

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](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 possible 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)
	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
	1960, n° 1 (janv.-mars)
	1960, n° 2 (avril-juin)
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	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	1960, n° 3 (juil.-sept.)
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1960

Collation	1 vol. (p. [57]-86, [4] p. de pl.) : ill. ; 27 cm
Nombre de vues	52
Cote	INDNAT (52)
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.52

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 reporterà 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 abondant, 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, publient 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 Emtoz, [« 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 EMTOZ, [« 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.

S. E. I. M.
Bibliothèque

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

1960
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 1960

SOMMAIRE

UNE MÉTHODE ANALYTIQUE ET PRÉPARATIVE EN PLEIN DÉVELOPPEMENT : LA CHROMATOGRAPHIE,

par M. P. CHOVIN 57

*

MÉTHODES RÉCENTES POUR L'OBTENTION DE TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES ET LEURS APPLICATIONS,

par M. R. COLLONGUES 73

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

Le n° 7,50 NF

C. C. P. Paris n° 618-48

UNE MÉTHODE ANALYTIQUE ET PRÉPARATIVE EN PLEIN DÉVELOPPEMENT : LA CHROMATOGRAPHIE⁽¹⁾

par M. Paul CHOVIN,
Sous-directeur du Laboratoire Municipal de Paris.

INTRODUCTION

La chromatographie est une méthode analytique et préparative de séparation et de dosage des corps en mélange qui tire son nom de ce qu'elle a été appliquée en tout premier lieu aux corps colorés. C'est en effet il y a un peu moins de 60 ans, en 1903, qu'un botaniste russe Tswett — dont le nom signifie, étrange coïncidence, couleur — observa, en filtrant une solution de pigments colorés végétaux sur une colonne de carbonate de calcium précipité fin, qu'il se formait du haut en bas de celle-ci une série de zones distinctes initialement juxtaposées mais qui s'écartaient les unes des autres par lavage ultérieur de la colonne au moyen d'un solvant approprié. Chaque zone ainsi isolée ne renfermait plus qu'un seul pigment qu'il était

alors possible d'obtenir à l'état pur. Que croyez-vous qu'il advint d'une aussi remarquable expérience, qu'elle se répandit immédiatement dans tous les laboratoires du monde? Il n'en fut rien. Bien au contraire, ce fut l'oubli, le silence total pendant plus de 25 années. Ce n'est qu'en 1933 que Kuhn et Lederer devaient, en la reprenant, en faire une des méthodes les plus souples et les plus puissantes de séparation des corps en mélange connues à ce jour. Son domaine d'application s'est considérablement élargi depuis, s'étendant aux corps incolores, et même aux gaz et aux composés vaporisables. Néanmoins, le nom de chromatographie lui a été conservé, et l'écho des discussions qui ont entouré cette décision est aujourd'hui totalement assourdi.

Mécanisme du cheminement d'une substance le long d'une colonne.

Comment peut-on concevoir que cette expérience si simple se prête à la séparation des multiples composants d'un mélange complexe? Pour le voir considérons une

colonne idéale d'un adsorbant dans laquelle nous aurions tassé toute la portion adsorbante, appelée *phase fixe*, pour laisser un canal dans lequel pourrait se déplacer le solvant

(1) Conférence faite le 24 mars 1960 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.

L'Industrie nationale. — Juillet-Septembre 1960.

de lavage, appelé *phase mobile* (fig. 1). Naturellement, ce n'est pas ainsi que fonctionne une véritable colonne, mais cette représentation facilite la compréhension du phénomène.

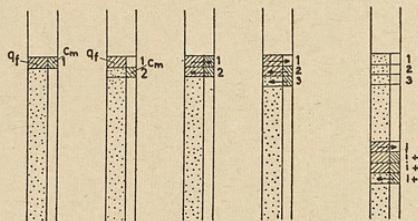


Fig. 1. — Schéma du mécanisme du cheminement d'un corps dans une colonne chromatographique.

Si l'on place en tête de colonne une petite quantité de la solution initiale des corps à séparer et si l'on suppose pour commencer que cette solution ne renferme qu'un seul constituant, celui-ci se partagera, en vertu des lois de l'adsorption, entre la phase fixe qui en adsorbera une certaine quantité q_f par gramme, et la phase mobile où régnera la concentration c_m dudit constituant. Mais, supposons que l'on introduise dans la colonne une petite quantité de solvant de lavage qui oblige la phase mobile à se déplacer : il va en résulter toute une série de phénomènes. En effet, en regard de la phase mobile de remplacement, le corps adsorbé sur la phase fixe sera hors d'équilibre ; il en sera de même dans la portion immédiatement adjacente où la phase fixe n'a encore adsorbé aucune quantité appréciable de corps A, mais où la phase

mobile contient ce corps à la concentration c_m qu'elle avait avant le déplacement. Il va s'ensuivre une double migration de A : de la phase fixe vers la phase mobile dans la portion 1 de la colonne, de la phase mobile vers la phase fixe dans la portion 2 de la colonne.

Si l'on poursuit l'expérience par l'introduction d'une deuxième quantité de solvant, on aura une série de phénomènes en tous points analogues : une nouvelle quantité de corps A quittera l'état adsorbé dans la portion 1 de la colonne, un nouvel équilibre s'établira dans la portion 2, de même que dans la portion 3 où une certaine quantité de corps A quittera la phase mobile pour venir se fixer sur la phase immobile. On conçoit qu'au bout d'un certain nombre de ces transferts, les portions 1, 2, 3..., aient été complètement vidées du corps A qu'elles renfermaient, et que celui-ci se trouve réparti entre phase fixe et phase mobile dans des portions $i, i+1, i+2, i+3, i+4, \dots$ de la colonne.

On voit que ce qui manifestement gouverne la vitesse de cheminement du corps A le long de la colonne est l'équilibre de répartition entre la phase fixe et la phase mobile. Puisque la phase fixe est un adsorbant, c'est l'équilibre d'adsorption qu'il faut ici prendre en considération. On verrait immédiatement, en développant quelque peu le raisonnement, si l'on avait affaire non plus à un seul corps A, mais à un mélange A, B, C, etc... que ceux-ci se classeraient du haut en bas de la colonne dans l'ordre d'adsorbabilité décroissante, les plus adsorbés étant retenus vers le haut de la colonne, les moins adsorbés cheminant vers le bas de celle-ci, certains finissant même par passer dans le filtrat.

Généralisations diverses.

La méthode a reçu diverses généralisations : tout d'abord le carbonate de calcium initial de Tswett a fait place à d'autres adsorbants ; la liste en est fort longue, le plus employé étant une alumine spécialement préparée. De même, la gamme des solvants s'est élargie de son côté. Puis, et c'est là un aspect très important de la méthode, concurremment aux adsorbants, on a utilisé, comme phase fixe, des liquides non miscibles avec ceux de la phase mobile, mais immobilisés sur des

supports inertes : la chromatographie d'adsorption s'est ainsi doublée de la chromatographie de partage, ainsi appelée parce que c'est effectivement la manière dont les solutés A, B, C, etc... se partagent entre les phases fixe et mobile, liquides toutes deux, qui règle la marche de ceux-ci le long de la colonne. La chromatographie de partage a pris elle-même diverses formes et à une chromatographie de colonne, analogue dans sa mise en œuvre à la chromatographie d'adsorption,

s'est, petit à petit, substituée une chromatographie de surface, sur papier, qui a connu, assez rapidement, un très grand développement. Tout ceci constitue les aspects principaux de l'évolution de la chromatographie en phase liquide. Mais, une modification essentielle est apparue il y a un peu plus de dix ans qui s'est développée rapidement et qui consiste à véhiculer dans la colonne les substances à séparer, non plus en solution, mais sous forme gazeuse, ce qui suppose, évidemment, que l'échantillon soit lui-même ou bien gazeux, ou bien aisément vaporisable. La phase mobile est un gaz et cet aspect

de la méthode a reçu le nom de chromatographie en phase gazeuse. Ici la phase fixe peut être soit un adsorbant, soit un liquide non volatil réparti à la surface des grains d'un support inerte, ou sur les parois d'un long tube capillaire.

Finalement, compte tenu des diverses possibilités en cause, on parle, selon les cas, de chromatographie d'adsorption en phase liquide ou liquide-solide, de chromatographie de partage en phase liquide ou liquide-liquide, de chromatographie d'adsorption en phase gazeuse ou gaz-solide, enfin, de chromatographie de partage en phase gazeuse ou gaz-liquide.

Variantes de la chromatographie de colonne.

Cependant, en ce qui la concerne, la chromatographie de colonne donne lieu à plusieurs

variantes qui vont être examinées maintenant.

Technique par élution.

La technique la plus répandue est la technique dite par élution; c'est celle qu'utilisait Tswett à l'origine. La colonne ayant été

la colonne une faible quantité de la solution renfermant les corps à séparer A + B, par exemple (fig. 2). Ces corps se trouvent donc adsorbés au sommet de la colonne, en une zone annulaire très mince. La minceur de la zone initiale est une des conditions nécessaires à l'obtention de séparations fines. Cette opération préliminaire s'appelle la formation du chromatogramme. On ajoute ensuite, au sommet de la colonne, une certaine quantité d'un solvant, soit du solvant dont a été faite la colonne, soit d'un autre, légèrement plus polaire et qui provoquera une désorption plus aisée des corps adsorbés sur les grains de la phase fixe. Comme il a été dit précédemment, A et B cheminent à des vitesses différentes, donc en restant un certain temps enchevêtrés, puis juxtaposés, finalement en se séparant entièrement et B passe même en solution dans le filtrat. Cette opération finale s'appelle le développement du chromatogramme, et, sous cette forme, la technique est applicable aussi bien à la chromatographie d'adsorption qu'à la chromatographie de partage, que la phase mobile soit un liquide ou un gaz; elle est donc pratiquement universelle.

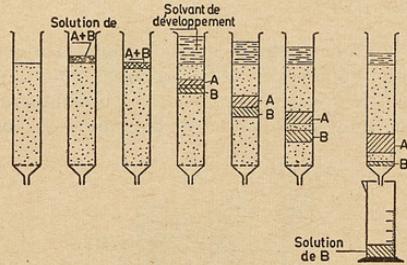


Fig. 2. — Chromatographie par élution.

constituée par l'introduction, dans un tube de verre muni à sa base d'une plaque perforée et d'une rondelle de papier filtre, d'une bouillie de l'adsorbant dans le solvant utilisé, et, l'excès de solvant ayant été éliminé par filtration, on introduit à l'extrémité supérieure de

Technique par déplacement.

La deuxième variante est dite la chromatographie par déplacement. A l'inverse de la précédente, elle est limitée à la seule chromatographie d'adsorption mais peut, par

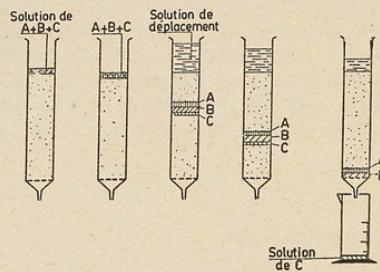


Fig. 3. — Chromatographie par déplacement.

conséquent, être utilisée aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. L'acte initial est le même qu'en chromatographie par élation, mais dès que le chromatogramme est formé, on provoque la migration des constituants du mélange par une phase de déplace-

ment constituée par un solvant ou un gaz renfermant une substance plus fortement adsorbée que ne l'est aucun des constituants du mélange (fig. 3). On assiste alors, après un temps en général relativement court, à la formation d'une procession des constituants A, B, C — le constituant C étant supposé ici le moins fortement adsorbé et A le plus fortement adsorbé — procession qui ne se déforme pas lorsque les zones continuent à se déplacer. On voit qu'il est donc inutile ici d'utiliser des colonnes longues. Par ce procédé, on peut recueillir, en pied de colonne, C pur, puis une faible zone renfermant inévitablement un mélange C + B, B pur, une faible zone renfermant encore B + A, enfin, A pur et une faible zone renfermant A et le corps utilisé comme agent de déplacement. Cette technique est à envisager chaque fois que l'un des constituants du mélange A, par exemple, est trop fortement retenu par la phase fixe pour pouvoir se mouvoir le long de la colonne avec une vitesse appréciable. Elle souffre de l'inconvénient, par rapport à la méthode d'élation, de donner des zones où l'on ne peut que recueillir un mélange des corps adjacents.

Technique par analyse frontale.

La troisième technique est dite chromatographie par analyse frontale, et est ainsi appelée parce qu'on manifeste la sortie des solutés par examen optique des fronts du solvant. Au lieu de former le chromatogramme comme il a été dit plus haut, on utilise directement la solution de A + B + C à la fois comme solution de formation et comme solution d'élation (fig. 4). On assiste alors, après un temps en général relativement court, à la formation d'une procession, comme dans la chromatographie par déplacement, mais, à l'inverse de celle-ci, la toute première zone ne renferme que le constituant A pur, la zone suivante renferme le mélange A + B et ainsi de suite jusqu'à la dernière zone qui n'est pas autre chose que la solution initiale renfermant tous les constituants, et qui correspond à la saturation de la colonne par rapport à tous ces constituants.

Pratiquement, aucune limitation théorique n'est opposée à la chromatographie par analyse frontale, mais seule la chromatographie liquide-solide et liquide-liquide en ont

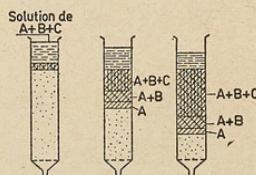


Fig. 4. — Chromatographie par analyse frontale.

fait usage. Elle souffre du désavantage de ne fournir qu'un seul constituant à l'état pur et de nécessiter un appareillage complexe pour l'examen des fronts de solvant à la sortie de la colonne.

Aspect théorique de la chromatographie.

Les classifications qui viennent d'être indiquées se rapportent exclusivement à des techniques d'emploi. Celles qui vont suivre concernent certains aspects théoriques de la chromatographie en général.

On considère que l'on a affaire à la *chromatographie idéale*, lorsque les processus d'échange sont thermodynamiquement réversibles, les équilibres entre les phases sont atteints instantanément et la diffusion, de même que certains autres phénomènes ayant un effet similaire, peut être ignorée. Il est à peine besoin de dire que ces conditions ne sont jamais entièrement satisfaites simultanément dans la pratique. Si l'une de ces hypothèses simplificatrices n'est pas justifiée, on se trouve alors dans le domaine de la *chromatographie non idéale*.

L'équilibre statique de distribution d'un corps A entre la phase fixe et la phase mobile peut se traduire par une courbe appelée isotherme de distribution qui exprime pour chaque concentration du corps dans la phase mobile, C_m , la quantité de ce même corps A retenue par la phase fixe. S'il s'agit d'un processus d'adsorption, l'isotherme est une courbe en général peu tendue, tournant sa

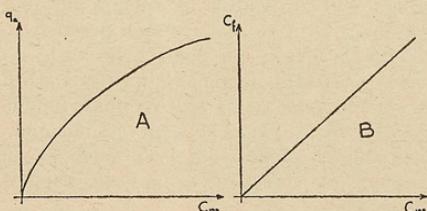


Fig. 5. — Isothermes de distribution.
A) isotherme d'adsorption.
B) isotherme de partage.

concavité vers l'axe des C_m (fig. 5 A). S'il s'agit au contraire d'un processus de partage, l'isotherme est, dans la plupart des cas, une droite qui exprime la proportionnalité entre la concentration du corps A dans la phase fixe, C_f , et la concentration du même corps A dans la phase mobile C_m , à l'équilibre (fig. 5 B).

Il n'est pas indifférent d'avoir affaire à un type d'isotherme plutôt qu'à un autre. Dans le premier cas, on dit qu'il s'agit de *chromatographie non linéaire*, dans le second, de *chromatographie linéaire*.

