

l'énergie maxima qu'elle doit avoir à transporter à un moment donné, elle sera moins coûteuse dans le second cas que dans le premier.

2° Dans le premier cas, pour une quantité A d'énergie disponible, on devra en accumuler, à l'état d'énergie potentielle, dans l'eau du réservoir, une quantité nA , tandis que dans le second cette énergie à accumuler sera seulement égale à mA , et par suite le réservoir sera notablement plus petit, surtout si la ligne est longue et par suite m grand.

Il résulte de cette remarque que l'accumulation devant avoir lieu, lorsque cela est possible, à chaque station réceptrice, on se trouvera, en général, dans le cas où un réservoir d'air peut être le plus utilement employé, car pour chacune de ces accumulations partielles le débit ne sera pas très considérable.

(A suivre.)

ÉLECTROCHIMIE

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'AZOTE PUR ⁽¹⁾

On sait que le problème tant cherché de la fixation de l'azote atmosphérique a reçu dans ces dernières années deux solutions intéressantes, dès à présent exploitées sur une très grande échelle : l'une réalise la fixation sous forme d'oxydes d'azote par l'électrisation directe des gaz de l'air ; l'autre consiste dans l'absorption de l'azote par le carbure de calcium chauffé au rouge.

Les résultats acquis dans cette seconde voie surtout paraissent remarquables et ont ouvert très opportunément un débouché considérable à l'industrie congestionnée du carbure. Que la cyanamide formée soit employée telle quelle comme engrais, ou que, décomposée par la vapeur d'eau sous pression, elle serve de point de départ à la fabrication de l'ammoniaque, toujours est-il que les usines récentes, dont la puissance de production annuelle n'est pas très éloignée de 100 000 tonnes, arrivent à fixer jusqu'à 400 kilog. d'azote par cheval et par an.

La fixation sous forme d'acide nitrique, elle, ne conduit guère encore qu'à 100 kilog. d'azote par cheval et par an, et il semble très désirable pour l'avenir de cette industrie qu'on se préoccupe à brève échéance des larges possibilités d'amélioration conférées par l'emploi de l'air suroxygéné.

Plus diligente que sa concurrente, l'industrie de la cyanamide a déjà fait un large appel à celle de la liquéfaction de l'air. Pour l'obtention des torrents d'azote qui lui étaient nécessaires, les procédés chimiques ne se sont en effet montrés à la hauteur de la tâche ni au point de vue de la puissance de production ni à celui du bon marché ; au surplus, des procédés qui, comme ceux basés sur la liquéfaction de l'air, ne requièrent que de l'énergie paraissent s'imposer dans une industrie dont la caractéristique est justement l'emploi de forces motrices énormes.

Il est vrai que le problème posé par l'industrie de la cyanamide aux techniciens de l'air liquide était particulièrement difficile. C'est une pureté de 99,6 pour 100 qui lui est nécessaire, ou plus exactement, l'azote livré ne doit pas tenir plus de 0,4 pour 100 d'oxygène, faute de quoi, entre autres inconvénients, les électrodes en charbon des fours à cyanamide sont brûlées rapidement. Aujourd'hui même, l'in-

dustrie de la cyanamide est plus exigeante encore et c'est du 99,75 pour 100 que doivent fournir les appareils.

De ce problème que j'ai été tenté tout d'abord de juger insoluble, la première solution a été fournie par un procédé imaginé simultanément dès 1903 par l'éminent professeur Linde et par mon collaborateur R. Lévy. Ce procédé, mis au point par le professeur Linde, a donné des résultats remarquables qui ont justifié son emploi immédiat dans un grand nombre d'installations.

Dans ce procédé, l'air traité est liquéfié en une seule masse à 21 pour 100 d'oxygène et sa liquéfaction provoque la vaporisation d'oxygène liquide. De l'oxygène vaporisé, le 1/5 environ est extrait de l'appareil, tandis que les 4/5 restant montent dans la colonne de rectification qui surmonte l'appareil, en sens inverse et au contact du liquide à 21 pour 100 déversé vers le haut. L'oxygène est retenu par le liquide laveur, mais seulement jusqu'à concurrence d'une teneur finale de 7 pour 100 correspondante aux 21 pour 100 du liquide laveur. L'azote qui s'échappe tient donc nécessairement encore 7 pour 100 d'oxygène, et ne semble pas que la méthode puisse arriver à mieux.

