOSE — PAPIERS

CRYPTOGILS ET XYLOPHÈNES POUR LA PROTECTION DES BOIS
FLUIDES DE CHAUFFAGE " GILOTERM "
PARADICHLOROBENZÈNE
PRODUITS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX " GILTEX "
EXTRAIT " DREX " POUR BOUES DE FORAGE

*Ingénieurs spécialisés et Laboratoires à la disposition de toutes Industries
Notices sur demande adressée à PROGIL, 79, rue de Miromesnil — PARIS 8^e*

SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE

ACIERS
PRODUITS CHIMIQUES
ALUMINIUM
MAGNÉSIUM
FERRO-ALLIAGES
É T A I N

SIÈGE SOCIAL : 10, RUE DU GÉNÉRAL-FOY - PARIS (8^e)
TÉLÉPHONE : EUROPE 31-00
ADRESSE TÉLÉGRAPHIQUE : TROCHIM PARIS

COMPAGNIE INDUSTRIELLE
DES PILES ÉLECTRIQUES

CIPEL

Société Anonyme au Capital de 517.500.000 Francs.

98 ter, Bd Heloise, ARGENTEUIL (S.-&-O.).

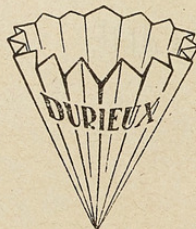
Piles " AD "

à grande capacité
pour SIGNALISATION
TÉLÉPHONES
TÉLÉGRAPHES
etc...

Piles " MAZDA "

ÉCLAIRAGE PORTATIF
AMPOULES
BATTERIES
BOITIERS
RADIO

LES FILTRES DURIEUX



PAPIER A FILTERER

En disques, en filtres plissés, en feuilles 52x52

SPÉCIALITÉS :

FILTRES SANS CENDRES

N° 111, 112 et Crêpé N° 113 extra-rapide

Filtres Durcis n° 128 & Durcis sans cendres n° 114

Cartouches pour extracteurs de tous systèmes

PAPIER " CRÊPÉ DURIEUX "

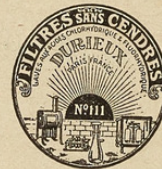
Toutes Dimensions, pour Filtres-Presses. (Envoi d'échantillons sur demande)

Registre du Comm. de la Seine N° 722.521-2-3 Téléphone : ARCHIVES 03-51

MÉDAILLE D'OR de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (Juillet 1918)

20, rue Malher, PARIS (4°)

Demandez le Catalogue donnant toutes les explications sur les emplois de mes différentes sortes



PRODUITS CHIMIQUES

pour

INDUSTRIE

PHARMACIE

PARFUMERIE

CÉRAMIQUE

AGRICULTURE

MATIÈRES PLASTIQUES

"RHODOID" Acétate de cellulose

"RHODOPAS" Résines vinyliques

"RHODORSIL" Silicones

"RHODESTER" Résines polyesters

**RHÔNE
POULENC**

21, RUE JEAN-OUJON - PARIS - BAL. 22-94 •

LE VIDE
LES RAYONS X
LA HAUTE TENSION

au Laboratoire
à l'Atelier



COMPAGNIE GÉNÉRALE DE RADIOLOGIE

DEPARTEMENT INDUSTRIEL

34, BOULEVARD DE VAUGIRARD — PARIS-XV°
SUF. 50-04

WD

Compagnie
Générale de
Géophysique

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL
DE 756 000 000 DE FRANCS

50, rue Fabert
PARIS - VII°

APPLICATION DES PROCÉDÉS SISMIQUES, TELLURIQUES,
ÉLECTRIQUES, GRAVIMÉTRIQUES, MAGNÉTIQUES,
AUX RECHERCHES PÉTROLIÈRES, MINIÈRES, HYDROLOGIQUES
ET AUX ÉTUDES DE GÉNIE CIVIL.



La C. I. M. assure au Havre le trafic des hydrocarbures à destination des Raffineries de la Basse-Seine et des Dépôts de la Région Parisienne.

Au Havre : Bassins accessibles aux plus grands navires pétroliers et capacité de stockage de 430.000 m³

A Gennevilliers : Dépôt spécialisé de 41.200 m³

COMPAGNIE INDUSTRIELLE MARITIME

Concessionnaire du Port Autonome du Havre

36, rue de Liège

PARIS (VIII^e)

EUROPE 44-30

Société Générale d'Entreprises

Société Anonyme au Capital de 1.808.000.000 de francs

56, rue du Faubourg-St-Honoré, PARIS (8^e)

Registre du Commerce Seine 54 B 4990

ENTREPRISES GÉNÉRALES

USINES HYDRO-ÉLECTRIQUES ET CENTRALES THERMIQUES
USINES, ATELIERS ET BATIMENTS INDUSTRIELS
TRAVAUX MARITIMES ET FLUVIAUX
AÉROPORTS - OUVRAGES D'ART
ROUTES - CHEMINS DE FER
CITÉS OUVRIÈRES - ÉDIFICES PUBLICS ET PARTICULIERS
ASSAINISSEMENT DES VILLES - ADDUCTIONS D'EAU
ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS ET POSTES DE TRANSFORMATION
RÉSEAUX DE TRANSPORT D'ÉNERGIE A HAUTE TENSION
ÉLECTRIFICATION DE CHEMINS DE FER
RÉSEAUX D'ÉLECTRIFICATION RURALE