On aurait donc à envisager les possibilités suivantes : chromatographie idéale linéaire, idéale non linéaire, non idéale linéaire, non

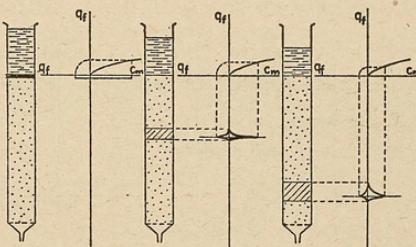


Fig. 6. — Chromatographie non idéale non linéaire.

idéale non linéaire. On se limitera aux deux dernières.

La théorie de la *chromatographie non idéale non linéaire* prévoit, et l'expérience confirme, que les courbes représentatives de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, d'une part, de la concentration dans la phase mobile d'autre part, en fonction du cheminement, c'est-à-dire de la distance parcourue depuis le sommet de la colonne, sont dissymétriques, avec une forte tendance à la manifestation de trainée (fig. 6). Il s'agit là d'un phénomène gênant car la trainée en question peut venir interférer avec le front de la zone qui suit et par conséquent peut gêner les séparations. Ce comportement se rencontre en chromatographie d'adsorption en phase liquide et en phase gazeuse.

Dans la *chromatographie non idéale linéaire*, les courbes définies précédemment deviennent tout à fait symétriques et représentent le fonctionnement le plus favorable compte tenu des obstacles qui s'opposent à l'établissement des équilibres (fig. 7). Il s'agit ici de chromatographie de partage en phase liquide et en phase gazeuse.

La symétrie des pics dans la chromatographie non idéale linéaire permet de définir le « volume de rétention V_R » : c'est le volume de phase mobile liquide ou gazeuse qui est sorti de la colonne depuis l'introduction de l'échantillon jusqu'au passage, dans la section terminale de celle-ci, du maximum de concentration du corps considéré. Ce volume de rétention est, toutes choses restant égales par ailleurs, une constante pour le corps A en question et peut servir à le caractériser comme le caractérisent son point de fusion et son point d'ébullition. D'autre part, on peut

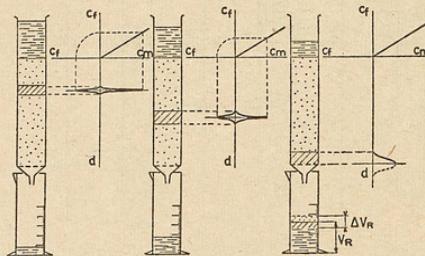


Fig. 7. — Chromatographie non idéale linéaire.

définir la largeur du pic comme le volume ΔV_R de phase mobile liquide ou gazeuse qui s'écoule de la colonne, depuis le début jusqu'à la fin du pic. On conçoit qu'une colonne donnée sera d'autant plus efficace qu'elle délivrera des pics plus étroits et, dans une théorie de la chromatographie de partage non idéale linéaire, Martin et Synge, assimilant la colonne chromatographique à une véritable colonne à distiller, sont parvenus à donner une expression simple de l'efficacité d'une colonne, qu'ils expriment, comme pour une colonne à distiller, en nombre de plateaux théoriques.

Cette notion a peu servi en chromatographie en phase liquide, mais elle est d'un usage courant en chromatographie en phase gazeuse où l'on s'efforce, pour améliorer les séparations, d'avoir des colonnes de très haute efficacité. Des efficacités se chiffrant par plusieurs dizaines de milliers, voire plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques sont maintenant chose courante et, lorsque nous examinerons avec plus de détails la chro-

matographie en phase gazeuse, nous ne manquerons pas de montrer l'importance que peut revêtir, pour une séparation donnée, la mise à disposition d'une colonne de très haute efficacité.

Le volume de rétention V_R est lié à une autre grandeur qui caractérise la vitesse relative de déplacement du front de la substance par rapport à la vitesse de déplacement du front du solvant. Cette grandeur qui est appelé le rapport frontal R_F n'est constante qu'en chromatographie linéaire et il en est fait grand usage dans la chromatographie de partage, sur papier, car, comme le volume de rétention, le rapport frontal permet de caractériser un corps au même titre que son point de fusion ou son point d'ébullition. En chromatographie en phase gazeuse, le R_F se rapporte non plus au front du solvant, mais au maximum de concentration et, pour des colonnes très efficaces, c'est-à-dire ayant peu de tendance à élargir les pics, la différence entre les deux définitions est tout à fait négligeable.

Pour en terminer avec ces considérations théoriques, disons qu'en chromatographie en phase gazeuse, les choses ont été poussées nettement plus loin, avec l'aide d'un appareil mathématique relativement important. D'une part il a fallu tenir compte de la compressibilité de la phase mobile qui se détend tout au long de la colonne puisqu'il y règne à l'entrée une certaine pression p_e supérieure à celle qui règne à la sortie p_s . James et Martin, reprenant la théorie de la chromatographie de partage en phase liquide que Martin et Synge avaient établie quelques années auparavant, l'ont modifiée en conséquence pour tenir compte de ce point particulier.

Enfin, une autre théorie, connue sous le nom de théorie cinétique, a été développée par Van Deemter, Zuideweg et Klinkenberg, qui tient compte des véritables phénomènes qui se passent au niveau du grain, mieux même, au niveau du pore à l'intérieur duquel se trouve la phase liquide lorsqu'elle est répartie sur un support inerte. Il a fallu tenir compte de l'obstacle que ressent une molécule d'un corps A à parcourir dans les deux sens le chenal qui fait communiquer le pore avec le flot de la phase gazeuse pour aller se dissoudre dans la phase fixe, ou pour

s'en évaporer et rejoindre la phase mobile. Cette théorie a l'immense mérite de mettre en évidence un certain nombre de facteurs sur lesquels l'expérimentateur peut agir pour améliorer l'efficacité des colonnes. On n'a pas manqué de tester la validité de l'équation de Van Deemter et il en est résulté des progrès considérables.

Aspect pratique de la chromatographie.

Chromatographie en phase liquide. Chromatographie d'adsorption.

Les vues qui se succèdent sur l'écran actuellement donnent une idée du matériel dont on peut disposer pour procéder à une chromatographie de colonne par adsorption. Les colonnes sont contenues dans des tubes de verre de diamètre allant de quelques millimètres à quelques centimètres et de hauteur variable pouvant atteindre un mètre et même quelquefois une dizaine de mètres dans des cas très spéciaux. On a indiqué, en outre, des modèles de colonnes pouvant être chauffées lorsque la chromatographie doit être conduite à une température supérieure à la température ambiante; on a prévu des réserves de solvant pour ne pas avoir à effectuer la fastidieuse opération qui consiste à remettre de temps en temps du solvant au sommet de la colonne. Avec ces dispositifs simples, on a pu faire la chromatographie de très nombreuses substances colorées. Ainsi les pigments végétaux et animaux se prêtent merveilleusement bien à ce type de séparation. Dans notre laboratoire cette méthode est couramment employée : ainsi Mme Ruiz a consacré une longue étude aux colorants naturels et synthétiques, particulièrement à ceux de ces composés qui sont utilisés pour la coloration des denrées alimentaires où il importe, plus que partout ailleurs, de pouvoir discerner avec sécurité ceux qui sont licites de ceux dont l'usage est interdit.

Le cas des composés incolores a posé quelques problèmes. Parmi les méthodes qui ont été proposées nous n'en retiendrons que deux, qui à l'heure actuelle, sont encore d'un usage courant : la première consiste à s'aider chaque fois qu'il est possible de la fluorescence que peuvent manifester les corps à l'état adsorbé, étant entendu que cette fluorescence peut fort bien ne pas être identique à celle que manifestent les mêmes corps en

solution. C'est ainsi par exemple que Mme Héros extrait et purifie le benzopyrène, cette substance fortement cancérogène que l'on trouve dans les poussières qui polluent l'atmosphère et qui proviennent des foyers industriels, des foyers domestiques et des gaz d'échappement des véhicules automobiles : par une chromatographie préalable, effectuée en lumière de Wood, la zone qui présente la fluorescence caractéristique du benzopyrène est sélectionnée et cette fluorescence est ensuite mise à profit dans un dosage quantitatif au moyen d'un spectrophotomètre spécial.

La seconde méthode d'examen des corps incolores consiste à laver la colonne avec un solvant de développement jusqu'à ce que le dernier des corps adsorbés soit passé dans l'effluent. On fractionne ainsi l'éluat en un grand nombre de tubes récepteurs et, par le moyen d'une réaction spécifique, le plus souvent d'une réaction colorée ou encore par spectrométrie, on dose le produit que chacun des tubes peut renfermer. On peut alors tracer une courbe de la concentration de chaque substance dans chacun des tubes en fonction du nombre de tubes, ou ce qui revient au même en fonction du volume V de solution qui a traversé la colonne. Ce sont des courbes en pic, ainsi que le prévoit la théorie (fig. 8).

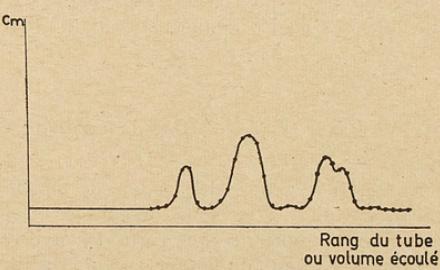


Fig. 8. — Diagramme d'élation.

Dans l'exemple choisi, on voit que les deux premières substances sont parfaitement séparées, et que les deux dernières ne le sont que partiellement. Dans un tel cas il faudrait reprendre les tubes qui contiennent ces deux substances et refaire une chromatographie dans de meilleures conditions pour améliorer la séparation, soit avec une colonne plus longue, soit en changeant d'adsorbant.

Est-il bien nécessaire de passer en revue l'énorme somme de travail qui a été consacrée à la chromatographie d'adsorption en phase liquide? On aura une idée de son importance en disant que les applications de la méthode, forcément résumées, font déjà l'objet d'un tome et demi dans la nouvelle série des Monographies de Chimie Organique qui vient de paraître chez Masson. De sorte qu'ici, étant donné le temps qui m'est imparti, je ne puis que les citer très brièvement. Elles vont des hydrocarbures où l'on peut, par exemple, sur un gel de silice approprié, séparer les hydrocarbures aliphatiques des hydrocarbures aromatiques dans leur ensemble, aux alcools, aux cétones, aux esters, disons à toutes les fonctions de la chimie,

jusqu'aux corps les plus complexes comprenant les stéroïdes, les vitamines, les hormones. Il n'est à peu près pas de domaine de la chimie organique et même de la chimie minérale, puisqu'on parvient à séparer les cations, où la chromatographie d'adsorption n'a apporté facilité et clarté. En outre, une des caractéristiques essentielles de la chromatographie d'adsorption est qu'elle se prête assez bien, en phase liquide tout au moins, à l'extension à l'échelle préparative. En augmentant le diamètre des colonnes on parvient, moyennant quelques précautions, à traiter en une seule opération plusieurs grammes de matière : les constituants sont alors obtenus non seulement dans un état de pureté qu'aucune autre méthode n'aurait été capable de fournir auparavant, mais surtout en quantité telle que les analyses classiques peuvent être pratiquées, de même que certaines autres déterminations physico-chimiques, telles les spectres d'absorption dans les régions ultraviolette ou infra-rouge du spectre, grâce auxquelles les structures peuvent être précisées. C'est assez dire l'aide que l'organicien est en droit d'attendre de la chromatographie liquide-solide.

Chromatographie de partage sur colonne.

Le principe de la chromatographie de partage sur colonne consiste à remplacer les grains d'un adsorbant classique par ceux d'un support inerte dont les pores emprisonnent le liquide qui sert de phase fixe.

On a souvent utilisé l'association gel de silice-eau, le gel fonctionne comme support, l'eau comme phase fixe. La phase mobile doit être un solvant organique, non miscible à l'eau. On a pu par ce moyen séparer par exemple des acides aminés provenant d'un

hydrolysat de protéines. Grâce à un indicateur de pH dissous dans la phase fixe, la présence de chacun des acides aminés pouvait être manifestée sur la colonne elle-même. On a utilisé aussi comme support de la cellulose en poudre et des rondelles de papier filtre empilées, en particulier pour l'analyse de certains colorants. Il est à noter que cette forme de chromatographie n'est aujourd'hui plus guère utilisée et qu'on lui préfère, de loin, la chromatographie sur papier.

Chromatographie de partage sur papier.

Elle est due à une idée géniale de Martin qui lui a valu le prix Nobel de chimie. C'est assez dire l'importance que cette découverte a revêtue aux yeux du monde savant. Martin est parti de l'observation que l'hygroso-

pécit du papier pouvait faire songer à utiliser celui-ci comme support d'une phase liquide immobile. Dès lors la chromatographie sur papier peut se pratiquer de la manière suivante (fig. 9). Tout d'abord, on dispose une

petite touche d'une solution renfermant les corps à examiner sur une trace de crayon parallèle à l'un des bords d'une bande de papier plus ou moins étroite. Si l'on veut, on peut y disposer d'autres touches, les chromatographies se feront alors simultanément. Cette bandelette de papier est ensuite disposée comme l'indique la figure du centre, la partie supérieure étant maintenue en place dans une petite augette, vide pour l'instant. Augette et bande sont elles-mêmes disposées dans une cuve hermétique non représentée sur le dessin, à l'intérieur de laquelle se trouve une seconde augette renfermant le

révélateur est terminée, on mesure les distances de rétention à partir du trait de crayon initial, et connaissant la distance qu'a parcouru le front de solvant dans le même temps, on calcule les rapports frontaux qui permettent de caractériser les substances. La figure de droite donne une variante du procédé qui correspond à un type de chromatographie aussi utilisé que le précédent et qui est la chromatographie ascendante.

Voici quelques-unes des cuves qui sont couramment employées dans notre laboratoire pour la mise en œuvre des principes que je viens de rappeler. Sous cette forme, la chromatographie de surface sur papier a rendu d'immenses services, car elle a permis d'abaisser, dans des proportions qui paraîtront invraisemblables aux non initiés, la quantité de substance dont peut être fait l'échantillon. C'est ainsi que chacune des trois petites taches initiales de l'expérience précédente peut ne renfermer qu'une fraction de millième de milligramme de produit et il arrive souvent que l'expérimentateur n'en ait pas davantage à sa disposition.

Au lendemain de la guerre, où les biologistes ont eu à se préoccuper des problèmes que posait la rééducation nutritionnelle des personnes déportées, cette méthode a été d'un extrême secours pour caractériser et doser les acides aminés résultant des hydrolyses partielles ou totales des différents protides, et qui constituaient la seule nourriture acceptable pour ces organismes délabrés. Nous mêmes, au Laboratoire, nous employons couramment la chromatographie sur papier, et je vais vous en donner quelques exemples.

Voici deux chromatogrammes réalisés par M. Navellier; le premier montre comment se classent quelques-uns des acides organiques les plus fréquemment rencontrés dans les aliments. Il est à peine besoin de dire que le révélateur est ici un indicateur de pH qui vire avec chaque acide, dont la présence est ainsi mise en évidence sur le papier. Le second est relatif à trois oses, qui proviennent d'un échantillon de pain dit viennois, et dont les taches caractéristiques, nettement visibles, permettent de conclure à la présence ou à l'absence de ces constituants essentiels. Pour que la méthode soit valable, surtout à l'échelle de masse où elle est employée, il faut disposer d'un réactif suffisamment sensible, donnant avec les produits à révéler une coloration très

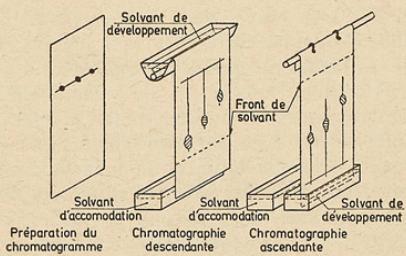


Fig. 9. — Chromatographie de partage sur papier à une dimension.

solvant dit d'accompagnement, c'est-à-dire le solvant plus ou moins complexe, non miscible avec le solvant de développement, qui après imbibition du papier, servira finalement de phase fixe. Lorsque la période d'accompagnement est terminée, on introduit dans l'augette supérieure le liquide de développement lequel, par capillarité, mouille la feuille et progresse régulièrement le long de celle-ci.