Mais par un artifice extrêmement ingénieux, une partie, le 1/3 environ, de cet azote impur est, après réchauffement dans des échangeurs, comprimé vers 4 à 5 atmosphères, desséché puis refroidi à travers un échangeur et liquéfié de nouveau dans le vaporisateur à oxygène liquide. On obtient ainsi un liquide très riche en azote qui, conformément à mon procédé ordinaire ⁽¹⁾, est déversé au sommet de la colonne de rectification et soumet le gaz à 7 pour 100 de la première rectification à une rectification complémentaire qui en abaisse beaucoup la teneur en oxygène. On n'est pas encore ainsi au but cependant, car le liquide laveur à 7 p. 100 ne peut rectifier théoriquement que jusqu'à 1 pour 100 au plus. Mais les choses se modifient bientôt d'elles-mêmes, car le gaz rectifié à 1 ou 2 pour 100, repris à son tour par le compresseur, fournit par sa liquéfaction un liquide beaucoup plus pauvre en oxygène et ainsi de suite, en sorte qu'automatiquement la teneur de l'azote tend vers la pureté absolue et qu'il n'est pas rare de voir les appareils Linde donner de l'azote absolument pur.

Dans mon cas, le problème paraissait bien plus simple. On sait en effet que dans mon procédé l'azote liquide nécessaire à la rectification finale est obtenu avec une extrême simplicité par la condensation progressive et méthodique de l'air traité grâce au dispositif du *retour en arrière*. En principe, ce procédé réalise la séparation intégrale de l'air en oxygène pur et azote pur. En pratique, le liquide laveur de nos appareils courants renferme encore 4 à 5 % d'oxygène et il est en trop petite proportion pour obtenir l'effet voulu, parce que l'azote résiduel ne se condense que difficilement dans l'oxygène liquide ; de sorte que je n'arrivais couramment qu'à de l'azote à 2 ou 3 pour 100.

Après de nombreux essais, je suis arrivé à faire en sorte que la teneur de l'azote résiduel au sommet des tubes du faisceau de retour en arrière, pour une liquéfaction de moins de moitié, n'est pas moindre de 99,6 pour 100, tant est parfaite l'exactitude des phénomènes de condensation progressive et de rectification qui s'y passent. D'autre part, j'ai facilité la liquéfaction de cet azote résiduel en la produisant non plus dans le bain d'oxygène, mais dans des liquides un peu plus froids, ceux qui circulent dans le bas de la colonne de rectification.

⁽¹⁾ Note de M. Georges CLAUDE, présentée à l'Académie des Sciences par M. D'ARSONVAL, séance du 23 octobre 1911.

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 20 novembre 1905.

J'ai aussi obtenu avec toute l'abondance nécessaire un liquide laveur ne tenant que 0,4 pour 100 d'oxygène, capable de rectifier les gaz jusqu'à 99,9 pour 100. Les résultats obtenus par ce procédé si simple ont été parfaits, l'oxygène se dégageant d'un côté à une teneur de plus de 80 pour 100 et l'azote ne renfermant pas plus de 0,2 pour 100 d'oxygène.

Deux appareils, les premiers de ce type, fonctionnent actuellement aux usines de la « Societa Italiana per il Carburo di Calcio », à Terni, où ils fournissent chacun, avec une puissance de 125 chevaux, 400 m³ d'azote à 99,7 pour 100 par heure.

Deux autres appareils, de 500 m³ à 99,8 pour 100 par heure, les plus puissants qui existent à l'heure actuelle sont en montage à l'usine d'Alby de la « Alby Carbidfabriks Aktiebolag », en Suède.

Enfin, deux appareils de 400 m³ à l'heure sont en construction pour être installés également en Suède aux usines de Ljunga de la « Stockolms Superfosfat Fabriks Aktiebolag ».

On voit par ces exemples avec quelle ampleur le problème de la fixation de l'azote a ouvert pour l'industrie des basses températures l'ère des grandes applications.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'AZOTURE D'ALUMINIUM