E N T R E P R I S E S

BOUSSIRON

10, Boulevard des Batignolles, PARIS-17^e.
ALGER - CASABLANCA

S. E. T. A. O. à ABIDJAN (Côte d'Ivoire)
et CONAKRY (Guinée)

BÉTON ARMÉ
TRAVAUX PUBLICS
CONSTRUCTIONS INDUSTRIELLES

SOCIÉTÉ
LE CARBONE-LORRAINE

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 1.080.000.000 DE FRANCS

45, Rue des Acacias - PARIS (17^e) — Tél. : GALvani 59-62

CHARBONS
pour l'ÉLECTROTECHNIQUE

Anodes, frotteurs, contacts, pièces diverses • Charbons d'arc et de piles
Charbons pour microphones • Résistances électriques, etc.



CHARBONS
pour l'INDUSTRIE CHIMIQUE

Échangeurs thermiques en graphite polyblocs
Grilles, bacs, tuyauteries, pièces diverses.

Société
des Aciéries de **POMPEY**

61, rue de Monceau, PARIS (8^e) — Tél. : LAB. 97-10 (10 lignes)

USINES : { POMPEY et DIEULOUARD (M.-et-M.)
 { MANOIR (EURE) — LORETTE (LOIRE)
 { CORMELLES-LE-ROYAL (CALVADOS)

ACIERS THOMAS, MARTIN et ÉLECTRIQUE
ACIERS FINS AU CARBONE et ACIERS ALLIÉS
ACIERS RÉSISTANT A LA CORROSION (acide et saline)
ACIERS MOULÉS A HAUTE TENEUR EN ÉLÉMENTS NOBLES
ACIERS FORGÉS (brides, pièces de robinetterie, pièces diverses)
ACIERS ÉTIRÉS et COMPRIMÉS
FONTES HÉMATITES — SPIEGEL — FERRO-MANGANÈSE

Tous Aciers de Construction et d'Outillage

APPAREILS DE LABORATOIRE
ET MACHINES INDUSTRIELLES

P. CHEVENARD

- pour l'analyse dilatométrique et thermomagnétique des matériaux;
- pour l'essai mécanique et micromécanique des métaux à froid et à chaud;
Essais de traction, de flexion, de compression, de dureté;
Essais de fluage (Traction-Relaxation) et de rupture;
Essais de torsion alternée;
Étude du frottement interne;
- pour l'étude des réactions chimiques par la méthode de la pesée continue;
- pour la mesure des températures et le réglage thermostatique des fours.



A. D. A. M. E. L.

4-6, Passage Louis-Philippe
PARIS (11^e)

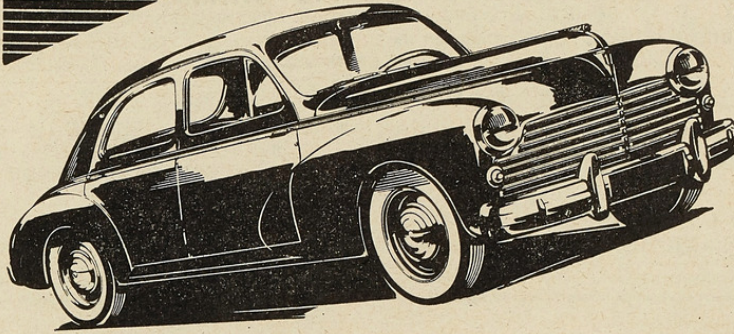
L'AIR LIQUIDE

75, QUAI D'ORSAY - PARIS 7^e INV. 44-30

Air, oxygène,
Azote comprimés ou
liquides
Argon, gaz rares extraits
de l'air
Acétylène dissous
Soudage, oxycoupage
Appareils de séparation
de tous mélanges
gazeux par liquéfaction
et rectification
Eau oxygénée et
perborate de soude