Le front de solvant atteint les trois touches de substance, dans l'exemple cité, et continue à progresser, entraînant, à vitesse moindre, les constituants des touches. Lorsqu'on arrête l'expérience, on note, avec un trait de crayon, l'endroit où est parvenu le front de solvant, à la distance d_s des points initiaux. S'il s'agit de corps colorés, l'expérience est terminée; s'il s'agit de corps incolores, on laisse sécher la feuille avec précaution, puis on révèle les spots en pulvérisant sur la feuille de papier un réactif qui donne une coloration caractéristique avec chacune des substances chromatographiées. Lorsque cette

intense. Cette condition est quelquefois difficile à satisfaire et on doit alors avoir recours à des procédés plus subtils. C'est ainsi par exemple que Mlle Stoll a montré que l'ergot de seigle — cette plante qui accompagne quelquefois le blé et dont les alcaloïdes pourraient être responsables de troubles graves de l'organisme — est décelable dans la

à fait le même, et, en cas d'addition d'éthylvanilline, la tache brillante du constituant naturel est cernée d'un croissant terne caractéristique. Ainsi cette méthode permet non seulement de relever la fraude quand elle existe mais, et je dirai même surtout, empêche de conclure à fraude quand celle-ci n'existe pas.

Pour en terminer avec ce type de chromatographie de surface, il me faut citer deux variantes extrêmement intéressantes. La première est la chromatographie à deux dimensions (fig. 10) : lorsqu'on a fait un premier chromatogramme en développant les constituants d'une seule tache initiale que l'on met dans le haut et à gauche d'une feuille de papier carrée, on n'est jamais sûr que les taches révélables correspondent à un corps unique. Dans ce cas, on sèche le chromatogramme sans le révéler, on fait pivoter la feuille de 90° dans son plan, et on fait une nouvelle accommodation et un nouveau développement avec des solvants différents des premiers. Dans ces conditions les taches qui étaient uniques restent uniques mais les taches qui étaient doubles ou triples se séparent en leurs constituants multiples.

Une deuxième variante est la chromatographie dite circulaire, ainsi nommée parce que la feuille de papier est un disque et que c'est du centre de ce disque que le solvant de développement s'élargit en cercles concentriques (fig. 11). Si l'on a placé près de ce

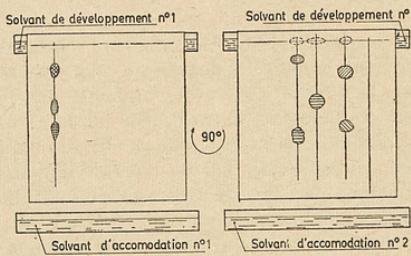


Fig. 10. — Chromatographie à deux dimensions.

farine par l'intermédiaire de ses pigments caractéristiques, mais que ceux-ci ne sont nettement visibles, après révélation au chlorure d'aluminium, que par un examen en lumière ultra-violette. La très belle traînée de feu qui apparaît alors sur les chromatogrammes permet non seulement de distinguer l'ergot de seigle des autres plantes adventices telles la nieille, la vesce, le mélampyre, etc..., qui se rencontrent aussi parfois dans le blé, mais également d'effectuer un dosage quantitatif relativement précis. Le dernier exemple emprunté à un travail de Mlle Stoll et de Mme Prat, est relatif à la recherche des adulterations de la vanille naturelle : une conclusion hâtive avait pu faire songer à une fraude par addition d'éthylvanilline, ce que la loi prescrit formellement. En effet, le réactif classique des aldéhydes donnait une tache qui semblait avoir, compte tenu des erreurs d'expérience, les caractéristiques de rétention de ce produit. Mais grâce à un réactif nouveau, il a pu être montré que ce qu'on prenait pour de l'éthylvanilline était en réalité un constituant naturel de la vanille, l'aldéhyde para oxybenzoïque. Ces deux corps donnent la même tache à la lumière du jour, mais, en lumière ultra-violette, le premier donne une tache terne, le second une tache extrêmement brillante. Qui plus est, le R_f des deux produits n'est pas tout

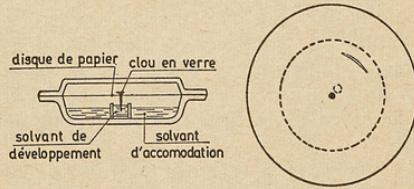


Fig. 11. — Chromatographie circulaire.

centre une touche des corps à séparer, ceux-ci donnent naissance à des arcs de cercle qui sont soit visibles directement s'il s'agit de corps colorés, soit révélables dans les autres cas. Une méthode simple pour faire arriver le solvant au centre du disque consiste à percer celui-ci d'un petit clou de verre qui trempe dans le liquide de développement et qui mouille ainsi le disque par capillarité

jusqu'à ce que la totalité de sa surface ait été lavée. Avec ce type de chromatographie, la notion de R_F a perdu de sa simplicité; il faut faire intervenir les surfaces et ce n'est donc plus le rapport des rayons qui compte, mais le carré de ce rapport. En dépit de cette petite complication, cette méthode est très utilisée

actuellement, et à titre d'exemple voici deux chromatogrammes circulaires de deux mélanges bruns destinés à la coloration des denrées alimentaires, préparés par Mme Ruiz, un chromatogramme d'acides organiques et un autre concernant les sucres préparés par M. Navellier.

La chromatographie en phase gazeuse.

Ici, nous ne séparerons pas particulièrement la chromatographie d'adsorption de la chromatographie de partage, car les deux techniques restent très voisines et ne diffèrent simplement que par la nature de la colonne. Nous avons déjà dit que l'appareillage se complique. En effet, un chromatographe comporte les éléments suivants énumérés dans l'ordre où on les rencontre en suivant le trajet de la phase gazeuse :

- une réserve de gaz comprimé appelé gaz vecteur (en 1 sur la fig. 12), hélium, hydrogène, azote, argon, etc...,

- un manodétendeur à plusieurs étages, pour stabiliser la pression d'une manière précise (2),

- une valve à aiguille pour le réglage ultime du débit (3),

- une colonne (5) et ses accessoires, comprenant le dispositif d'injection des échantillons, un thermostat de précision (6) et deux manomètres (4 et 7) pour mesurer la pression d'entrée et de sortie et appliquer la correction de perte de charge indiquée par James et Martin,

- un détecteur (8) et son thermostat (9). Le détecteur est l'organe chargé de mesurer

et si possible d'enregistrer une propriété de l'effluent gazeux qui puisse être en relation soit avec les concentrations, soit avec les masses des corps qui sortent de la colonne,

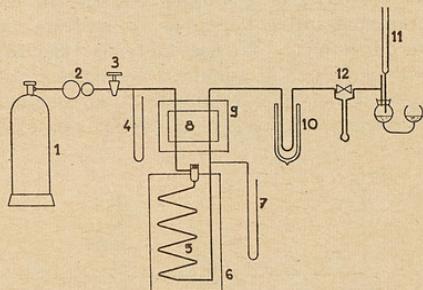


Fig. 12. — Chromatographe à phase gazeuse.

- des pièges (10) pour capter individuellement les constituants des mélanges traités,
- enfin un débitmètre qui peut être du genre rotamètre (12), ou plus avantageusement du type à film de savon (11).

Nous allons donner quelques détails sur les colonnes et les détecteurs.

Les colonnes.

Elles peuvent être en V, en W, spiralées ou en hélice. Les dimensions des colonnes traditionnelles, c'est-à-dire de celles dont le remplissage est constitué soit par des grains d'un adsorbant s'il s'agit de chromatographie gaz-solide, soit par des grains d'une substance inerte imbibée d'un liquide peu volatile lorsqu'il s'agit de chromatographie gaz-liquide, varient de quelques millimètres

à quelques centimètres pour le diamètre et de quelques décimètres à quelques mètres pour la longueur. Mais à côté de ces colonnes traditionnelles, existent les colonnes dites capillaires inventées par Goley et qui consistent en un tube de très faible diamètre : 2 à 3 dixièmes de millimètres seulement, mais de relativement grande longueur : plusieurs centaines de mètres, dont les parois ont été

enduites d'un liquide qui joue le rôle de phase fixe. L'expérience montre, et la théorie avait d'ailleurs prévu, que c'est avec ces colonnes que l'on obtient les efficacités les plus élevées. Il faut déjà prendre de grandes précautions, comme Scott a montré, pour faire travailler les colonnes traditionnelles au-delà de 10 000 plateaux théoriques, la limite extrême paraît être de 30 000 pt. Avec les colonnes capillaires, on

en est déjà à une efficacité de l'ordre de un million de plateaux théoriques. Mais toute médaille a son revers : au fur et à mesure que l'efficacité augmente, la taille de l'échantillon qu'il est possible d'introduire dans la colonne sans surcharger celle-ci diminue. Il s'ensuit que l'on doit utiliser, derrière les colonnes capillaires, des détecteurs de plus en plus sensibles.

Les détecteurs.

Cette remarque m'amène tout naturellement à parler de ces organes essentiels des chromatographes. Lorsqu'ils enregistrent les concentrations, les tracés obtenus (fig. 13) sont en pics. S'ils somment les masses qui ont franchi la face terminale de la colonne, les enregistrements sont en gradins. On a pu

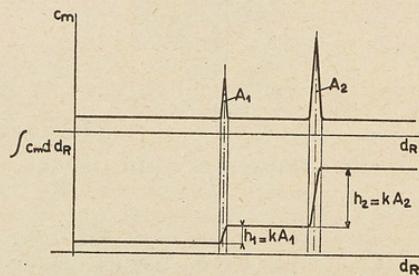


Fig. 13. — Courbes en pics et en gradins fournies par les détecteurs usuels.

gaz qui l'entoure; si la conductibilité thermique du gaz vecteur est distincte de celle des substances qu'il véhicule, il en résulte, lorsque chaque substance sort de la colonne mélangée au gaz vecteur, une modification de conductibilité qui se traduit par une variation de la température du fil, donc par

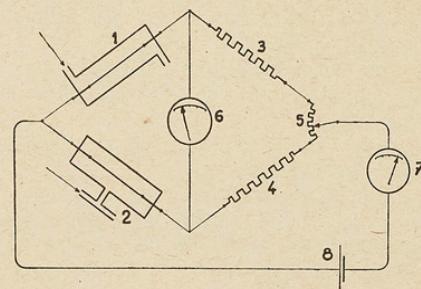


Fig. 14. — Cellules de conductibilité thermique et montage en pont de Wheatstone.

montrer que l'aire d'un pic ou la hauteur d'un gradin sont proportionnelles à la masse de la substance correspondante qui a traversé le détecteur. On a donc là l'aspect quantitatif de la méthode.

On a décrit de très nombreux détecteurs et je me contenterai de vous en signaler quatre, en commençant par les cellules de conductibilité thermique ou catharomètres, qui sont basées sur les propriétés des fils de très faible diamètre chauffés par le passage d'un courant électrique. La quantité de chaleur qu'un tel fil émet dépend, entre autres facteurs, de la conductibilité thermique du

une variation de sa résistance. Un montage en pont de Wheatstone (fig. 14), avec une cellule absolument identique mais parcourue par le gaz vecteur pur, permet de faire travailler le pont en déséquilibre et d'enregistrer le signal résultant. Ces cellules, moyennement sensibles, sont très largement utilisées pour tous les travaux de routine courante. Mais une des caractéristiques essentielles des colonnes de haute efficacité est que les constituants des échantillons se retrouvent dans l'effluent gazeux à une concentration d'autant plus faible que la colonne est plus efficace. Il faut donc disposer de détecteurs

plus sensibles et, qui plus est, de détecteurs sans volume mort appréciable, car il est inutile d'avoir effectué une bonne séparation dans une colonne pour que les substances séparées se mélangent dans le détecteur à la faveur d'un volume mort important. Les détecteurs qui suivent satisfont à ces deux conditions.

Le détecteur à flamme de Scott-Wirth est très simple et son fonctionnement est facile à comprendre (fig. 15). On injecte de l'hydrogène dans l'effluent de la colonne et l'on fait brûler le mélange. On mesure la température de la flamme au moyen d'un thermocouple : l'enregistreur dévie chaque fois qu'une substance traverse la flamme car à la chaleur de combustion de l'hydrogène s'ajoute celle de la substance. Le détecteur ne nécessite aucun pont de mesure encombrant ou coûteux et peut être construit par les expérimentateurs eux-mêmes. Sa sensibilité est plus élevée que celle du catharomètre et son volume mort est plus faible car il est pratiquement réduit au volume de la flamme. Mais dans le cas des colonnes capillaires, il est encore insuffisant. Mc William et Dewar ont proposé de le transformer en détecteur à ionisation de flamme en lui adjoignant une grille (4 sur la fig. 16) à une certaine distance 1 de la flamme et établissant entre la buse métallique (3) de la flamme et la grille une différence de potentiel de quelques centaines de volts. Les ions présents dans la flamme lorsque brûle un constituant organique sont collectés et le courant qui en résulte peut être amplifié et enregistré. Ce détecteur est extrêmement sensible, le volume de la flamme peut être encore diminué par rapport à celui du détecteur de Scott-Wirth et, finalement, il convient fort bien pour les colonnes capillaires. Par rapport au détecteur de Scott-Wirth, il nécessite naturellement l'emploi d'un amplificateur à courant continu très étudié.

Enfin on a utilisé également un autre détecteur à ionisation basé sur la propriété suivante : le gaz vecteur est de l'argon dont les atomes peuvent être excités par des électrons émis par une substance radio-active et accélérés par une différence de potentiel élevée entre masse et électrode centrale (fig. 17). J'ai bien dit exciter et non pas ioniser car l'énergie de ces électrons primaires est insuffisante pour aller jusqu'à l'ionisation.

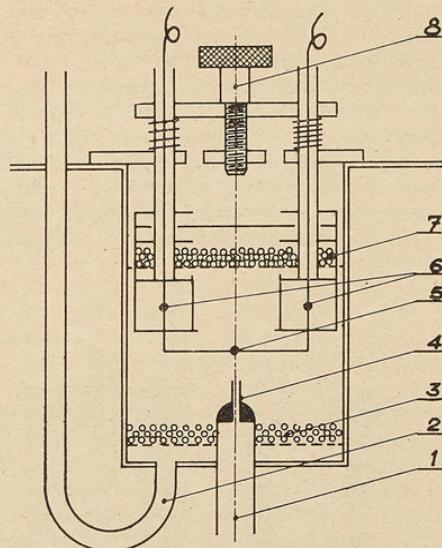


Fig. 15. — Détecteur à flamme de Scott-Wirth.

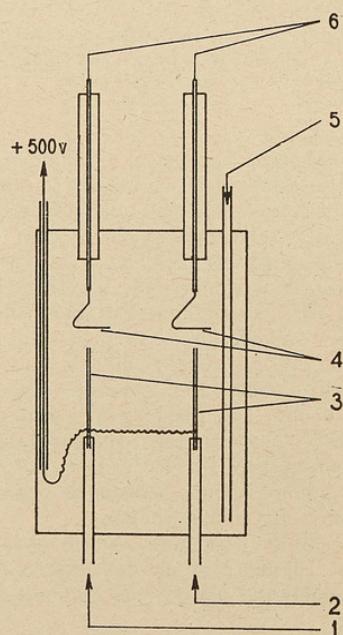


Fig. 16. — Détecteur double à ionisation de flamme de Mc William et Dewar.