La recherche de nouveaux procédés de fixation de l'azote de l'air est actuellement l'objet d'études très actives de la part de nombreux industriels. La question présente en effet un intérêt considérable. On sait que l'azote, qui n'a aucune valeur à l'état de mélange avec l'oxygène, c'est-à-dire sous la forme de l'air que nous respirons, est très difficile à faire entrer en combinaison, mais que, dès qu'il est combiné, quelle que soit la combinaison où il est entré, il acquiert aussitôt une grande valeur. La principale source d'« azote combiné » a été jusqu'à ce jour le nitrate de soude du Chili. Or, la consommation mondiale de ce produit croît rapidement d'année en année. Elle a atteint 2 382 000 tonnes en 1909-1910 (du 1^{er} juillet 1909 au 1^{er} juillet 1910), ce qui représente, au cours de 25 francs les 100 kilog., 595 millions de francs. L'année précédente, 1908-1909, elle n'avait été que de 1 918 000 tonnes, représentant, au même cours, 489 millions de francs. L'augmentation, pour une seule année, a donc représenté une valeur de plus de 100 millions de francs. Et, d'autre part, la fabrication du sulfate d'ammoniaque, par le traitement judicieux des combustibles minéraux, qui constituent, eux aussi, des réserves importantes d'« azote combiné » (ils en renferment de 1 à 2 p. 100), se développe très rapidement de jour en jour. Tout montre donc que la demande d'« azote combiné » augmente d'une façon remarquable, et que dès lors les industries qui pourront le produire synthétiquement, avec bénéfice, auront devant elles de belles perspectives de prospérité.

Les recherches sont dirigées principalement dans sept directions différentes :

1° La préparation synthétique des oxydes d'azote et, par le traitement des mélanges gazeux sortant des fours électriques qui ont provoqué la combinaison partielle de l'azote et de l'oxygène, la fabrication de l'acide nitrique, des nitrites et des nitrates.

2° La fabrication des cyanures alcalins, destinés principalement à l'extraction de l'or des résidus réfractaires à l'amal-

gamation. Ces cyanures étant encore des produits très chers, on a intérêt à utiliser de l'azote déjà combiné, sous forme de gaz ammoniac, par exemple, au lieu d'azote élémentaire, pour peu que les rendements soient augmentés. Toutefois, les études que cette industrie très spéciale ont provoquées fournissent des renseignements intéressants sur les conditions techniques de la fixation de l'azote sur certains carbures, ou sur certains mélanges d'oxydes métalliques et de charbon.

3° La fabrication de la calcium-cyanamide, par fixation de l'azote sur le carbure de calcium. Le produit obtenu, indépendamment de quelques emplois spéciaux peu importants, est un engrais azoté destiné à l'agriculture, ou sert de matière première pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque.

4° La fabrication de l'azoture d'aluminium, destiné soit directement à l'agriculture comme engrais azoté, soit à la fabrication secondaire de deux autres produits, d'une part l'alumine destinée à l'électrometallurgie de l'aluminium et, d'autre part, le sulfate d'ammoniaque dont le principal débouché est l'agriculture.

5° La fabrication de l'azoture ou carboazoture de silicium, destiné à l'agriculture.

6° La synthèse de l'ammoniaque, par combinaison catalytique de ses éléments, l'azote et l'hydrogène.

7° Et enfin, la fabrication de l'ammoniaque par fixation de l'azote sur certains mélanges composés principalement d'oxydes et de charbon, et qui, traités par la vapeur d'eau, dégagent de l'ammoniaque et se régénèrent partiellement. Le gaz ammoniac produit, de même que celui obtenu par la combinaison catalytique de ses éléments, est transformé en sulfate d'ammoniaque.

Dans les pages qui vont suivre, nous considérerons seulement l'azoture d'aluminium. Nous donnerons pour ce produit une liste chronologique de toutes les principales publications, mémoires scientifiques ou brevets, où il en a été fait mention. Les analyses très sommaires qui accompagneront chaque paragraphe de cette liste n'ont pour but que de signaler brièvement les renseignements techniques que l'on peut trouver dans chacune des publications énumérées.

BRIEGLER et GEUTHER (1862, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 123, p. 238 et 239) signalèrent pour la première fois la combinaison de l'aluminium avec l'azote. De la limaille d'aluminium « français », c'est-à-dire très probablement fabriqué à Salindres, placée dans une nacelle en porcelaine à l'intérieur d'un tube en verre de Bohême, dans un fourneau de Liebig, fut chauffée pendant deux heures dans un courant d'azote. Ils obtinrent une augmentation de poids de 3 %, et les efflorescences blanchâtres qui avaient pris naissance, fondues avec de la potasse, dégagèrent de l'ammoniaque.

Par une curieuse coïncidence, c'est également cette même année, 1862, que Woehler obtint pour la première fois le carbure de calcium. L'azoture de silicium avait été déjà préparé trois ans avant, en 1859, par Woehler et Deville.

