

BULLETIN DES SÉANCES
DE LA
SOCIÉTÉ DES SCIENCES
DE NANCY

ANCIENNE SOCIÉTÉ DES SCIENCES NATURELLES DE STRASBOURG

FONDÉE EN 1828

ET DE LA

RÉUNION BIOLOGIQUE
DE NANCY

FONDÉE EN 1895

Série III. — Tome III. — Fascicule I

3^e ANNÉE. — JANVIER-FÉVRIER 1902

BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}, ÉDITEURS

PARIS

5, RUE DES BEAUX-ARTS

NANCY

18, RUE DES GLACIS

1902



mélange des deux couches, on ajoute de l'alcool méthylique et il se précipite aussitôt de belles lamelles blanches qui, séchées, constituent l'oxalate de méthyle et de potassium.

En faisant tomber peu à peu ce corps dans une quantité équimoléculaire de chlorure de thionyle, on obtient une réaction tout à fait semblable à celle qui fournit le chloroxalate d'éthyle. Le produit brut rectifié bout à 114-115° et constitue le chloroxalate de méthyle, ainsi que je m'en suis assuré par le dosage du chlore. Du reste, ce dosage se fait avec la plus grande facilité, car les éthers chloroxaliques mis en présence de l'eau se décomposent avec formation d'acide chlorhydrique et d'éther oxalique, acide d'éthyle ou de méthyle.

En résumé, j'ai utilisé les propriétés chlorurantes du chlorure de thionyle et j'ai pu ainsi obtenir les deux éthers chloroxaliques cités plus haut, à un état de pureté bien plus grand que par les autres procédés, grâce à ce que les produits accessoires sont beaucoup plus volatils que les éthers recherchés.

Enfin, il est permis de penser que la méthode pourra s'appliquer avec avantage à la préparation de tous les chlorures acides, mais plus particulièrement à ceux dont le point d'ébullition est voisin de l'oxychlorure de phosphore ou de perchlorure de phosphore.

Sur un appareil de chauffage électrique, par M. GUNTZ.

Ayant besoin, pour mes recherches de chauffer des tubes de porcelaine régulièrement et progressivement, après avoir inutilement essayé d'employer le gaz, j'ai cherché à employer le chauffage électrique. Après de nombreux tâtonnements, je suis arrivé à une solution très simple qui rendra, je crois, de grands services dans les laboratoires.

L'on emploie depuis longtemps dans l'industrie pour le chauffage, l'incandescence d'un fil fin de platine isolé par de l'amiante ou noyé dans un émail fusible. Ces enveloppes isolantes présentent le grand inconvénient d'altérer rapidement le fil de platine lorsqu'on veut aller à des températures élevées.

Dans les laboratoires on a employé également ce système en enroulant un fil de platine directement sur le tube de terre réfrac-



taire, puis isolant avec du fil d'amiante et du kaolin. Ce procédé a été recommandé par Ledebøer⁽¹⁾, Curie⁽²⁾, Charpy⁽³⁾, D. Berthelot⁽⁴⁾ en France.

Mais ces systèmes emploient des fils d'un diamètre relativement considérable de 0^{mm},6 au moins, rendant ce moyen trop coûteux pour employer le courant d'un secteur à 220 volts. En Allemagne, au contraire, dans la disposition du four électrique de Nernst, on emploie un fil fin de platine enroulé sur un cylindre réfractaire, mais ce four n'est pas durable. Tous ces appareils présentent d'ailleurs le même inconvénient : le contact d'un fil rond de platine avec le tube de porcelaine se fait mal et par une petite surface, le transport de la chaleur est irrégulier et le fil se surchauffant à certains endroits fond facilement en mettant l'appareil hors de service. En outre, à haute température, au contact des silicates, il se produit des phénomènes d'électrolyse avec formation de silicium et de siliciure de platine fusible. Aussi ces fours électriques n'étaient pas entrés dans la pratique courante des laboratoires, à cause de leur peu de durée et de leur prix élevé.

J'ai cherché à éviter ces deux inconvénients ; je suis arrivé à employer des fils fins de platine en les protégeant contre l'attaque de la silice et des silicates à haute température, et en assurant un contact parfait du fil avec son support. On obtient facilement ce double résultat en enrobant le platine dans une brasque d'aluminate de chaux ou de magnésie appliquée sur le tube, qui le protège contre toute altération.