Si rien ne se passe, ces atomes d'argon peuvent rester dans leur état excité pendant un temps relativement grand, de l'ordre de 10^{-4} secondes au bout duquel ils reviennent à leur état fondamental en émettant un photon ultra-violet. Mais si une molécule organique se trouve présente dans l'effluent de la colonne, les atomes métastables excités vont pouvoir se désexciter au contact de la molécule en l'ionisant. Comme le nombre des

minces, plus déliés que ceux que l'on obtient avec les colonnes traditionnelles. Cela signifie que dans une même longueur d'enregistrement il en tient beaucoup plus, sans qu'ils empiètent pour autant les uns sur les autres. Au total, le pouvoir de résolution d'un tel ensemble colonne-détecteur sur un mélange donné est beaucoup plus grand et les chances de voir deux constituants interférer sont alors extrêmement minimes. C'est en ce sens que, pour l'analyste, la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire est du plus haut intérêt. Mais pour l'organicien, c'est l'inverse. En effet, à de rares exceptions près, il ne cherche pas à doser les constituants d'un mélange, mais tout comme en chromatographie en phase liquide, il est bien plus intéressé par l'obtention de quelques milligrammes d'une substance déterminée, voire davantage, dans un très grand état de pureté.

Des études spéciales ont été faites grâce auxquelles, moyennant certaines précautions, l'agrandissement du diamètre des colonnes jusqu'à 3 ou 4 centimètres permet de traiter plusieurs grammes de matière en une seule opération. C'est l'aspect préparatif de la chromatographie en phase gazeuse (1).

Que peut-on faire avec la chromatographie en phase gazeuse? Je pense qu'il vous suffira de savoir que si la chromatographie d'adsorption n'a pas progressé énormément depuis les quelques vingt ans qu'elle est connue, la chromatographie de partage, en revanche, s'est développée de manière explosive depuis le jour encore récent (1952) où Martin et James ont publié leur premier mémoire. On compte actuellement plus de 2 000 références sur le sujet. Martin, qui s'y connaît, n'a pas hésité à dire qu'il lui devenait de plus en plus difficile de tout suivre et que bientôt, devant l'envahissement d'un domaine qu'il considérait comme le sien propre, il serait obligé de se chercher un autre « job ». Parmi ces 2 000 publications, nombreuses sont celles qui concernent la théorie et la technique et plus nombreuses encore celles qui se rapportent aux applications. Les grands gagnants sont les pétroliers qui ont ainsi à leur disposition une méthode absolu-

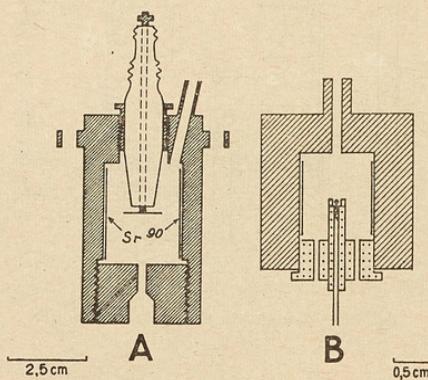


Fig. 17. — DéTECTEURS À ARGON DE LOVELOCK.
A) Variante pour colonnes traditionnelles.
B) Variante pour colonnes capillaires.

atomes d'argon excités est bien plus grand que celui des électrons primaires, le nombre des molécules organiques ionisées peut être lui-même extrêmement grand. Il croît d'ailleurs exponentiellement avec la tension accélératrice appliquée au détecteur. Finalement, le courant, qui est quasi nul en l'absence de molécules organiques, croît énormément dès que celles-ci apparaissent dans l'effluent. Ce détecteur nécessite également l'emploi d'un amplificateur très bien établi et il est d'une extrême sensibilité puisque l'on peut, avec lui, déceler jusqu'à 10^{-18} molécules grammes d'une substance organique dans un petit volume de gaz.

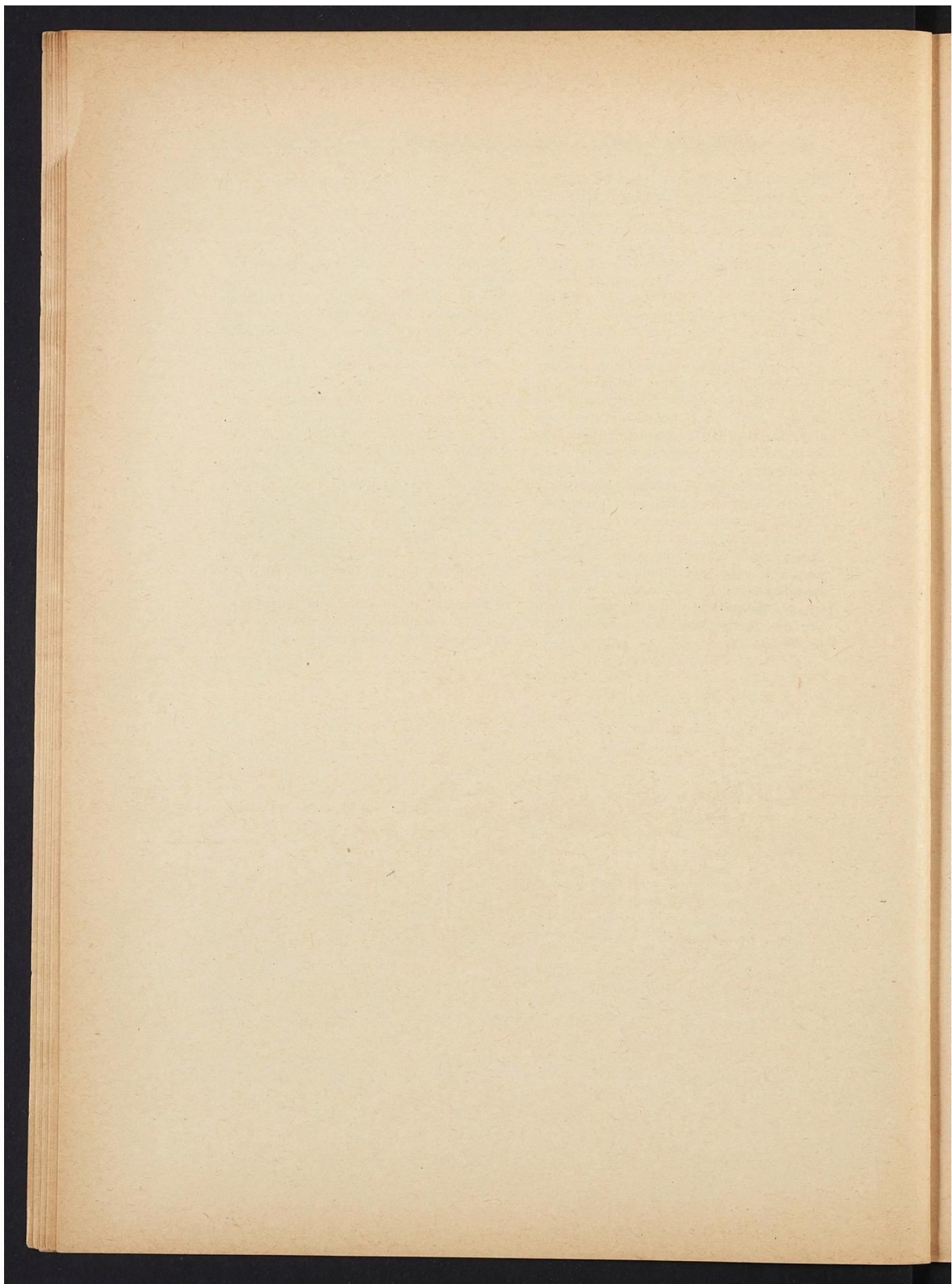
Les chromatogrammes réalisés avec une colonne capillaire et un détecteur à argon sont caractérisés par des pics infiniment plus

(1) Quelques vues montrant des chromatographes du commerce, un chromatographe de précision, à trois colonnes, ont été présentées à la Conférence.

ment sensationnelle pour résoudre les mélanges complexes que constituent les huiles brutes, ou les fractions que livre la distillation. Mais d'autres techniciens sont intéressés également, et ceux qui s'occupent des corps gras, par exemple, savent le parti qu'on peut tirer de la chromatographie en phase gazeuse appliquée non pas aux glycériides, trop peu volatils, mais aux esters méthyliques des acides gras des dits glycérides, que l'on obtient par transestérification. Ainsi, récemment, un jeune chercheur français, J. P. Wolff a montré que la comparaison des hauteurs des pics d'esters méthyliques bien choisis, permettait de déceler de très faibles additions frauduleuses dans les matières grasses. La chimie des parfums, également, en a énormément profité et Naves a introduit systématiquement la chromatographie gaz-liquide dans ses intéressantes recherches. L'étude, par cette méthode, de la toxicologie des solvants organiques est au premier rang de nos propres préoccupations et l'on pourrait citer cent autres applications du même genre, mais je pense qu'il m'aura suffi de vous dire que ces applications sont extrêmement nombreuses pour que vous me dispensiez de vous les citer toutes.

* *

Ainsi vous aurai-je brossé une fresque de ce qu'est à l'heure actuelle la chromatographie, de ses réussites, de ses tendances. Tout vient en son temps dit-on, cependant le temps de Tswett était trop en avance sur celui de ses contemporains. Que serait la chromatographie aujourd'hui si elle avait reçu dès l'origine l'attention qu'elle méritait? Que sera-t-elle surtout dans quelques années, si l'on mesure le chemin qui a été parcouru dans cette dernière décennie? On n'ose y penser car, pour celui qui vous parle et pour nombre de ses collègues, la joie de la découverte se tempère de la difficulté sans cesse grandissante de se tenir informé. Il en est ainsi, me direz-vous, de nombreuses sciences qui connaissent actuellement un développement considérable, mais l'obstacle qui en résulte me paraît particulièrement marqué dans le domaine qui nous intéresse. Quoi qu'il en soit, la chromatographie sous toutes ses formes, entre les mains de chercheurs habiles, continuera à progresser en finesse, en souplesse, en précision, à la grande satisfaction des chimistes qui possèdent, avec elle, un instrument de travail remarquable.



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

MÉTHODES RÉCENTES POUR L'OBTENTION DE TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES ET LEURS APPLICATIONS⁽¹⁾

par M. Robert COLLONGUES,

*Maitre de Recherches au C. N. R. S.,
Chef de Service au Centre d'Études de Chimie Métallurgique (Laboratoire de Vitry).*

A la fin du siècle dernier, l'apparition du four électrique d'Henri Moissan engendra un développement rapide des recherches et des réalisations industrielles nécessitant l'emploi de températures élevées. Dès la parution des premiers mémoires, on assista dans le monde entier à un remarquable essor des industries électrothermiques. Les chimistes et les métallurgistes furent alors en mesure d'élaborer des métaux à température de fusion élevée et une foule de composés nouveaux fut préparée pour la première fois. En dotant les chercheurs d'un moyen de chauffage permettant d'atteindre des températures supérieures de plusieurs centaines de degrés aux températures du chalumeau de Sainte-Claire Deville, Moissan avait permis d'ouvrir plusieurs chapitres nouveaux de la Chimie Minérale.

De la même manière au cours des deux dernières années des progrès remarquables ont été réalisés dans différents domaines de la recherche et de l'industrie : nous assistons, par exemple aujourd'hui à un développement spectaculaire de l'astronautique. Ces réalisations récentes ont posé aux chercheurs de multiples problèmes. Il est certain que les problèmes concernant la production des très

hautes températures et le comportement des matériaux aux très hautes températures ont été parmi les plus importants et les plus difficiles à résoudre.

Certes depuis l'époque de Moissan des perfectionnements constants ont été apportés à la technique du four à arc; de nouvelles méthodes de chauffage ont été mises au point. Cependant, actuellement encore, les techniques classiques ne permettent au chercheur de dépasser le seuil de 3 000° K que pendant des temps très courts et dans des conditions très particulières. L'atmosphère carburante de l'arc, par exemple, constitue un obstacle sérieux dans les recherches sur beaucoup de matériaux réfractaires et le problème du chauffage au-dessus de 3 000° K en atmosphère oxydante est loin d'être résolu. D'autre part, les températures atteintes par un projectile pénétrant dans l'atmosphère dépassent de plusieurs milliers de degrés les températures réalisées au laboratoire par les méthodes conventionnelles.

Les progrès récemment réalisés aussi bien en aérodynamique que dans l'étude des super-réfractaires ont donc nécessité la mise en œuvre de moyens de chauffage tout à fait nouveaux. Nous nous proposons de décrire

(1) Conférence faite le 28 avril 1960 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale. (19^e Conférence Bardy).
L'Industrie Nationale. — Juillet-Septembre 1960.

quelques-unes de ces méthodes récentes, de faire le point des réalisations actuelles et d'envisager quelques possibilités d'avenir.

Dans les années qui ont suivi la deuxième guerre mondiale, l'*utilisation de l'énergie solaire* apparut comme une méthode particulièrement séduisante d'accès au domaine des très hautes températures. Rappelons qu'elle fut d'abord envisagée par Lavoisier, pour obtenir des températures supérieures aux températures des flammes. Mais c'est seulement en 1946 que F. Trombe et ses collaborateurs entreprirent la réalisation d'un poste de chauffage solaire à haute température. Dès leurs premières expériences ces auteurs purent effectuer la fusion de tous les oxydes réfractaires, y compris la thorine ($t \neq 3\,500^\circ\text{K}$).

Les résultats ainsi obtenus incitèrent F. Trombe à envisager la construction de fours solaires de grandes dimensions tels que le four de 80 kW actuellement en fonc-

tionnement à Montlouis et le four de 1 000 kW actuellement en construction à Odeillo.

Le développement du four solaire en France et à l'étranger a été parfaitement décrit dans de nombreux mémoires de F. Trombe et M. Foex. C'est pourquoi nous n'envisagerons pas l'utilisation du four solaire dans cet exposé.

L'utilisateur du four solaire est évidemment tributaire de l'éclat du soleil et de la transparence de l'atmosphère. Les possibilités d'utilisation de l'appareillage varient fortement pour un lieu donné d'une saison à l'autre et même d'une année à l'autre. Aussi a-t-on recherché la mise au point d'un mode de chauffage dérivé du chauffage solaire et présentant ses avantages mais permettant une utilisation quotidienne au laboratoire à toute époque de l'année. Un tel appareillage a été réalisé dans différents pays : il est connu sous le nom de four à images.

A. — LE FOUR A IMAGES

Le principe du four à images consiste à former sur le corps à chauffer, au moyen

en 1866, a, le premier, envisagé l'utilisation du four à images dans ses conférences sur

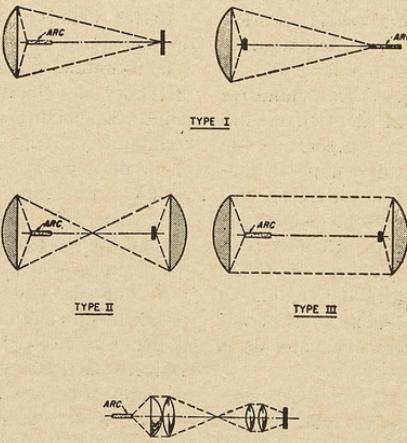


Fig. 1. — Différents types de fours à images.

d'un système optique (lentilles ou miroirs) l'image d'une source de brillance élevée, par exemple un arc électrique.

C'est vraisemblablement Tyndall (1), qui,

les propriétés des énergies des rayonnements.

Il existe plusieurs types de fours à images (fig. 1).

1^o Les appareils comportant un seul miroir elliptique, la source de rayonnement étant placée à l'un des foyers, l'échantillon à chauffer à l'autre foyer. Le rayonnement subit donc une réflexion unique. D'autre part, on peut obtenir, suivant la position de l'échantillon à l'un ou l'autre foyer une zone étendue à faible éclairement énergétique ou une zone réduite subissant une forte irradiation.

2^o Les appareils comportant deux miroirs elliptiques conjugués placés face à face et ayant en commun le foyer le plus éloigné. L'existence du foyer intermédiaire confère à ces appareils une grande souplesse de fonctionnement par la possibilité d'interposer des diaphragmes et des écrans ou encore des

miroirs plans permettant de modifier la direction du rayonnement.

3^o Les appareils comportant deux miroirs paraboliques placés face à face. Ils sont très souvent utilisés par suite de la possibilité de se procurer aisément des miroirs paraboliques de grande ouverture optiquement parfaits.

4^o Les appareils comportant des systèmes de lentilles et de condenseurs utilisés pour obtenir l'irradiation de grandes surfaces. Grâce à la position relative de l'arc, de la lentille et de l'échantillon, il est possible avec ce dispositif d'éliminer l'ombre portée de l'appareillage.