MALLET (1876, *Journal of the Chemical Society*, t. 30, p. 340 ; et *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, B. 186, p. 155 à 160) ne se borna pas à fabriquer des traces d'azoture d'aluminium et à caractériser qualitativement ce composé. Il l'obtint en petits cristaux jaunes, dont il put isoler 0 gr. 0374 pour analyse. Celle-ci lui donna 31,1 et 31,73 % d'azote, c'est-à-dire peu en dessous de 34,14 % que la formule AlAz exige. La composition de l'azoture d'aluminium se trouvait dès lors fixée.

PIONCHON (1893, 14 août, *C. R.*, t. 117, p. 328 à 330) étudia la combustion de l'aluminium sous l'action d'un dard de chalumeau oxydrique, et conclut à la formation d'un sous-oxyde Al^2O en même temps qu'il se forme de l'alumine Al^2O^3 . Mais il ne paraît pas avoir pris les précautions nécessaires pour éviter toute fixation d'azote, sans doute parce qu'il ne soupçonnait pas alors la possibilité de cette fixation.

MOISSAN (1894, *Bull. Soc. chimique de Paris*, tome 11, p. 1021 à 1024), en étudiant les impuretés de l'aluminium commercial, dont la fabrication industrielle au four électrique commençait alors à se développer, signale des traces de vapeurs ammoniacales dans l'hydrogène provenant de l'attaque du métal par une solution de potasse à 10 %. Il en conclut à la présence dans l'aluminium de traces de l'azoture étudié par Mallet. Notons, en passant, que l'aluminium sur lequel opérait Moissan en 1894 n'avait que 98,02 % de métal pur. La métallurgie de l'aluminium a singulièrement progressé depuis lors !

MOISSAN (1894, 2 juillet, *C. R.*, t. 119, p. 16 à 20) prépara le carbure d'aluminium, en établissant la formule C^3Al^4 , et en étudia quelques propriétés. Ce travail, dans lequel il n'est pas fait mention de l'azoture, doit cependant être rappelé ici, de même que celui beaucoup plus détaillé de Pring, dont nous parlerons tout à l'heure, en raison du rôle que l'on a attribué au carbure d'aluminium, à tort ou à raison, dans la formation de l'azoture lors du chauffage au four électrique d'un mélange d'alumine et de charbon, en présence de l'azote.

Notons que Léon Franck a étudié, lui aussi, en 1894, la formation du carbure d'aluminium (*Bull. Soc. Chimique de Paris*, tome 11, p. 439 à 446).

THOMAS-LÉOPOLD WILLSON (1895, 15 avril, brevet anglais 21 755 de 1895) indique que, par le chauffage d'un mélange d'oxydes et de charbon au four électrique, en présence d'azote, on obtient des azotures ou carboazotures, lesquels donnent, entre autres produits dérivés, de l'ammoniaque par l'action de l'eau. Pour les exemples et les formules chimiques données, c'est le magnésium qui est choisi. Il cite aussi le calcium. Enfin l'azoture d'aluminium est visé explicitement, ainsi que sa fabrication dans les conditions indiquées, à partir de son oxyde ou de ses sels.

HERMANN MEHNER (1895, 15 juin, brevet allemand 88 999 ; brevet français 254 293, du 26 février 1896) prépare les azotures de bore, silicium, titane, magnésium et autres éléments « susceptibles de se combiner à haute température avec l'azote », par le chauffage de leurs combinaisons oxygénées dans un four électrique, en présence de coke ou de charbon, en même temps qu'on y fait passer de l'azote. Toutefois l'aluminium n'est pas cité explicitement dans ce brevet.

ROSSEL (1895, 16 décembre, *C. R.*, t. 121, p. 941 à 943) indique un nouveau mode de préparation de l'azoture de magnésium, et il ajoute : « L'aluminium, le zinc, le fer et le cuivre fournissent, en poudre fine mélangée avec le carbure de calcium et chauffés à l'air, des réactions semblables. Il se forme des produits azotés décomposables par l'eau et plus facilement encore par la potasse caustique diluée ». Dans ce mode de préparation, le creuset qui renferme le mélange de poudre d'aluminium et de poudre de carbure de calcium est chauffé, tout ouvert, sur un bec Bunsen : au bout de quelques instants, il se produit une vive incandescence, et après refroidissement on constate que l'oxygène de l'air

appelé vers l'intérieur du creuset, s'est fixé principalement sur le calcium et le carbone du carbure de calcium, tandis que l'azote s'est fixé principalement sur l'aluminium. Mais aucune étude quantitative de ce phénomène ne semble avoir été faite.