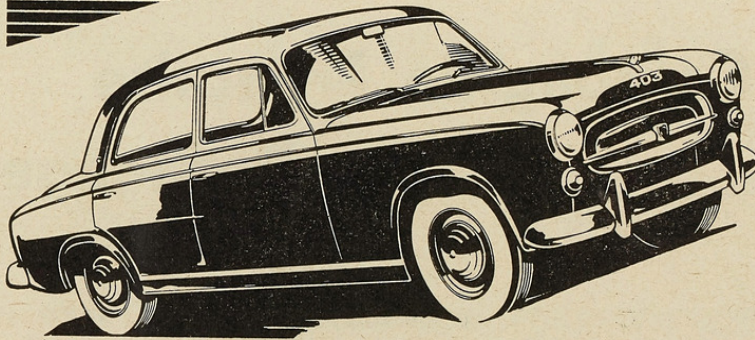
**178
USINES
DANS LE
MONDE**

203



LA PUBLICITÉ FRANÇAISE

403



SÉCURITÉ - ROBUSTESSE

CONFORT-ÉCONOMIE

203 - 403



Peugeot

la qualité qu'on ne discute pas

SOCIETE CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE

AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 1.399.700.000 FRANCS

SIÈGE SOCIAL : 8, rue Cognacq-Jay - PARIS (VII^e) ♦ Tél. : INV. 44-30 à 44-38

R. C. Seine n° 55 B 12665

Adr. Télégr. : GRANPARG-PARIS

N° d'Entreprise 351.75.107.0011

INSTALLATIONS D'USINES :

SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE (Procédés Georges Claude) ENGRAIS AZOTÉS

DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE (des schistes, lignites, etc.)

SYNTHÈSE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

HYDROGÈNE ET GAZ DE VILLE PAR CRACKING

ET CONVERSION DES HYDROCARBURES

RECUIT BRILLANT (Licence I. C. I.)

PRODUITS FABRIQUÉS :

AMMONIAC ANHYDRE :—: ALCALI A TOUS DEGRÉS :—: ENGRAIS AZOTÉS

USINES OU ATELIERS: GRAND-QUEVILLY (Seine-Maritime) - WAZIERS (Nord) - FRAIS-MARAIS (Nord)-PARIS, 25 rue Vicq-d'Azir - AUBERVILLIERS (Seine), 65, rue du Landy

Compagnie Française de Raffinage

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 8.400.000.000 DE FR.S.

R. C. Seine n° 54 B 3492

SIÈGE SOCIAL : 11, rue du Docteur-Lancereaux, PARIS (8^e)

RAFFINERIE DE NORMANDIE

à GONFREVILLE-L'ORCHER (Seine-Maritime)

RAFFINERIE DE PROVENCE

à MARTIGUES (Bouches-du-Rhône)

ETABLISSEMENTS
KUHLMANN

SOCIÉTÉ ANONYME au CAPITAL de 6.455.000.000 de FRS
Siège Social : **25, Boul. de l'Amiral Bruix, PARIS (16^e)**



PRODUITS CHIMIQUES

DÉRIVÉS DU SOUFRE - DÉRIVÉS DU CHLORE - PRODUITS
AZOTÉS - DÉRIVÉS DU BARYUM - DÉRIVÉS DU BROME
DÉRIVÉS DU CHROME - DÉRIVÉS DU COBALT - DÉRIVÉS
DU NICKEL - DÉRIVÉS DU CÉRIUM - DÉRIVÉS DU PHOS-
PHORE - LESSIVES - SILICATES - DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNE
DÉRIVÉS DU PROPYLÈNE - ALCOOLS DE SYNTHÈSE
HYDROCARBURES DE SYNTHÈSE



PRODUITS POUR L'AGRICULTURE

ENGRAIS PHOSPHATÉS - ENGRAIS AZOTÉS - ENGRAIS
COMPLEXES - PRODUITS INSECTICIDES ET ANTICRYPTO-
GAMIQUES - PRODUITS POUR L'ALIMENTATION DU
BÉTAIL - AMENDEMENTS - HERBICIDES - DÉSINFECTANTS



PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

RÉSINES SYNTHÉTIQUES - COLLES SYNTHÉTIQUES
MATIÈRES PLASTIQUES - TANINS SYNTHÉTIQUES
PRODUITS INTERMÉDIAIRES - PRODUITS AUXILIAIRES
INDUSTRIELS - PRODUITS R. A. L.



TEXTILES CHIMIQUES

RAYONNE VISCOSE - FIBRANNE VISCOSE - CRINODOZ

COMPAGNIE FRANÇAISE

THOMSON - HOUSTON

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 7 844.640.000 FRANCS

SIÈGE SOCIAL : 173, BOULEVARD HAUSSMANN, PARIS VIII^e

TÉLÉGR. ÉLIHU 42 PARIS



TÉLÉPHONE : ÉLYSÉES 83-70

ÉLECTRONIQUE Toutes applications professionnelles de L'ÉLECTRONIQUE
et de LA NUCLÉONIQUE · Radiodiffusion · Télévision
Radiocommunications · Radars · Projets spéciaux · Tubes électroniques
Diodes · Redresseurs · Transistors · Cristaux pour hyperfréquences

CABLES Cuivre, Aluminium, Almelec en fils, Câbles, Méplats · Fils et
Méplats émaillés · Fils guipés · Câbles incombustibles · Fils
et Câbles électriques isolés pour toutes applications

RÉCEPTEURS DE RADIO ET DE TÉLÉVISION Electrophones et
Disques
" DUCRETET-THOMSON "

APPAREILS MÉNAGERS Rasoirs électriques · Fers à repasser · Appareillage
Tubes isolateurs · Réfrigérateurs · Machines à laver