Dans un appareil mis hors de service par accident, la gangue d'aluminate dans le voisinage immédiat du fil inaltéré était imprégnée de magnifiques octaèdres de platine sublimé reconnaissables à la loupe, ce qui prouve qu'aux hautes températures de 1,500 ou 1,600 degrés où le fil était porté, le platine ne s'altère pas, mais se volatilise légèrement. Ce procédé a le grand avantage de permettre à chacun de fabriquer économiquement l'appareil dont il a besoin. On peut ainsi construire facilement des appareils pouvant chauffer des creusets grands ou petits, des nacelles, des

(1) LEDEBOER, *Comptes rendus*, CVI, p. 129. 1888.

(2) CURIE, *C. R.*, CXV, p. 805. 1892.

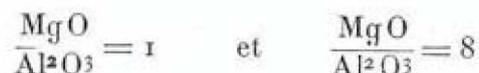
(3) CHARPY, *C. R.*, CXVIII, p. 419. 1894.

(4) D. BERTHELOT, *C. R.*, CXXVI, p. 411. 1898.

capsules à incinération, porter à la température convenable les appareils à électrolyse sans craindre l'action des gaz réducteurs, en un mot de chauffer facilement et économiquement un appareil de forme quelconque.

Voici comment il faut opérer pour construire, par exemple, un appareil chauffant des tubes de porcelaine. Nous commencerons par choisir un tube en terre réfractaire de diamètre et de longueur convenables, nous appliquerons à l'extérieur en plusieurs fois sur une épaisseur de 3 millimètres environ une pâte d'aluminate de chaux ou de magnésie, la première couche étant une bouillie très claire de la brasque choisie pour humecter le tube. On laisse sécher à l'air cette pâte; elle est très adhérente et ne se fendille pas.

Pour fixer le fil de platine, on commence par enrouler sur la brasque une ficelle fine de la longueur du fil de platine que l'on veut employer, puis avec une pointe fine on trace le long de la ficelle un sillon régulier et profond d'un 1/2 millimètre environ, dans lequel on place le fil de platine après avoir enlevé la ficelle. Il faut avoir soin de fixer solidement chaque extrémité du fil de platine à un fil de cuivre ou de nickel de 3 millimètres d'épaisseur et qui servira de prise de courant. On met alors par-dessus le platine une deuxième couche de 3 à 4 millimètres d'épaisseur de la même brasque qui l'enrobe alors et le protège d'une façon complète. Pour terminer l'appareil, il suffit d'enrouler autour du tube plusieurs couches de toile et de carton d'amiante lorsqu'on ne veut pas dépasser 1,300 degrés; dans le cas contraire, on met d'abord une certaine quantité de c' aux et de magnésie, avant la première couche d'amiante. La brasque d'aluminate de magnésie a été faite avec deux mélanges:



L'alumine et la magnésie, calcinées ensemble au Perrot, sont pulvérisées puis passées au tamis de soie. On agglomère la pâte avec un peu d'eau et un peu d'alumine gélatineuse ou bien avec une solution étendue d'acétate d'alumine.

La brasque d'aluminate de chaux est bien plus facile à travailler; elle se prépare suivant les indications de H. Sainte-Claire-Deville en mélangeant une partie d'alumine fortement calcinée, une par-



tie d'alumine provenant d'une calcination incomplète d'alun ammoniacal, une partie d'aluminate de chaux obtenu en chauffant au rouge poids égaux de chaux pure et d'alumine. Il faut avoir soin de prendre des produits ne contenant pas sensiblement de silice.

L'appareil ainsi construit forme un fourneau électrique qui, à l'aide d'une résistance placée dans le circuit, permet d'obtenir la température voulue et de la faire varier à volonté.

Dans l'appareil dont je me sers le plus souvent, j'ai enroulé sur le tube un fil fin de platine de $0^{\text{mm}},3$ de diamètre et de 10 mètres de longueur, soit 14 grammes de platine environ et de 22Ω de résistance. L'isolement calorifique produit par l'amiante est assez bon pour pouvoir, l'appareil étant en court circuit, avec un courant de 3 ampères sous 220 volts, c'est-à-dire une énergie de 660 watts, maintenir une température de $1,250$ degrés dans une longueur de 20 centimètres d'un tube de porcelaine de 40 millimètres de diamètre. Le prix du kilowatt étant à Nancy de 0 fr. 30 c., cela fait une dépense de 0 fr. 198 par heure, c'est-à-dire dans ces conditions beaucoup plus économique que le gaz.

A plus forte raison dans les usines produisant elles-mêmes leur électricité, le prix du chauffage électrique sera bien plus faible encore.

L'appareil ainsi construit est durable ; il m'a déjà servi pendant plus de 500 heures sans être altéré.

Il nous reste maintenant à indiquer les précautions à employer pour ne pas mettre le four hors d'usage.