LÉO ARONS (1899, *Natur. Rundschau*, t. 14, p. 453 et 454) signale la formation d'efflorescences grisâtres d'azoture d'aluminium, à la surface d'électrodes en aluminium entre lesquelles on fait jaillir un arc électrique, dans une atmosphère d'azote.

CAMILLE MATIGNON (1900, 21 mai, *C. R.*, t. 130, p. 1391 à 1394), à l'occasion de la préparation, par aluminothermie, des phosphore, arséniure, antimoniure, sulfure et séléniure d'aluminium, donne la très intéressante indication suivante : « Dans l'air ou dans l'oxygène souillé d'azote, l'aluminium fixe toujours de l'azote, et si l'on reprend par la potasse bouillante le produit de la combustion, on dégage des quantités notables d'ammoniaque. Il se forme donc toujours de l'azoture d'aluminium Al^2Az^2 , dont Mallet a reconnu pour la première fois l'existence dans les produits de la réaction de l'aluminium sur le carbonate de soude à haute température dans un vase imparfaitement clos ». Dans ce qui précède un détail n'est pas tout à fait exact : nous avons vu précédemment que Briegleb et Geuther, 14 ans avant Mallet, avaient déjà reconnu, qualitativement tout au moins, l'existence d'un azoture d'aluminium dégageant de l'ammoniaque par l'action de la potasse.

BEILBY et HENDERSON (1901, *Journal Chemical Soc. London*, vol. 79, 2^e partie, p. 1245 à 1256) ont étudié l'action du gaz ammoniac sur différents métaux, y compris l'aluminium ; mais ils n'ont pas fait d'analyses quantitatives pour ce métal, et se sont bornés à noter la formation de l'azoture. Ils s'étaient proposé seulement, en effet, de rechercher les modifications des propriétés physiques des métaux chauffés en présence de l'ammoniaque, et non de préparer des azotures et d'étudier leurs propriétés.

ZENGHELIS-ATHEN (1903, *Zeitschrift für Elektrochemie*, n° 34, p. 698) versait de la poudre d'aluminium dans un creuset de Hesse chauffé au préalable dans un feu de coke très vif. Une très haute température se produisait, estimée par lui à « au moins 4 000 degrés » (1), et il s'efforçait d'associer à la réaction principale, l'oxydation de l'aluminium, génératrice de cette haute température, quelques autres réactions réalisables seulement par le fait de cette température, telles que la fusion de la chaux, de la magnésite, etc. Il indique, incidemment et en peu de mots, la formation, dans ces circonstances, d'azoture d'aluminium : « A cette température extrêmement haute, l'aluminium s'unit directement à l'azote et au carbone, en donnant respectivement de l'azoture et du carbure ».

GUILAUME DE CHALMOT (1903, 13 octobre, brevet américain 741 396) décrit un four électrique déjà bien plus compliqué que celui de Willson, pour la « production de composés azotés », et particulièrement des azotures de calcium, baryum, aluminium et titane. Les essais semblent avoir été faits principalement avec le titane, mais aussi avec l'aluminium, car l'inventeur dit : « L'alumine m'a donné des résultats

(1) La température atteinte dans les réactions aluminothermiques est actuellement estimée à 3400° (Jean ESCARD, *Sur la température de l'arc électrique*, « Revue Scientifique », 6 mai 1911, p. 562).

tats spécialement favorables ». La production de l'ammoniaque par décomposition des azotures est également envisagée.

OTOKAR SERPEK (1905, 20 juin, brevets allemands 181 991, 181 992 et 183 702). Le premier de ces trois brevets propose de fabriquer l'azoture d'aluminium en partant du carbure d'aluminium préalablement fabriqué à part, et que l'on chauffe, électriquement ou non, dans un courant d'azote. Le second indique que, par l'addition à l'azote de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfureux secs, la fixation d'azote est notablement accélérée. Enfin, le troisième parle d'abord de mélanger au carbure d'aluminium du charbon, puis de le mélanger avec « des matières contenant des combinaisons de l'azote déjà presque terminées », et finalement il parle de chauffer « un mélange d'alumine et de charbon, dans des appareils de chauffage appropriés, en y faisant pénétrer de l'air ou de l'azote, jusqu'à ce qu'il en résulte une formation, utilement partielle, de carbure d'aluminium, après quoi la masse, préalablement pulvérisée, est soumise, à température élevée, à l'action de l'azote ».