Ces quatre types de fours à images sont utilisés dans différents laboratoires en France et à l'étranger en particulier aux États-Unis.

Description de quelques fours à images actuellement utilisés.

1^o Le four à images du Laboratoire de Vitry.

— C'est un four du type III.

Ce four a été construit en 1956 à partir d'éléments fournis par la Maison Bréguet. Il comprend deux miroirs paraboliques identiques en verre, argentés sur la face arrière, de 150 cm de diamètre placés à 3 m l'un de l'autre. La distance focale est 675 mm (fig. 2 en Hors-Texte). L'arc à électrodes de graphite a une puissance de 45 KVA (480 ampères — 95 volts) (fig. 3 en Hors Texte). Les charbons fortement minéralisés ont 28 mm de diamètre et 800 mm de longueur (charbon positif); 18 mm de diamètre et 300 mm de longueur (charbon négatif). La durée des électrodes est de deux heures. Le cratère du charbon positif est maintenu automatiquement au foyer du miroir : l'image du cratère se forme par l'intermédiaire d'une lentille sur un système bilame qui règle l'avance ou l'arrêt de ce charbon. Ce système ne s'étant pas révélé suffisamment sensible, un dispositif de commande manuelle lui a été adjoint afin de maintenir constante la position du cratère à 1 mm près. La température de brillance de charbons de ce type, mesurée par J. Parisot, est au centre du charbon de 4 684° K et la température de radiation de 4 290° K.

Le dispositif de support de l'échantillon est un creuset de cuivre refroidi (fig. 4 en Hors Texte). Le chauffage des échantillons peut ainsi être effectué sans la moindre

pollution. L'échantillon peut tourner autour d'un axe vertical pour homogénéiser la température. Un bac entourant le creuset permet de réaliser la trempe de l'échantillon dans différents liquides. Récemment un dispositif permettant le travail en atmosphère contrôlée a été adjoint à l'appareillage (fig. 5 en Hors-Texte).

Le diamètre de l'image est de 12 mm. Tous les oxydes réfractaires à l'exception de la thorine ont été fondus sur creuset refroidi sans aucun calorifuge. La thorine dont la température de fusion est voisine de 3 500° K a été fondu par M. Parisot en enceinte calorifugée.

2^o Le four Arthur Little. — C'est un four du Type II.

Ce four réalisé par la Compagnie Arthur Little à Cambridge (Massachusetts) est le modèle le plus répandu aux États-Unis. Il comporte deux miroirs elliptiques conjugués identiques de 53 cm de diamètre, les distances focales étant 16 et 104 cm. Les miroirs sont en verre argenté sur la face arrière (fig. 6 en Hors Texte).

Les électrodes sont en graphite. Elles sont réfrigérées par un courant d'eau et un courant d'air. L'arc est soufflé par un jet d'air annulaire qui a pour effet de concentrer et de diriger la flamme. Celle-ci est d'autre part stabilisée par un champ magnétique entourant le charbon positif.

L'axe du miroir elliptique placé du côté de l'utilisation peut être placé horizontalement dans le prolongement de l'axe du miroir placé près de l'arc. Il est aussi possible de faire tourner le miroir du côté de l'utilisation de manière à placer son axe verticalement. Un miroir plan refroidi à 45° réfléchit alors le rayonnement vers le haut.

La puissance de l'installation peut atteindre 25 KVA (300 ampères, 70-80 volts). La dimension utile de l'image est de 9 à 10 mm; l'éclairage énergétique obtenu sur le plan focal est de 215 cal/cm²/sec sur une tache circulaire de 9,5 mm de diamètre (rayonnement correspondant à celui du corps noir à 3 930° K).

La durée des électrodes est de 20 minutes, le rendement du four est de l'ordre de 3 p. 100.

Différents écrans permettent de régler l'intensité du rayonnement reçu soit progressivement, soit rapidement. La mesure des températures s'effectue en l'absence du rayonnement, en utilisant des écrans synchronisés qui obturent le rayonnement direct au moment où le rayonnement de la substance peut parvenir au pyromètre.

3^e Le four de l'Université de Californie (Berkeley). — C'est un four du type III.

Ce four est constitué de deux miroirs paraboliques de 150 cm de diamètre enfermés dans une enveloppe métallique (fig. 7 en Hors-Texte). Cette coquille peut tourner de manière à ce que l'échantillon puisse être irradié dans toutes les positions. C'est un four travaillant sous pression. Une vitre interposée entre l'arc et le second miroir permet d'opérer sous pression dans la région de l'arc et sous vide par exemple dans la région de l'échantillon. Les électrodes sont en tungstène. L'énergie rayonnée est considérable; le diamètre de l'image est de 16 mm; l'éclairage énergétique réalisé est de 8 500 watts/cm² ce qui correspond à peu près à l'énergie rayonnée par le corps noir à 6 000° K.

4^e Le four de l'Université Temple. — C'est un four de type III.

Cet autre type de four à images original comportant deux miroirs paraboliques a été expérimenté à l'Université Temple à Philadelphie sous la direction de A. V. Grosse. La source d'énergie est constituée par la flamme d'un chalumeau à combustion d'aluminium. Les miroirs en aluminium ont 61 cm de diamètre et 13 cm de distance focale. Le diamètre de l'image est de 19 mm. La température de la flamme atteint 3 800° K, cependant que la température maximum susceptible d'être obtenue sur la cible est 2 700° K (57 cal. cm²/sec.). Par suite de la longueur de la flamme (20 cm), 1 p. 100 seulement de l'énergie se retrouve sur l'image.

Le problème délicat auquel se sont heurtés tous les utilisateurs du four à images est la mesure des flux et des températures.

Pour des éclairages énergétiques pouvant atteindre plusieurs centaines de cal./cm²/sec., on utilise un calorimètre à courant d'eau; la radiation incidente pouvant occuper un angle solide atteignant 140° pénètre dans une cavité formant corps noir refroidie par un courant d'eau; on mesure le débit de l'eau et son échauffement. La précision de l'appareil est de ± 5 p. 100; le calorimètre mesure le flux moyen reçu par unité de surface.

Dans bien des cas, il est nécessaire de mesurer la distribution du flux sur une surface, par exemple sur le plan focal. Cette mesure a été réalisée grâce au radiomètre à feuille dont la surface réceptrice est de 0,6 mm²: une feuille de constantan noircie montée dans un support de cuivre réfrigéré absorbe la radiation incidente. Un fil fin de cuivre est soudé au centre de la feuille et le couple cuivre-constantan ainsi formé permet de mesurer les distributions de flux.

Une des meilleures méthodes de mesure des températures consiste à utiliser un micro-pyromètre et à viser, en l'absence du rayonnement, de petits trous (corps noir) pratiqués dans la surface de l'échantillon.

Expériences réalisées avec le four à images.

On rencontre dans la littérature la description d'un certain nombre d'expériences réalisées ou susceptibles d'être réalisées avec

le four à images. La simplicité et la souplesse de fonctionnement du four à images ont encouragé les tentatives les plus audacieuses au

point qu'il est parfois difficile, dans les réalisations décrites, de faire la part de la science et celle de la science-fiction. Nous nous bornerons à citer les réalisations certaines et à décrire en détail les réalisations pour lesquelles l'utilisation du four à images a apporté des résultats nouveaux.

1^o L'étude des propriétés physiques des matériaux aux températures élevées.

La plupart des dispositifs envisagés ont été décrits par F. Trombe à propos du four solaire. Il faut reconnaître que la faible somme des résultats publiés ne justifie pas toujours l'optimisme des possibilités envisagées et que les températures d'étude ne justifient pas davantage l'utilisation du four à images. Nous citerons des dispositifs de mesure de la chaleur spécifique des métaux, un dilatomètre à haute température, un appareil de mesure de l'émissivité des métaux et du graphite, un microscope à haute température.

2^o L'étude de l'oxydation et de l'érosion du graphite à haute température.

Une extrémité d'un barreau de graphite est irradiée et soumise à un courant d'air coaxial. Nous verrons à propos du chalumeau à plasma le comportement du graphite soumis à des expériences de ce type.

3^o Des expériences d'ordre photochimique réalisées aussi bien à l'aide du four à images qu'à l'aide du four solaire, par exemple la photoréduction des ions cériques dans une solution soumise à l'action du rayonnement.

4^o L'étude de l'inflammation de matériaux combustibles.

Le produit est soumis à l'action d'un flux déterminé. Il existe dans chaque cas un seuil d'énergie (1 à 100 cal/cm²/sec) au-delà duquel la combustion se produit.

5^o L'étude de la pyrolyse de la cellulose.

Cette pyrolyse rapide conduit à des produits de décomposition différents dans leurs proportions de ceux obtenus par pyrolyse lente. La pyrolyse rapide augmente la proportion d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'acétone, et d'acétaldéhyde et diminue la proportion d'eau.

6^o Des études d'ordre biologique.

Les chercheurs américains semblent accorder une très grande importance à cette utilisation inattendue du four à images. Il s'agit de reproduire aussi fidèlement que possible les conditions des brûlures provoquées par les explosions nucléaires. La nature et la profondeur des brûlures ont été déterminées en fonction de la dose d'irradiation; par exemple sur l'homme une irradiation de 1,4 cal/cm²/sec pendant 3,5 secondes produit une brûlure du 1^{er} degré; une irradiation de 4,8 cal/cm²/sec pendant 1 seconde produit une brûlure profonde du 2^e degré.

Mais c'est surtout dans l'étude des matériaux réfractaires que le four à images s'est avéré un instrument de choix.

7^o La fabrication de monocristaux par un procédé dérivé de Verneuil.

Le four utilisé pour ces expériences au Stanford Research Institute est du type Arthur Little à deux miroirs elliptiques ayant un foyer commun. Le second miroir est à axe vertical. D'autre part deux sources lumineuses sont prévues étant donné la longueur de l'opération. Le miroir plan à 45° peut être orienté de manière à utiliser soit l'une, soit l'autre des deux sources pendant le changement d'électrode. La poudre est amenée régulièrement par un système vibrant au foyer du miroir à axe vertical et dirigée par un jet de gaz sur la surface fondu du germe. Le miroir peut être remonté d'un mouvement régulier à mesure de la croissance du cristal.

Les possibilités de travail à très haute température et en atmosphère contrôlée permettent d'envisager la préparation d'un très grand nombre de cristaux de composés réfractaires. Le principal inconvénient du dispositif réside dans le fait que, contrairement à ce qui se produit au cours de l'opération Verneuil au chalumeau, la poudre n'est pas suffisamment préchauffée avant d'atteindre le foyer. Il en résulte une diminution du rendement et de la taille des cristaux obtenus. On a cependant réussi à préparer par cette méthode des monocristaux de rutile de 4 mm de diamètre et 20 mm de longueur. Les cristaux obtenus sont blancs si l'opération a été effectuée dans l'oxygène, gris ou noirs si l'opération a été effectuée en atmosphère neutre ou réductrice par suite

de la non-stoechiométrie de l'oxyde de titane.

8° *Le four à images du laboratoire de Vitry* a été surtout utilisé pour l'établissement des diagrammes d'équilibre à haute température dans plusieurs systèmes réfractaires à base de zircone.

L'oxyde de zirconium ZrO_2 est, on le sait, un composé réfractaire du plus haut intérêt

més par la zircone avec d'autres oxydes. Je me bornerai à décrire les résultats obtenus dans l'étude des systèmes zircone-oxydes de terres rares. Les oxydes de terres rares constituent des éléments d'addition particulièrement intéressants par suite de leur pouvoir stabilisant très élevé : l'addition d'une très faible proportion d'oxyde de terre rare permet de supprimer la transformation allotropique de la zircone ou du

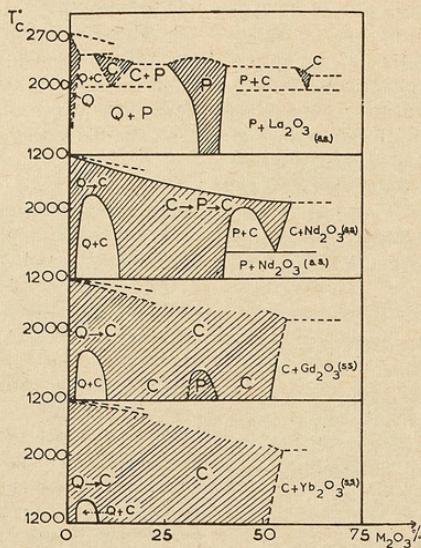


Fig. 8. — Diagrammes d'équilibre zircone-oxydes de terres rares établis à l'aide du four à images (Laboratoire de Vitry).

par suite de sa température de fusion extrêmement élevée ($2700^\circ C$) et de sa bonne résistance à l'action réductrice des gaz et de nombreux éléments. Mais la zircone ne peut être utilisée pure comme matériau réfractaire par suite de sa transformation allotropique aux environs de $1000^\circ C$ qui s'accompagne d'une forte anomalie dilatométrique et provoque la rupture des pièces en zircone au cours du chauffage ou du refroidissement. Aussi est-il nécessaire de stabiliser la zircone par différentes additions. Au cours des quatre dernières années nous avons effectué au laboratoire de Vitry une étude complète de la stabilisation de la zircone, et précisé un certain nombre de diagrammes d'équilibre for-

moins d'abaisser suffisamment la température de transformation pour que celle-ci soit extrêmement lente et ne provoque plus la destruction du matériau.

Or les diagrammes d'équilibre zircone-oxydes de terres rares proposés par différents expérimentateurs présentent de nombreuses divergences non seulement sur les limites, mais encore sur la nature des phases du diagramme. Ces divergences peuvent être dues à trois causes d'erreurs principales :

1° les modifications de valence des éléments des terres rares;

2° la pollution des échantillons par les creusets par suite de la grande réactivité des oxydes de terres rares;

3^o L'insuffisance des méthodes de trempe utilisées.

Au cours de notre travail nous avons exploité au maximum les possibilités du four à images pour éliminer ces causes d'erreur :

1^o le four à image nous a permis d'effectuer le chauffage des échantillons au-dessus de 2 500° C en atmosphère oxydante;

2^o le chauffage sur creuset refroidi a éliminé radicalement toute pollution de l'échantillon;

3^o notre dispositif nous a permis de réaliser des trempes extrêmement énergiques et de mettre en évidence pour la première fois l'existence de phases stables seulement au-dessus de 2 000° C.

A la suite de nos expériences, nous avons pu établir les diagrammes d'équilibre des systèmes zirconium-oxydes de terres rares (fig. 8). Ces diagrammes en apparence très différents dérivent tous d'un même type. Il existe une solution solide primaire très étendue de l'oxyde de terre rare M_2O_3 dans la zirconium, de formule générale : $Zr_{1-2x} M_{2x} O_{2-x} \square_x$.

Pour les faibles teneurs en oxyde de terre rare, cette solution solide Q est quadratique; le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille décroît lorsque x augmente. Pour une teneur suffisante en oxyde de terre rare, on aboutit à une solution solide cubique C ($\frac{c}{a} = 1$). Cette variation

du rapport $\frac{c}{a}$ est continue à haute température mais au-dessous d'une certaine température T_L , il existe une lacune de miscibilité à l'intérieur du domaine de la solution solide. L'étendue de cette lacune de miscibilité croît à mesure que le rayon ionique de l'élément des terres rares augmente; limitée à 1 500° dans le système $ZrO_2 - Yb_2O_3$, elle atteint la courbe de solidus à 2 500° dans le système $ZrO_2 - La_2O_3$.

D'autre part, la solution solide primaire subit au voisinage de la composition $2 ZrO_2 - M_2O_3$ ($x = 0,25$) une transformation ordre-désordre, sa structure passe alors du type fluorine C (désordonné) au type pyrochlore P (ordonné); la température de transition augmente avec le rayon ionique de l'élément des terres rares : inexiste dans le système $ZrO_2 - Yb_2O_3$, la structure ordonnée est stable jusqu'à 1 500° dans le système $ZrO_2 - Gd_2O_3$ et jusqu'à la température de fusion dans les systèmes $ZrO_2 - Nd_2O_3$ et $ZrO_2 - La_2O_3$.