Il faut évidemment ne pas fondre le fil de platine par un courant trop intense, la connaissance de sa température est donc nécessaire. On y arrive très simplement en mesurant la résistance électrique du fil de platine qui augmente, comme on le sait, avec la température et qui est fonction de la température. Il ne faut pas prendre pour le fil de platine, la résistance en fonction de la température qu'on trouve dans les tables des physiciens, car ces nombres se rapportent au platine chimiquement pur qu'on ne trouve pas dans le commerce, et la résistance du platine varie beaucoup avec son degré de pureté.

Il est nécessaire de mesurer directement la variation de résistance à diverses températures d'un échantillon du fil de platine dont on doit se servir, pour déterminer la résistance limite qu'il ne faut pas dépasser.

Voici, par exemple, les résultats d'une expérience sur du fil de platine de 0^{mm},3 de diamètre et de 10 centimètres de longueur.

Le fil étant placé entre deux bornes en cuivre, l'on mesure simultanément le voltage aux bornes et l'ampérage nécessaires pour porter le fil aux différentes températures dans l'air.

$R_0 = 0^{\Omega},226$				
V	A	R_T	$\frac{R_T}{R_0}$	Températures.
2.2	3.9	0.544	2.48	Rouge sombre.
4.5	5.5	0.816	3.60	Rouge vif.
6.3	6.7	0.93	4.15	Rouge blanc.
7.0	7.0	1.00	4.43	Fusion du fil.

On peut aussi une fois pour toutes tarer son appareil en plaçant à l'intérieur une pince thermo-électrique et notant les températures qui correspondent à chaque résistance. On voit donc que tant que le rapport $\frac{R_T}{R_0} < 4,4$ le fil de platine ne fondra pas. Il est cependant prudent de ne pas aller si près de la limite, surtout quand le tube a servi depuis un certain temps, à très hautes températures, car la volatilisation du platine en a diminué légèrement le diamètre, par conséquent augmenté la résistance. — Ensuite l'ampérage à hautes températures est toujours un peu trop fort par suite de la légère conductibilité électrolytique de la brasque.

Avec du platine iridié à 10 p. 100 j'ai obtenu la fusion du fil pour une variation de résistance $\frac{R_T}{R_0} = 2,90$, c'est-à-dire beaucoup plus petite qu'avec le platine. Pour du platine venant de deux maisons différentes, j'ai trouvé pour la fusion du fil les deux valeurs suivantes pour $\frac{R_T}{R_0}$: 4,40 et 4,08. On voit donc combien il est important de mesurer le rapport $\frac{R_T}{R_0}$ sur un échantillon du platine dont on se sert. Si donc, à l'aide d'un rhéostat intercalé dans le circuit, on s'arrange de manière à ne jamais dépasser la valeur limite, l'appareil pourra servir indéfiniment.

Il faut toujours mesurer $\frac{R_T}{R_0}$ et ne pas croire que pour un fil



d'un diamètre déterminé, il suffit de ne pas dépasser un ampérage I déterminé une fois pour toutes, il n'en est rien ; l'expérience a montré et la théorie le fait prévoir, que l'ampérage I limite dépend du diamètre du fil, de l'isolement calorifique de l'appareil, des pertes calorifiques produites par l'appareil chauffé.

En effet, lorsqu'on est arrivé à un état stationnaire, la chaleur perdue par le rayonnement est égale à celle fournie par le courant électrique. Or, celle-ci est, comme on le sait, $R_r I^2$; comme R_r est constante, puisqu'on admet l'état stationnaire, la chaleur rayonnée sera proportionnelle à I^2 . L'ampérage est donc fonction de l'isolement calorifique de l'appareil, aussi l'intensité du courant nécessaire pour porter le tube à une température donnée est d'autant plus petite que l'on a employé un isolement calorifique meilleur, et c'est pour cela qu'il faut envelopper le tube de plusieurs couches de toile et carton d'amiante qui produisent un isolement excellent.

Mais il y a aussi une perte de chaleur provenant de l'appareil chauffé. Un tube de fer produit par conductibilité une perte de chaleur beaucoup plus grande qu'un tube de porcelaine, qui lui-même rayonne beaucoup plus qu'un creuset enfermé dans le tube, et c'est ce qui fait qu'un courant d'une intensité I peut, dans le cas du tube de fer, porter à peine au rouge le fil de platine qu'il fond dans le cas du creuset. On peut l'expliquer de la manière suivante : soit q la chaleur rayonnée par l'enveloppe isolante, q' la chaleur rayonnée par le tube chauffé, pendant l'unité de temps, lorsque l'équilibre est atteint pour un voltage E aux bornes, on a : $R_r I^2 = q + q'$, le tube étant porté à la température T .