La subdivision en deux opérations distinctes du chauffage du mélange alumine et charbon en présence d'azote était évidemment une idée nouvelle. Mais, comme nous allons le voir bientôt, cette idée assurément très ingénieuse au point de vue de la réalisation d'une nouveauté brevetable en Allemagne, mais peu justifiée industriellement, fut bientôt abandonnée par Serpek. Déjà dans le troisième brevet du 20 juin 1905 (183 702), il est dit aussi : « Par ce procédé il n'est nécessaire de chauffer qu'une seule fois », en sorte que, dès 1905, le chauffage en une fois, comme l'avaient fait Willson, Mehner et Chalmot, était manifestement, et avec raison, recherché par Serpek dans ses essais.

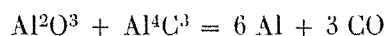
KOHN-ABREST (1905, 31 juillet, *C. R.*, t. 141, p. 323 et 324) étudie la fixation de l'oxygène sur la poudre d'aluminium placée dans un tube de fonte chauffé électriquement et traversé par un courant d'air. Mais, de même que Pionchon en 1893, il ne paraît pas soupçonner la fixation possible de l'azote, dans les conditions où il opérait, la remarque que nous avons reproduite ci-dessus, de Matignon en 1900, n'ayant sans doute pas été connue de lui.

JOHN NORMAN PRING (1905, *Journal Chem. Soc. London*, tome 87, part. 2, p. 1530 à 1540) reprend les expériences si sommaires de Moissan en 1894, sur le carbure d'aluminium, et étudie avec beaucoup de méthode et de perspicacité la formation et les propriétés de ce corps. Il ne parle pas de l'azoture, mais, ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment, l'étude des phénomènes chimiques qui se passent lorsqu'on chauffe à haute température l'alumine et le charbon en présence d'azote, ne peut que profiter de la connaissance aussi complète que possible des propriétés du carbure d'aluminium.

Pring développe les deux points suivants : 1° Le carbure semble se former exclusivement par réaction de l'oxyde de carbone sur le métal, suivant la formule :



et non par l'action directe du carbone sur le métal. Dans les expériences de Moissan de 1894, les blocs de calcaire du four auraient donné de l'acide carbonique, que l'arc voltaïque entre les électrodes de charbon aurait transformé en oxyde de carbone. 2° A très haute température, le carbure d'aluminium perd de sa stabilité, les réactions auxquelles il prend part sont interverties, en sorte que, à la température de réduction de l'alumine par le charbon, la réaction :



inverse de la précédente, doit très probablement se réaliser. Les expériences de Pring sont à rapprocher de celles de Franck en 1894, qui obtint, simplement au rouge, la décomposition de l'oxyde de carbone par la poudre d'aluminium, avec formation d'un peu de carbure d'aluminium.

BORCHERS et BECK (1906, 3 juin, brevet allemand 196 323) indiquent un nouveau mode de préparation des azotures, peut-être réalisable dans des expériences de laboratoire, mais certainement pas applicable industriellement à l'azoture d'aluminium. D'ailleurs, l'aluminium n'est pas cité. Il est toutefois question des métaux alcalins, alcalino-terreux, ou « terreux ». Il s'agit d'une électrolyse d'un sel en fusion ignée, avec fluorure comme fondant, et insufflation d'azote dans le bain du métal fondu qui est libéré à la cathode.

SERPEK (1906, 13 juin, brevet français 367 124 ; brevet anglais 13 579 du 13 juin 1906 ; brevet américain 867 615 du 19 juin 1906) reproduit les dispositions essentielles de ses trois brevets allemands de 1905, mais en y ajoutant quelques particularités nouvelles assez intéressantes. C'est ainsi qu'il indique que les composés obtenus doivent renfermer, selon lui, en outre de l'azoture décomposable par l'eau à basse température, un cyanure ou une cyanamide décomposable par l'eau seulement à une température élevée. Comme adjuvants, en plus de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, il indique le chlorure d'aluminium, le cuivre, le fer. Le chauffage électrique « par résistance » est conseillé comme préférable, mais aucune disposition spéciale de four n'est décrite à cet effet, et d'ailleurs, il s'agit du chauffage par résistance à travers des briquettes comprimées du mélange carbure d'aluminium, alumine et charbon. Notons enfin que le brevet anglais n'est pas la traduction exacte du brevet français, et qu'il renferme quelques données numériques intéressantes que ne possède pas le brevet français.