L'apparente diversité des diagrammes d'équilibre traduit donc seulement les transformations en fonction de la température de la solution solide primaire $ZrO_2 - M_2O_3$. L'utilisation du four à images nous a donc permis d'apporter une contribution à l'étude de la stabilisation de la zirconium qui est un problème fondamental de l'industrie des superréfractaires.

B. — LE CHALUMEAU À PLASMA

La diversité des applications du four à images indique bien que cet appareil constitue un mode d'accès très général et très commode au domaine des températures supérieures à 3 000° K. Mais entre les températures extrêmes réalisées au four à images et les températures atteintes par exemple par une météorite il existe un domaine considérable inexploré jusqu'à ces dernières années. Une nouvelle technique est venue récemment combler cette lacune : le chalumeau à plasma.

La limite des températures de la chimie est d'environ 5 000° C. Cette limite est fixée par l'énergie de la liaison chimique, exactement comme la limite des réactions nucléaires est fixée à des températures beaucoup plus

élevées par les énergies des forces de liaison dans le noyau. Au-dessus de 5 000° C les atomes ne sont plus liés les uns aux autres, la plupart des liaisons moléculaires sont rompues et les substances les plus réfractaires sont vaporisées. Les collisions entre atomes provoquent des pertes d'électrons. La vapeur devient un mélange d'atomes neutres, d'électrons libres et d'ions chargés positivement. Les chocs d'électrons et d'atomes entre eux donnent naissance à une énergie considérable qui élève la température. Ce nuage de matière perturbée s'appelle un plasma.

Le plasma existe dans toutes les décharges électriques dans un gaz aussi bien dans un tube au néon que dans un arc électrique.

Mais la plupart de ces techniques font intervenir des températures relativement basses. On convient de réservier le nom de plasma au domaine des hautes températures où un pourcentage appréciable des atomes commence à être ionisé : par exemple un projectile se déplaçant à un nombre de Mach suffisamment élevé donne naissance à un plasma de 10 à 30 000° C dans l'onde de choc qui se déplace avec lui, exactement comme un météore se déplaçant dans l'atmosphère crée un plasma lumineux qui marque son passage.

L'association décharge électrique — haute température est connue depuis plus de 150 ans. Mais la plupart des méthodes utilisées ne per-

mettaient de réaliser des hautes températures que pendant des temps très courts de l'ordre de la fraction de seconde, insuffisants pour la plupart des applications. Certes, l'étude de l'action d'un champ magnétique sur l'arc conduisait Davy à jeter, dès 1821, les bases de la magnétohydrodynamique. Mais c'est seulement en 1909 que Schoenherr stabilise l'arc en utilisant un jet de gaz et en 1922 que Gerdien et Lotz décrivent un arc de haute intensité stabilisé par la vapeur d'eau. Enfin, il faut attendre 1957 pour que les travaux de certains laboratoires industriels permettent de mettre à la disposition de la recherche et de l'industrie des appareils pratiques et maniables.

Description et fonctionnement.

Le chalumeau à plasma comporte une chambre cylindrique avec une électrode arrière conique, cylindrique ou sphérique et une électrode avant annulaire percée d'un

formément accéléré. Au cours de leur mouvement, ils rencontrent les molécules du gaz, leur communiquent une partie de leur énergie cinétique et provoquent leur ionisation. Il en

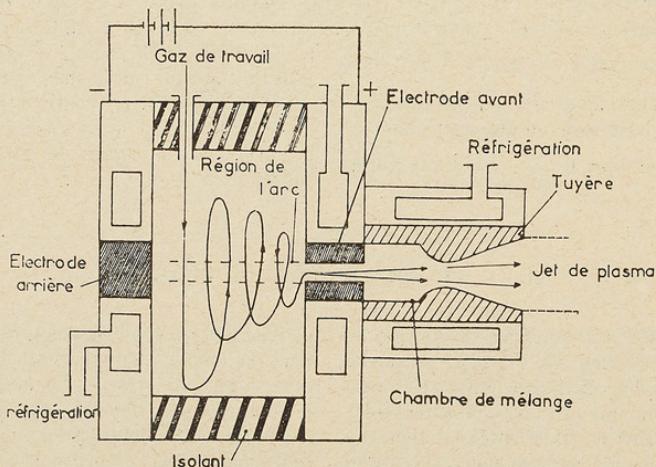


Fig. 9. — Schéma du chalumeau à plasma.

orifice permettant la sortie de plasma (fig. 9).

Dans la chambre, après amorçage de l'arc quelques électrons sont extraits de la surface de la cathode. L'énergie cinétique de ces électrons est fournie par le champ et ils se déplacent vers l'anode d'un mouvement uni-

résulte de nouveaux électrons à leur tour accélérés par le champ. Le gaz dans l'enceinte est alors un plasma. Il contient un courant d'électrons se déplaçant de la cathode vers l'anode et un courant d'ions positifs se déplaçant en sens inverse. Les collisions entre les

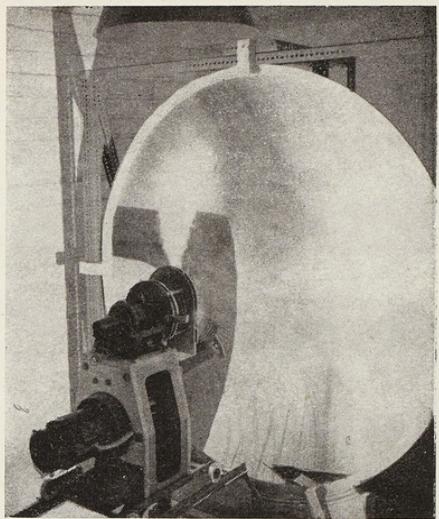


Fig. 2. — Miroir parabolique du four à images (Laboratoire de Vitry).

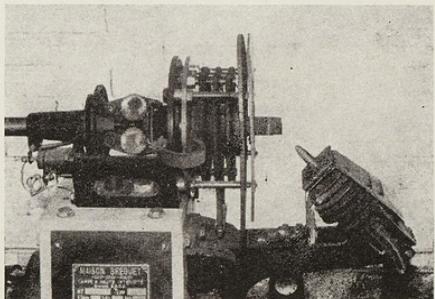


Fig. 3. — Lampe à arc 45 KVA utilisée comme source rayonnante de four à images (Laboratoire de Vitry).



Fig. 4. — Support d'échantillon pour four à images.

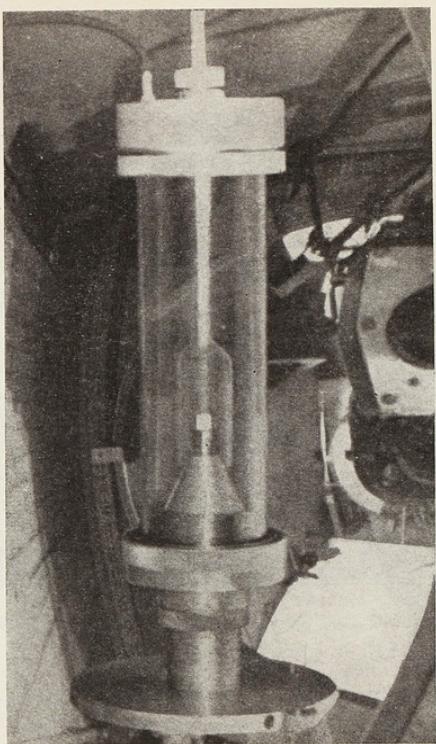


Fig. 5. — Dispositif de travail en atmosphère contrôlée (four à images du laboratoire de Vitry).

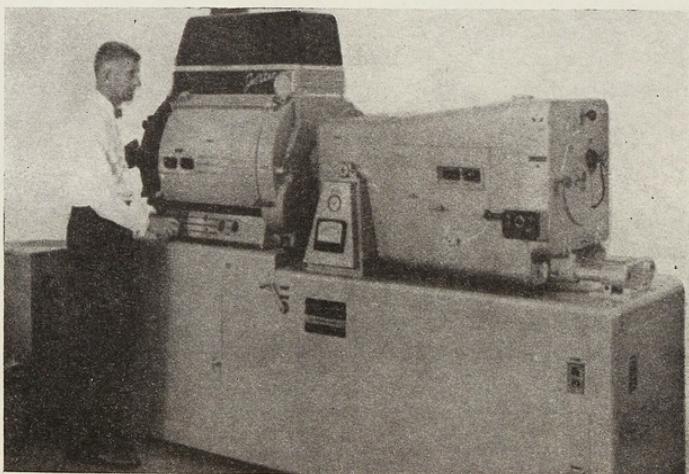


Fig. 6. — Four à images à deux miroirs elliptiques (Arthur Little Cy).

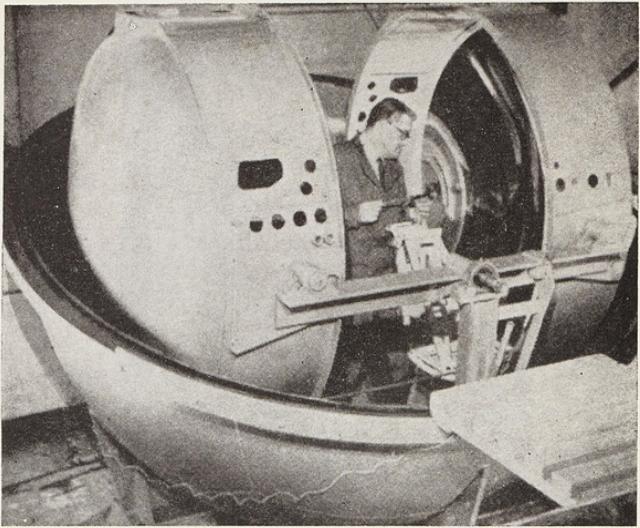


Fig. 7. — Four à images sous pression (Université de Californie-Berkeley).

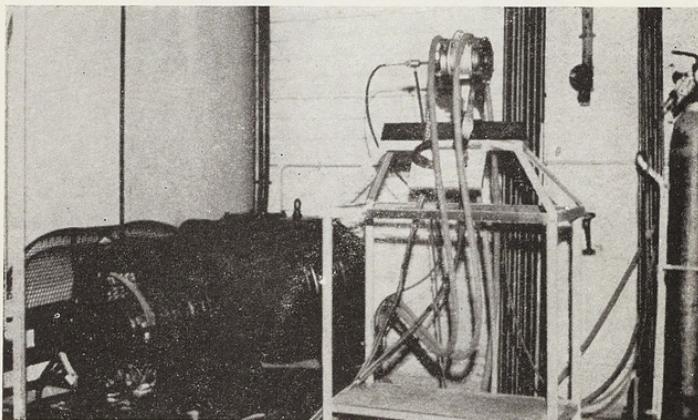


Fig. 10. — Chalumeau à plasma (Laboratoire de Vitry).

électrons et les particules plus grosses deviennent plus fréquentes. L'énergie des électrons est transformée partie en énergie d'ionisation, partie en énergie rayonnée sous forme de quanta de lumière. Quand la conductibilité du plasma augmente, le courant d'électrons atteignant l'anode échauffe celle-ci et de nouveaux ions positifs sont libérés de la surface de l'anode. Le mécanisme consiste donc à transformer en chaleur l'énergie cinétique des électrons.

La chambre est refroidie extérieurement par une circulation d'eau. Le refroidissement diminue l'ionisation et donc la conductibilité du gaz dans les régions extérieures, de sorte que l'arc tend à se concentrer dans la partie centrale la plus chaude. D'autre part, le fluide réactionnel est injecté tangentiellement à l'électrode. Il refroidit non seulement l'électrode et la chambre mais également les zones externes du plasma, provoquant une nouvelle striction de celui-ci. Tout se passe comme si l'arc était maintenu dans une enveloppe fluide. L'accroissement de la densité de courant augmente encore la température et la conductivité. A ce moment apparaît un nouvel effet : l'effet magnétique (Faraday). Les courants d'électrons se comportent comme des conducteurs parcourus par des courants de même sens. Ils tendent à s'attirer. Ceci produit encore une nouvelle striction du plasma et un accroissement de la température, de la densité et de la pression. Il existe donc dans la chambre des gradients importants de pression et de température. L'énorme pression développée dans la partie centrale éjecte le plasma hors de la chambre. A la sortie, le jet de plasma cède à l'air ambiant une partie de son énergie; une énergie additionnelle est fournie par la recombinaison des électrons et des ions positifs.

Les premières électrodes utilisées étaient en graphite. Elles présentent de nombreux inconvénients : volatilisation, usure rapide et pollution du plasma. Actuellement on utilise surtout des électrodes creuses en tungstène refroidies par un courant d'eau ou des électrodes en cuivre portant des pastilles de tungstène brasé sous vide. La durée des électrodes de tungstène est de 25 à 40 heures.

Le fluide utilisé était d'abord la vapeur d'eau qui avait un triple rôle : stabiliser

l'arc, servir de fluide ionisable, refroidir les électrodes. La vapeur d'eau permet d'obtenir une bonne striction de l'arc mais présente de nombreux inconvénients en utilisation continue. Elle maintient dans la chambre une atmosphère oxydante ce qui entraîne une usure des électrodes et provoque souvent des réactions avec les produits traités. Dans les appareils modernes, le fluide utilisé est presque toujours l'argon ou l'hélium aux U. S. A. Il sert surtout de milieu réactionnel et de stabilisateur, le refroidissement des électrodes et de la chambre étant assuré par un fluide extérieur. On peut aussi employer l'azote, l'hydrogène, l'oxygène ou le gaz carbonique mais le fonctionnement en utilisation continue est alors beaucoup plus délicat.

Les températures annoncées varient entre 10 000 et 30 000° C. Il semble que les températures inférieures à 15 000° C puissent être atteintes sans difficultés particulières.

Un certain nombre de montages faisant intervenir un champ magnétique sont actuellement à l'étude mais n'ont pas encore donné lieu à la production d'appareils commercialisés. L'utilisation du champ magnétique permet d'augmenter encore la striction du plasma et d'obtenir des températures et des vitesses de sortie du plasma plus élevées. En fait la construction de tels appareils est délicate et le champ magnétique doit être calculé avec précision. L'amélioration apportée, négligeable pour les chalumeaux de faible puissance devient notable pour les appareils plus importants.

Plusieurs sociétés américaines construisent des chalumeaux à plasma, en particulier la Giannini Plasmadyne (Santa Ana, Californie). La puissance de ses appareils se situe entre 12 kW et 5 000 kW. Un chalumeau à plasma de faible puissance (10 kW) a été construit au Laboratoire de Vitry (fig. 10 en Hors-Texte).

L'analyse des résultats obtenus lors des essais permet d'évaluer ainsi la distribution de l'énergie des appareils commerciaux :

1^o Énergie absorbée par le refroidissement des électrodes : 20 à 40 p. 100.

2^o Énergie perdue par rayonnement : 5 p. 100 du total.

3^o Énergie cinétique des gaz : 5 à 15 p. 100.

4^o Ionisation des gaz : 50 p. 100.

L'énergie absorbée par le refroidissement

des électrodes est un peu plus réduite pour les chalumeaux de grande puissance que pour ceux de faible puissance.

Le rendement d'appareils bien conçus, est

compris entre 60 et 80 p. 100. Certains montages spéciaux permettent d'atteindre des rendements de 90 p. 100 et des températures de l'ordre de 30 000° C.

Principales applications du chalumeau à plasma

1^o Fusion ou traitement des produits réfractaires.

Une ou quelques secondes seulement sont nécessaires pour réaliser la fusion des matériaux réfractaires. L'utilisation d'un gaz neutre tel que l'argon permet de limiter beaucoup l'oxydation des métaux traités directement dans la flamme des chalumeaux. Le chalumeau à plasma est aussi un instrument de choix pour l'étude du choc thermique. Il a été aussi utilisé avec succès pour réaliser le découpage des métaux réfractaires.