WHITE et KIRSCHBRAUN (1906, *Journ. American Chemical Soc.*, vol. 28, p. 1343 à 1350) ont étudié l'action du gaz ammoniac sur l'aluminium entre 600° et 750°. Ils n'ont réussi à fixer au plus que 1,80 % d'azote, après 3 heures de chauffage à 750°.

CYANID-GESELLSCHAFT (1907, 10 janvier, demande de brevet allemand ; brevet français 382 743 du 10 octobre 1907). Cette société a cherché à rendre industriel un procédé de fabrication des azotures alcalins, alcalino-terreux, « ou terreux » (l'aluminium est donc visé indirectement), en partant des carbures correspondants. Mais ce brevet ne parle pas de l'azoture d'aluminium, et semble d'ailleurs concerner exclusivement la fabrication de la calcium-cyanamide. Il est toutefois intéressant en ce que, pour la première fois, croyons-nous, dans l'industrie de la fabrication synthétique des composés azotés à partir de l'azote gazeux, il est fait mention du chauffage par résistance électrique, le corps résistant et dès lors chauffant étant distinct de la masse des matières traitées.

SERPEK (1907, 24 mai, brev. américains 884 423 et 888 044) complète, pour les Etats-Unis, les inventions déjà brevetées par lui les années précédentes en Allemagne, France et Angleterre, et dont son brevet américain 867 615 du 19 juin 1906 n'avait indiqué qu'une partie. Mais, en outre, le 884 423 vise tout spécialement la fabrication industrielle de l'ammoniaque, qui n'avait été jusqu'alors que peu étudiée par Serpek : il traite l'azoture dans une autoclave, par de l'eau,

entre 100 et 200 degrés centigrades. Quant à la préparation de l'azoture d'aluminium, le procédé auquel il donne alors la préférence (brevet 888 044) est le suivant : on chauffe, dans un feu de coke, un mélange pulvérulent de 3 parties d'alumine, une partie ou un peu plus de charbon, avec comme adjuvant, une addition à ce mélange d'environ 5 % de fer ou de cuivre. L'azote est introduit par insufflation d'air. Il suffit de chauffer au rouge pour amorcer la réaction, car celle-ci étant exothermique développe par elle-même une haute température.

FR. FICHTER (1907, *Zeits, anorg. Chemie*, t. 54, p. 322 à 327) place 32 gr. de « bronze d'aluminium » (c'est là sans doute une appellation commerciale servant à désigner de la poudre d'aluminium), mélangés à 1 gr. 5 de noir de fumée, dans un creuset couvert qui est chauffé par un feu très vif, puis découvert : une lueur brillante traverse alors le contenu du creuset de haut en bas, et on obtient de la sorte, en haut du creuset, de l'alumine, et, en bas, de l'azoture à 26,7 % d'azote, c'est-à-dire à 78,2 % de pureté.

Avec un autre mode opératoire, Fichter a trouvé que, à 750°, 6 gr. d'aluminium en poudre, chauffés dans un courant d'azote pendant 2 minutes, donnait un azoture à environ 26 % d'azote.

Mais le principal intérêt du travail de Fichter consiste dans une étude expérimentale précise, mais malheureusement encore incomplète, de l'exothermicité de la formation de l'azoture d'aluminium à partir de ses éléments. Après avoir indiqué, ce qui jusqu'alors n'était pas connu, que l'azoture d'aluminium chauffé en présence d'oxygène, se transforme en alumine et azote, il a cherché à déterminer la chaleur de combustion de l'azoture, en réalisant cette combustion dans une bombe calorimétrique. « Malheureusement... en employant soit de l'azoture pur, soit de l'azoture dilué avec de l'acide benzoïque ou avec du carbone, il m'est toujours resté un résidu renfermant de l'azoture non décomposé. La plus haute chaleur de combustion que j'aie pu obtenir a été de 4 167 calories par gramme. De là on peut calculer 166 125 cal. par gramme-molécule $AlAz$, ce qui, en regard de 193 369 cal. pour gramme-atome Al, représente une différence de + 27 369 cal. pour la limite supérieure de la chaleur de formation de $AlAz$ par gramme-molécule. La vraie valeur est sans doute un peu moindre ; mais les chiffres obtenus ci-dessus peuvent être considérés comme démontrant tout au moins que la chaleur de formation de l'azoture d'aluminium, dans les conditions où il a été produit, est nettement positive ». On se demande pourquoi, par l'analyse du mélange d'alumine et d'azoture non décomposé obtenu dans ces expériences, Fichter n'a pas pu préciser un peu plus de combien était trop forte la valeur 27 369 calories qu'il indique comme un maximum.

Fichter termine son étude par quelques considérations un peu vagues sur le rôle que doit jouer le carbure d'aluminium dans les réactions décrites par Serpek dans ses brevets, et par cette remarque fort judicieuse que vraisemblablement, dans les expériences de Serpek, il s'est formé exclusivement de l'azoture, et non, comme l'avait supposé l'inventeur, un mélange d'azoture et de carbo-azoture (un cyanure ou une cyanamide, est-il dit dans le brevet français 367 124).

(A suivre.)

Georges COUTAGNE,

Ancien élève de l'École Polytechnique
Docteur ès sciences

Nous donnerons dans le prochain numéro la suite et la fin de l'étude de M. DE VALBREUZE sur l'Électrification des Chemins de fer.

APPLICATIONS DE L'ÉLECTRICITÉ

NOUVEAU REDRESSEUR DE COURANTS ALTERNATIFS A MOUVEMENT VIBRATOIRE

Les courants alternatifs étant par leur nature même plus aptes à produire des mouvements d'oscillation que des mouvements de rotation, on comprendra qu'on ait songé à utiliser dans les électro-aimants les impulsions qu'ils donnent si facilement.

M. BOUCHEROT, en particulier, avait déjà songé dès 1900 à créer une nouvelle classe de machines électriques utilisant des mouvements vibratoires, et il présentait à l'Exposition de Marseille un moteur qu'il dénomme du nom bien caractéristique de *Motoscilla*.

En dehors de cette intéressante et nouvelle application, le mouvement vibratoire d'une lame électrique accordée sur la période d'un courant alternatif et entretenue en résonance par ce dernier, avait déjà été utilisée par M. VILLARD, soit pour redresser le courant alternatif, soit pour actionner des bobines d'induction. L'ingénieur interrupteur synchrone de M. Villard, très simple en principe, est réglé pour une fréquence déterminée et fonctionne très régulièrement, mais il exige un nouvel accord si on le transporte sur un réseau dont la fréquence n'est pas la même que celui sur lequel il a été réglé.

En 1905, se basant sur ce que la membrane d'un récepteur téléphonique s'accommode de toutes les fréquences si différentes de la voix humaine, M. SOULIER a réalisé et breveté un petit redresseur à lame vibrante fonctionnant sans réglage préalable sur toutes les fréquences industrielles. Cet appareil, destiné à la recharge des petites batteries en usage sur les voitures automobiles ou dans les laboratoires, est, à proprement parler, un trieur d'ondes qui n'utilise qu'une onde sur deux, envoyant dans l'accumulateur l'onde de sens favorable à la charge et retranchant l'autre purement et simplement. La lame vibrante de masse très faible s'accommode des fréquences usuelles et en suit même les variations. Tout récemment, M. Soulier a cherché à augmenter la puissance de cet appareil, et il a pu obtenir le redressement exact des deux ondes en utilisant deux lames vibrantes, à l'aide du montage suivant :

Deux lames vibrantes 1,1', 2,2', tendues entre deux points, peuvent vibrer à la façon d'une membrane de récepteur téléphonique. Chacune d'elles porte vers son centre un contact pouvant venir toucher pendant la vibration un contact fixe isolé 5,5'. Un noyau en fer doux 11, aimanté par un solénoïde et parcouru par du courant continu ou par du courant redressé emprunté à l'appareil, porte à ses extrémités deux autres bobines magnétisantes 4,4' alimentées par le courant alternatif du réseau. L'électro-aimant polarisé ainsi constitué, communique aux lames un mouvement vibratoire synchrone du courant alternatif. Deux vis 3,3' servent à écarter plus ou moins les lames du contact isolé et font varier ainsi la durée de ce contact.

Cet appareil est caractérisé par la disposition même des contacts que la lame vibrante ne touche pas en temps normal et contre lesquels elle appuie plus ou moins longtemps dès que l'électro exerce une attraction suffisante. Pour de faibles amplitudes, ce système vibre synchroniquement avec les fréquences usuelles des courants alternatifs (25 à 100 périodes par seconde). Le redressement des deux ondes s'obtient en reliant les contacts isolés 5,5' aux extrémités du