2^o Revêtement de produits réfractaires.

Une torche de 30 kW permet de vaporiser 1/2 à 5 kg d'un produit réfractaire en une heure, à des distances variant entre 1 cm et 25 cm et des rendements de 50 à 98 p. 100.

Un grand nombre de métaux, de carbures, de borures ou d'oxydes peuvent ainsi être déposés; par exemple, du tungstène peut être appliqué sans subir une oxydation importante sur de nombreux matériaux de base par exemple pour revêtir des tuyères de fusées. Il est aussi possible de revêtir des outils de carbure de tungstène. Les revêtements obtenus présenteraient de meilleures qualités que ceux obtenus avec des flammes classiques; leur porosité serait réduite et leur résistance mécanique plus élevée.

3^o Source rayonnante pour fours à images.

Nous avons vu que les chalumeaux à plasma utilisés sous la pression atmosphérique rayonnaient au plus 5 p. 100 de leur énergie. En augmentant la pression on augmente beaucoup le rayonnement, les bandes spécifiques du gaz utilisé s'estompent et le spectre devient plus continu. Le rayonnement, obtenu a tendance à se rapprocher de celui d'un corps noir; une pression d'une centaine d'atmosphères donne déjà des résultats intéressants dans ce domaine.

Une source de rayonnement de ce genre a été utilisée à l'Université de Californie à

Berkeley pour équiper le four à image sous pression.

4^o Synthèses chimiques à haute température.

Un certain nombre de laboratoires américains ont effectué des essais de synthèse chimique à haute température à l'aide de chalumeaux à plasma.

a) Synthèse de composés réfractaires.

Le « Research Institute of Temple University » (Philadelphie, Pennsylvanie) a utilisé un chalumeau à jet d'azote pour la production de nitrides endothermiques. Les solides produits sont collectés sur des « doigts réfrigérés ». On a ainsi procédé à la synthèse du nitride de titane, du nitride de magnésium.

Le « Stanford Research Institute » (Menlo Park, Californie) s'est intéressé à la préparation du borocarbure d'hafnium, en injectant simultanément dans le courant de plasma du carbure d'hafnium et du borure d'hafnium et en tremplant les produits obtenus sur une table refroidie par un courant d'eau.

b) Synthèse d'organométalliques.

Cette synthèse directe d'organométalliques est réalisée par contact entre un liquide organique ou un courant de vapeur organique et un métal activé par un chalumeau à plasma. Le métal est injecté avec un courant de gaz inerte dans le plasma, qui entre ensuite en contact avec le liquide organique et le vaporer. On distille pour séparer le produit qui a réagi moins volatil que le produit organique initial. Cette technique peut être appliquée à de nombreux produits tels que le plomb tétraéthyle, le zinc diméthyle, l'étain dibutyle, les organo-silanes (alkyl et aryl silanes).

c) Synthèse du bioxyde d'azote.

Le chalumeau à plasma permet aisément d'obtenir les 3 000°-3 500° K nécessaires à la production du bioxyde d'azote. La pression doit être comprise entre 20 et 30 kg/cm² afin de pouvoir détendre les gaz dans une tuyère prévue à cet effet et provoquer ainsi leur refroidissement brutal.

Afin de diminuer l'érosion des électrodes, il est préférable d'injecter l'azote dans le chalumeau à plasma plutôt que de l'air. L'oxygène nécessaire à la production du b oxyde d'azote est alors mélangé avec le plasma d'azote dans une chambre adjacente à l'arc et le mélange est maintenu 10^{-3} sec. à haute température avant de passer à travers la tuyère. Il serait possible de récupérer la plus grande partie de l'énergie cinétique des gaz qui s'échappent avec une turbine dont les pales sont refroidies; cette turbine serait susceptible d'actionner un générateur de courant fournissant une grande

ment prometteur si l'on considère les hauts rendements susceptibles d'être obtenus avec les chalumeaux à plasma. Il est possible que nous nous trouvions à la veille d'une véritable révolution de certaines branches de l'industrie chimique. Toutefois, il reste, dans certains cas, de délicats problèmes à résoudre dans le domaine des matériaux susceptibles d'être utilisés dans ces appareillages.

5^e Utilisation des chalumeaux à plasma en aérodynamique, et pour les études relatives aux vols spatiaux.

Le chalumeau à plasma est avant tout un

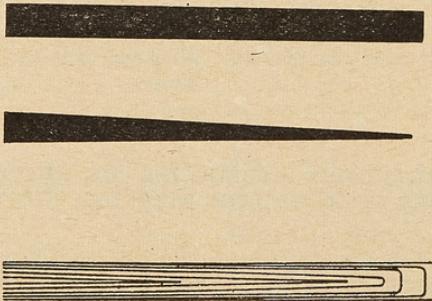


Fig. 41. — Expérience d'érosion du graphite réalisée au chalumeau à plasma (Giannini Plasmadyne, Santa Ana, Californie); état initial du barreau de graphite; état final; stades successifs de l'érosion.

partie de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'appareil.

La concentration calculée en acide nitrique dans les gaz provenant de la turbine devrait être de 6,6 molécules p. 100 pour un mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène et une température de réaction de 3 500° K. Dans les mêmes conditions on obtiendrait 5,1 molécules p. 100 avec l'air.

Dans le cas d'un chalumeau fonctionnant, non à l'azote, mais directement avec un mélange azote-oxygène (air par exemple) on note une forte corrosion des électrodes et spécialement de la cathode.

d) Autres Synthèses.

Le chalumeau à plasma peut être employé aussi pour la production de composés phosphonitriliques, ou de composés phosphore-azote-soufre, utilisables comme engrains, pour la synthèse de l'acide adipique, de composés fluor-carbone.

L'ensemble de ces recherches est extrême-

outil pour la production des hautes températures. Mais il permet aussi de produire des jets gazeux de vitesse hypersonique, très utilisés pour l'étude des phénomènes associant les hautes températures et les mouvements rapides des gaz, tels que l'on en trouve lors des études de réentrées des missiles dans l'atmosphère ou encore dans les recherches concernant les avions hypersoniques. Inversement, il est à noter que les hautes températures produites au contact des missiles peuvent conduire à la production de plasmas.

Lors de la réentrée environ la moitié de l'énergie dissipée est d'ordre thermique, les températures de surface pouvant atteindre 7 000° K; l'autre moitié de l'énergie est investie dans la dissociation des molécules.

Les meilleurs appareils de laboratoire permettant de réaliser des conditions comparables à celles de la réentrée sont les chalumeaux à plasma utilisant l'air comme gaz.

Les matériaux métalliques résistent fort mal : le métal est rapidement volatilisé. De la même manière, les céramiques subissent une destruction brutale mais un espoir sérieux apparaît du côté des céramiques renforcées en nid d'abeilles. De très intéressantes expériences ont été réalisées sur le comportement du graphite soumis au jet de plasma : une barre de graphite subit une ablation régulière et prend finalement l'aspect d'une pointe très effilée (fig. 11). Les pertes de poids du graphite dans l'argon, l'azote et l'air sont dans les rapports 1, 5, 25.

Un résultat remarquable a été obtenu en utilisant les matières plastiques telles que nylon ou téflon. La forme de l'ogive est parfaitement conservée. D'autre part, ces matériaux peuvent être renforcés par du graphite par exemple.

L'ensemble des considérations précédentes sur les chalumeaux à plasma donne un aperçu des possibilités d'applications de cette technique nouvelle tant dans le domaine de la recherche que dans celui de l'industrie. Il s'agit là d'un mode de production des très hautes températures présentant de hauts rendements. Le prix de revient des appareils au kW installé est d'autant plus faible que leur puissance est plus grande. Le développement de la technique permettra sans doute d'augmenter encore les puissances actuellement réalisées (5 000 kW) et d'obtenir des appareils plus économiques. Notons qu'en ce qui concerne les États-Unis, le prix du fuel augmente, cependant que celui de l'électricité baisse, ce qui est un facteur favorable au développement des applications électrothermiques.

C. — MÉTHODES CHIMIQUES DE PRODUCTION DES TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES

Le four à images et le chalumeau à plasma ont été les deux techniques vedettes du Symposium d'Asilomar (octobre 1959). Il convient bien entendu de ne pas perdre de vue l'intérêt des méthodes conventionnelles de chauffage (fours à induction, fours à résistances de tungstène, de graphite ou de carbures, fours à éléments de type Nernst ou à pertes diélectriques). Les méthodes de bombardement électronique semblent assurées, dans les années à venir, d'un développement considérable.

Plus méconnues sont les méthodes chimiques de production de très hautes températures. Jusqu'à ces dernières années, la flamme la plus chaude connue était celle du chalumeau acétylène-oxygène (3 400° K). Actuellement certains laboratoires, en particulier l'Institut de Recherches de l'Université Temple à Philadelphie savent produire des températures de l'ordre de 7 000° K.

Ces flammes de température élevée sont obtenues essentiellement par la combustion dans l'oxygène, le fluor ou l'ozone de métaux ou de gaz. La température de la combustion dépend non seulement de la chaleur dégagée dans la réaction entre le comburant et le combustible, mais encore de la stabilité des produits de combustion. Si ces derniers

subissent une dissociation à haute température, comme la vapeur d'eau ou l'oxyde de sodium, cette réaction qui est toujours endothermique abaisse la température de la flamme.

1^o Combustion des métaux:

Dans le choix du métal combustible intervient donc non seulement la chaleur de formation de l'oxyde métallique, mais également la stabilité de ce dernier à haute température.

Par exemple, la stabilité des oxydes alcalins et alcalino-terreux est faible à haute température à l'exception de Li₂O. Les métaux utilisés principalement dans la combustion sont : Li, Al, Mg, Ti et Zr.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées : le métal peut être employé sous forme de blocs, et il est brûlé dans l'oxygène soit sous pression atmosphérique, soit sous pression élevée. Une technique dite du réacteur centrifuge permet la combustion de l'aluminium avec une surface de combustion élevée qui entraîne la vaporisation d'une partie du métal et la combustion ultérieure des vapeurs.

La réalisation la plus intéressante est le chalumeau à poudre d'aluminium. La poudre

d'aluminium de diamètre de 40μ environ est entraînée par un courant d'oxygène grâce à un mélangeur spécial. Le débit d'aluminium ainsi brûlé est de l'ordre de 600 g/min. La température de la flamme mesurée est de l'ordre de $3\ 800^\circ$ K.

L'alumine formée est projetée à l'état de gouttelettes liquides. La longueur de la flamme est de l'ordre de 5 m. Les applications du chalumeau à poudre d'aluminium sont très intéressantes. La flamme d'un tel chalumeau peut être utilisée pour découper des blocs de béton épais de plusieurs dizaines de centimètres, ou encore pour faire dans ces blocs des trous d'un diamètre de l'ordre de 5 cm.

Le chalumeau à poudre d'aluminium permet également la réalisation des revêtements en alumine de quelques millimètres à quelques centimètres d'épaisseur sur la surface des métaux, des plastiques ou de réfractaires. C'est ainsi que les briques en argile, bon marché, acquièrent des qualités réfractaires des briques d'alumine lorsqu'elles sont recouvertes d'une couche d'alumine de quelques centimètres d'épaisseur.

La formation de saphir synthétique est également possible à l'aide de ce chalumeau.

D'autres chalumeaux à métaux ont été également mis au point, notamment le chalumeau à lithium liquide. Le faible point de fusion de ce métal (186°) permet la réalisation d'un chalumeau dans lequel le lithium

fondue sur lequel s'exerce une pression d'argon, passe dans un vaporisateur. Les fines gouttelettes du métal réagissent ensuite avec de l'oxygène ou du fluor. La tendance actuelle est de remplacer l'oxygène par de l'ozone à 100 p. 100.

2^e Chalumeaux à gaz.

La température la plus élevée a été obtenue jusqu'ici par la combustion du dicyanoacétylène dans l'oxygène. Elle est de l'ordre de $6\ 000^\circ$ K. Dans les essais en cours, l'ozone pur remplace l'oxygène ($7\ 000^\circ$ K).

Avec l'oxygène les réactifs sont mélangés avant la réaction. Le retour de flamme est évité en remplissant la chambre à l'extrémité du chalumeau avec des anneaux en aluminium. Dans ces conditions, la vitesse linéaire de sortie des réactifs est rendue très élevée. Le chalumeau est en laiton et son extrémité est refroidie par une enveloppe à circulation d'eau.

Lorsque le comburant est de l'ozone, les réactifs arrivent séparément dans le chalumeau par deux tubes concentriques et se mélangent juste à la sortie.

Une autre flamme de température très élevée est celle du mélange d'acide cyanhydrique, d'oxygène et de fluor. L'acide cyanhydrique étant un réactif bien meilleur marché que le cyanogène ou le dicyanoacétylène, cette flamme pourrait constituer une source vraiment peu onéreuse de températures supérieures à $4\ 000^\circ$ K.

CONCLUSION

Au cours de cet exposé beaucoup trop fragmentaire, nous nous sommes bornés à décrire quelques-unes des méthodes modernes de chauffage à très haute température. Bien d'autres méthodes peuvent être envisagées ou imaginées. Il est sans doute plus important et plus difficile de prévoir les applications de ces très hautes températures. Les quelques exemples que nous avons cités montrent que ces méthodes ouvrent des voies nouvelles avec une extraordinaire rapidité : il suffit de rappeler que le premier article décrivant le chalumeau à plasma parut en

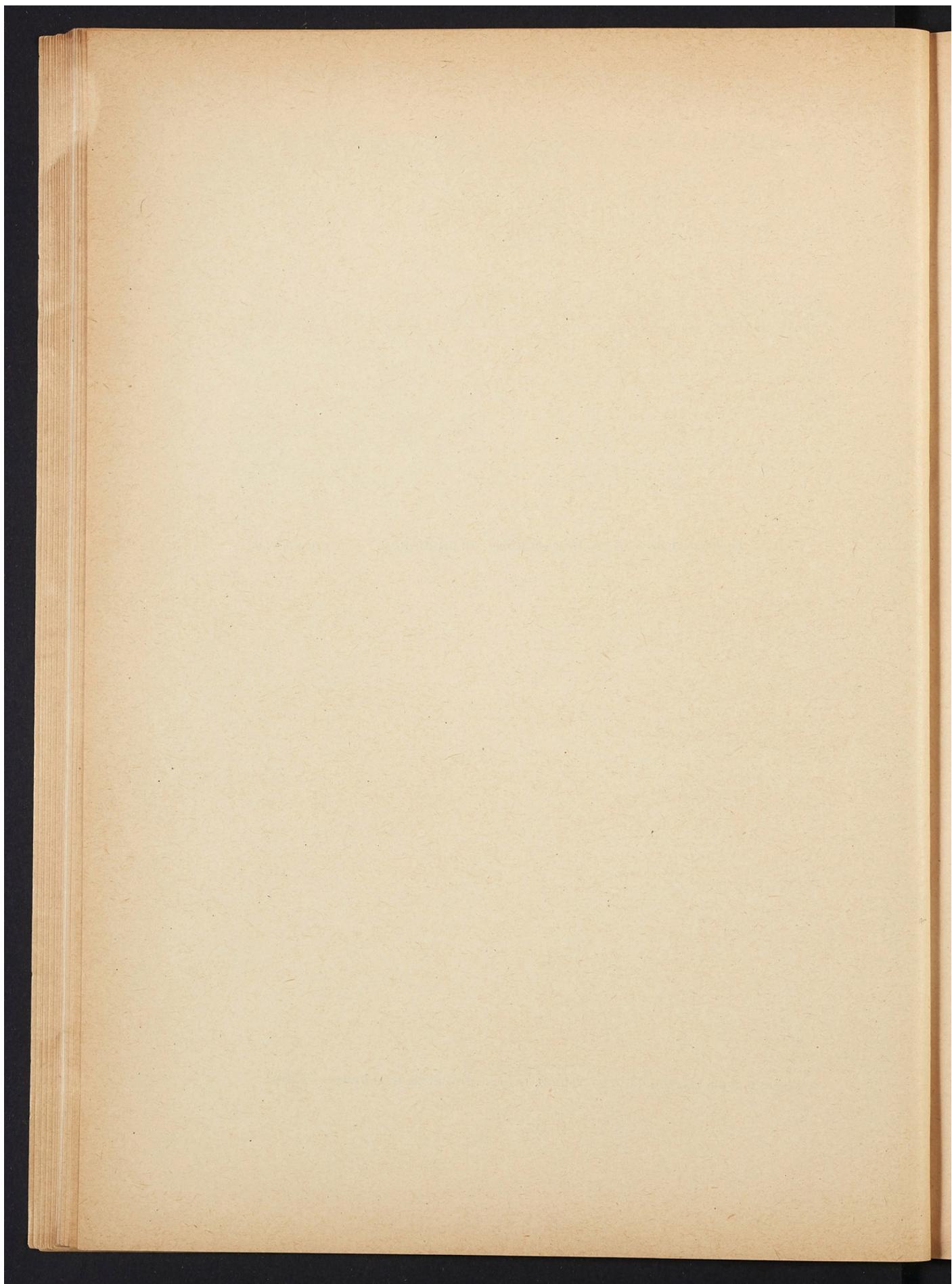
août 1957. Cet appareil, commercialisé aujourd'hui, a déjà reçu des applications dans tous les domaines depuis la synthèse chimique jusqu'à l'aérodynamique.

Les résultats déjà obtenus sont donc extrêmement prometteurs. On peut raisonnablement espérer que cette nouvelle extension du domaine des températures réalisables au laboratoire entraînera une floraison de résultats nouveaux comparables à celle qui avait suivi l'apparition du four à arc électrique de Moissan.

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

D. P. n° 1080.

Imprimé en France chez BODARD ET TAUPIN. Imprimeur-Relieur. Coulommiers-Paris. — 9-1960.



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

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	120 NF	150 NF
TIRAGES A PART.		
Section I. — Mathématiques pures et appliquées; Mécanique; Physique mathématique	19 NF	24 NF
Section III. — Généralités sur la Physique; Acoustique; Thermodynamique; Chaleur; Optique; Électricité et Magnétisme	34 NF	38 NF
Section IV. — Physique corpusculaire; Structure de la Matière.	17 NF	22 NF
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	17 NF	22 NF
Section VI. — Chimie minérale; Chimie organique; Chimie appliquée; Métallurgie.	61 NF	66 NF
Section VII. — Sciences de l'Ingénieur	42 NF	47 NF

II. — OUVRAGES

NAHMIAS. — Le Neutrino	2,40 NF
A. BERTHELOT. — Le Noyau atomique	1 NF
Mlle CAUCHOIS. — Les spectres de Rayons X et la structure électronique de la Matière	3 NF
M. FRANÇON. — Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel	10 NF
FREYMAN. — Spectre infra-rouge et structure moléculaire.	2 NF
GRIVET. — La Résonance paramagnétique nucléaire (rélié plein pellior rouge)	18 NF
MATHIEU. — Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel	3 NF
SURUGUE. — Technique générale du Laboratoire de Physique.	
Tome I. — 2 ^e Édition, relié plein pellior rouge	24 NF
Tome II. — En réédition.	27 NF
Tome III. — Broché.	30 NF
ROSE. — Tables et Abaques (rélié plein pellior rouge); ouvrage spécialement recommandé à tous les utilisateurs de « Technique générale du Laboratoire de Physique »	15 NF
Conférences de Physique des Basses Températures (Paris, 2-8 sept. 55)	22 NF
A. DURIF et F. FORRAT. — Tables numériques adaptées à la Technique des diagrammes Debye-Scherrer.	2,50 NF

*

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	12 NF
PETIAU G. — La théorie des Fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique mathématique (relié plein pellior rouge)	25 NF
DUMAS M. — Les épreuves sur échantillon (relié plein pellior rouge)	10 NF

B) Méthodes de calcul :

COLOMBO S. — Les transformations de Mellin et de Hankel. (Applications à la Physique mathématique)	10 NF
LAVOINE J. — Calcul symbolique. Distributions et pseudo-fonctions	10 NF

C) Physique mathématique :

DESTOUCHES J.-L. — Principes de la mécanique classique	3,50 NF
VOGEL TH. — Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique	12 NF

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 IV. — Algèbre et analyse tensorielle (2 ^e édition)	7 NF
Fascicule VII. — Équations aux dérivées partielles	8 NF
Fascicule IX. — Fonctions de la Physique mathématique	8 NF
Fascicule XII. — Calcul des probabilités	8 NF

Le Formulaire de Mathématiques comprendra 13 Fascicules.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

LIII. — Étude des Molécules d'eau dans les solides par les Ondes électromagnétiques	18 NF
LIV. — Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radio-actifs	12 NF
LVI. — L'Hydroxycarbonylation	10 NF
LVII. — Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié pellior)	10 NF
LVIII. — Les Techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire (relié pellior) . .	20 NF
LXI. — L'état actuel des Connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces en liaison avec leur structure	10 NF
LXII. — Les Modèles dynamiques en Économétrie (relié pellior)	25 NF
LXV. — Analyse factorielle et ses Applications (relié pellior)	15 NF
lxviii. — Les Échanges de Matières au cours de la genèse des roches grenues, acides et basiques .	30 NF
lxix. — Chimie et Biochimie des Hétérocycles oxygénées (relié pellior)	25 NF
LXX. — Le Raisonnement en Mathématiques et en Sciences expérimentales	14 NF
LXXI. — La Théorie des Équations aux Dérivés partielles	15 NF
LXXII. — La luminescence des Corps cristallins anorganiques	20 NF
LXXIII. — Électrochimie. Électrodes de référence et Constitution de la Couche double (relié pellior)	26 NF
LXXX. — Les Progrès en Spectroscopie interférentielle	25 NF
LXXXII. — Calcul des Fonctions d'onde moléculaire (relié pellior)	34 NF
LXXXVI. — Les Phénomènes de résonance en spectroscopie hertzienne	15 NF
LXXXVII. — Le calcul des Probabilités et ses applications	20 NF

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

La Chimie des Hautes Températures (relié pellior)	20 NF
Colloque National de Magnétisme (relié pellior)	40 NF

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

— Le Laboratoire de Synthèse Atomique	2,60 NF
— Le Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes de Marseille	10 NF
— Centre des Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy	6 NF
— Le Groupe des Laboratoires de Bellevue	10 NF
— Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg	8 NF

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.

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-COUPON · PARIS · BAL. 22-94 •

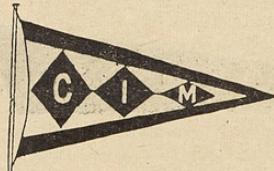
WD

Compagnie Générale de Géophysique

50, rue Fabert
PARIS - VII^e

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL
DE 7.560.000 NF

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

PECHINEY, grâce à l'ampleur de ses moyens techniques et industriels, ne cesse de multiplier les produits indispensables aux industries de transformation les plus diverses.

Il n'est guère aujourd'hui de secteurs industriels qui n'utilisent une ou plusieurs de ses fabrications, qu'il s'agisse des alliages légers, des matières plastiques ou des produits chimiques.

Aluminium et Alliages d'Aluminium - Ferro-Alliages d'addition et de désoxydation - Cupro-Alliages - Métaux Spéciaux - Produits Réfractaires - Graphite Pur en particulier pour réacteurs nucléaires - Matières Plastiques - Produits Dérivés du Chlore - Produits Sodiques, Ammoniacaux, Sulfureux, Alumineux, Fluorés, Cupriques - Chlorates et Perchlorates.

PECHINEY

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 403.147.250 NF

23, RUE BALZAC - PARIS 8^e - CAR. 54-72



Société Générale d'Entreprises

Société Anonyme au Capital de 36.160.000 NF

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

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

ENTREPRISES

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

ACIERS
PRODUITS CHIMIQUES
ALUMINIUM
MAGNÉSIUM
FERRO-ALLIAGES
ÉTAIN

SIÈGE SOCIAL : 10, RUE DU GÉNÉRAL-FOY - PARIS (8^e)

TÉLÉPHONE : EUROPE 31-00

ADRESSE TÉLÉGRAPHIQUE : TROCHIM PARIS

POMPEY

ACIERS de HAUTE QUALITÉ

- pour constructions métalliques et mécaniques
- à haute limite élastique et soudables
- résistant à la corrosion et inoxydables
- fins au carbone et spéciaux alliés
- à outils et pour outillage



ACIERS THOMAS et MARTIN



Fontes - Ferro Manganèse

Laminés - Étirés et Comprimés

Moulés et Forgés

Fil machine

Société des ACIERIES de POMPEY

61, Rue de Monceau - PARIS 8^e -:- Tél. : LAB. 97-10 Ad. Télég. POMPEAC PARIS

TELEX : 27-826

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.

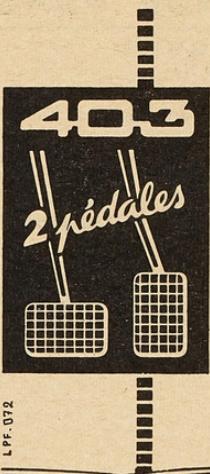
A. D. A. M. E. L.
4-6, Passage Louis-Philippe
PARIS (11^e)

L'AIR LIQUIDE

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

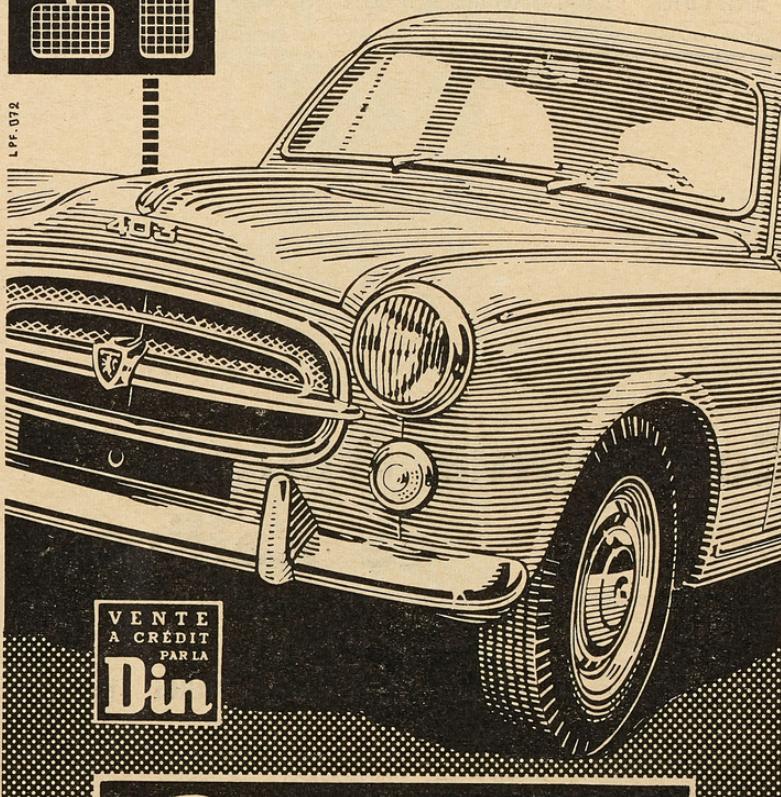
Air, oxygène,
Azote comprimés ou
liquides
Argon, gaz rares extraits
de l'air
Acétylène dissous
Soudage, oxycoupage
Appareils de séparation
de tous mélanges
gazeux par liquéfaction
et rectification
Eau oxygénée et
perborate de soude

178
USINES
DANS LE
MONDE



L.P.F. 072

LA BERLINE GRAND LUXE 403
est équipée en série du
Ventilateur débrayable automatique
et, avec supplément,
du Coupleur électro-magnétique JAEGER
qui supprime la pédale de débrayage.



VENTE
À CRÉDIT
PAR LA
Din

Peugeot

SOCIETE CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE

AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13.997.000 NF

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 353.75.107.0053

INSTALLATIONS D'USINES :

SYNTHESE DE L'AMMONIAQUE (Procédés Georges Claude) ENGRAIS AZOTÉS | DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE (des schistes, lignites, etc.)

SYNTHESE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE | HYDROGÈNE ET GAZ DE VILLE PAR CRACKING

ET CONVERSION DES HYDROCARBURES

RÉCUIT BRILLANT (Licence I. G. 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

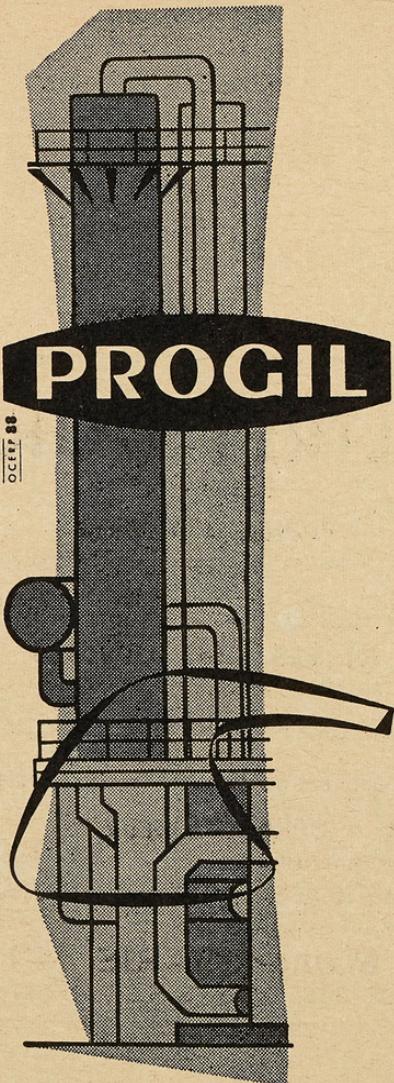
SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 130.000.000 DE NF

R. C. Seine n° 54 B 3492

SIÈGE SOCIAL : 5, rue Michel-Ange, PARIS (16^e)

La Compagnie Française de Raffinage dispose dans ses Raffineries de Gonfreville-l'Orcher (Seine-Maritime) et de La Mède (Bouches-du-Rhône) :

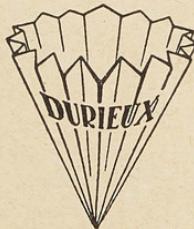
- de la plus grosse Unité de Cracking Catalytique existant en France,
- de la plus grosse Unité de Reforming Catalytique du continent Européen,
- de tout un ensemble de fabrication d'huiles de graissage mettant en œuvre les techniques les plus modernes par solvants sélectifs,
- des laboratoires de recherche et de contrôle les plus importants de l'industrie française.



Produits
chimiques
industriels

77-79, RUE DE MIROMESNIL, PARIS 8^e
LAB. 91-60

LES FILTRES DURIEUX



PAPIER A FILTRER

En disques, en filtres plissés, en feuilles 52×52

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. (Envoy 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^e)

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



ETABLISSEMENTS
KUHLMANN

SOCIÉTÉ ANONYME au CAPITAL de 89.561.100 NF
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 PHOSPHORE - 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 78.446.400 N.F.

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

TÉLÉGR. ELIHU 42 PARIS



TÉLÉPHONE : ÉLYSÉES 83-70

ÉLECTRONIQUE Toutes applications professionnelles de *L'ÉLECTRONIQUE*
et de *LA NUCLEONIQUE* - Radiodiffusion - Télévision
Radiocommunications - Radars - Projets spéciaux - Tubes électroniques - Diodes
Redresseurs - Transistors - Cristaux pour hyperfréquences - Etc...

CABLES Cuivre, Aluminium, Almefec 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 Électrophones et
Tourne-Disques
"DUCRETET-THOMSON"

APPAREILS MÉNACERS Rasoirs électriques - Fers à repasser - Appareillage
Tubes isolateurs - Réfrigérateurs - Machines à laver - etc...