Voyons ce qui arrivera si on supprime le tube chauffé ; on aura : $R_r I^2 > q$, puisque q' est nul, mais alors on n'aura pas équilibre, puisque la quantité de chaleur fournie par le courant est plus grande que celle qui se perd : la température du fil de platine augmentera donc et l'on pourra arriver à la fusion du fil si l'isolement calorifique est bon. Il ne faut pas chercher à avoir un isolement calorifique trop grand, car on ne pourrait plus alors régler la température de l'appareil en agissant sur le rhéostat, car une variation très petite de I produit dans ce cas des variations considérables de la température. Par expérience, on détermine le nombre de couches de carton d'amiante dont il faut entourer le tube pour obtenir la température maxima avec 3 à 4 ampères ;



avec un ampèremètre au $\frac{1}{10}$ d'ampère, on a alors une sensibilité suffisante de réglage.

La longueur du fil de platine et son diamètre sont fonction de la grandeur de l'appareil, de la vitesse avec laquelle on veut chauffer, du voltage électrique maximum dont on dispose, de la température maximum que l'on veut obtenir.

Les spires doivent être placées à 5 à 6 millimètres environ l'une de l'autre — cela donne la longueur du fil de platine à employer pour entourer l'appareil choisi ; — le diamètre du fil doit être choisi entre $\frac{25}{100}$ et $\frac{40}{100}$ millimètre, suivant le voltage qu'on a à sa disposition. Il se calcule approximativement de la manière suivante : soit E le voltage maximum dont on dispose, s la section du fil de platine cherchée, l sa longueur, R_0 la résistance d'un mètre de fil de platine d'un millimètre carré de section du fil que l'on possède ; on a

$$4,4 R_0 \frac{l}{s} \times I = E.$$

On fait dans cette égalité I maximum = 4 et on a sensiblement

$$18 R_0 \frac{l}{s} = E.$$

Ainsi pour un tube dont je me sers, il a fallu employer 6 mètres de fil dont la variation de résistance avec la température était $\frac{R_r}{R_0} = 4,4$, le voltage maximum $E = 220$ volts, $R_0 = 0,16$, la formule devient :

$$s = \frac{18 R_0 l}{220} = \frac{18 \times 0,16 \times 6}{220} = 0,078,$$

ce qui fait du fil de $0^{\text{mm}},3$ de diamètre dont la section est de $0^{\text{mm}^2},072$.

Ce calcul permet de se rendre compte approximativement du diamètre de fil le plus convenable, car il y a toujours l'isolement calorifique dont on ne peut donner une mesure et qui a une grande influence sur la valeur de I.

On peut toujours l'augmenter ou le diminuer si I n'a pas la valeur convenable en ajoutant ou enlevant une ou plusieurs couches de toile ou de carton d'amiante.

La résistance que l'on doit mettre en circuit au commencement doit être considérable, elle doit pouvoir absorber toute l'énergie disponible en donnant un ampérage de 4 ampères environ. Avec le fil dont je viens de parler dont la résistance à froid est de $13^{\circ},4$, la résistance auxiliaire était de 40Ω , le courant qui passe au commencement est de

$$I = \frac{220}{40 + 13,4} = \frac{220}{53,4} = 4^{\wedge},1.$$

Mais l'ampérage baisse rapidement par suite de l'augmentation de résistance du platine. En maintenant $3^{\wedge},5$ pendant 20 minutes, on porte la température d'un tube de porcelaine de 32 millimètres extérieur au rouge sombre: 650 degrés. — On diminue plus ou moins vite la résistance intercalée dans le courant suivant la rapidité avec laquelle on veut chauffer. La température la plus élevée s'obtient en mettant l'appareil en court-circuit. Mais il ne faut pas oublier qu'à partir de 1,400 degrés la porcelaine de Bayeux commence à se ramollir et à se déformer et met souvent l'appareil hors d'usage en se soudant au tube en terre réfractaire.

Sur la préparation du baryum, par M. GUNTZ.

Le baryum pur n'a pas été obtenu jusqu'ici : dans la littérature chimique je n'ai pu trouver d'analyse montrant la pureté du corps produit. Bunsen et Matthiesen ⁽¹⁾, Frey ⁽²⁾, Maquenne ⁽³⁾, Borchner ⁽⁴⁾, indiquent dans leurs mémoires qu'ils ont obtenu du baryum, d'autres savants au contraire, plus récemment comme Cl. Limbs ⁽⁵⁾ puis Bela de Lengyel ⁽⁶⁾, n'ont pu obtenir ce métal dans leurs essais de préparation par voie chimique et par électrolyse.

En étudiant les conditions de stabilité de l'amalgame de baryum, j'ai pu obtenir le métal à l'état pur en assez grande quantité et étudier ses propriétés. L'amalgame de baryum s'obtient, comme

(1) BUNSEN et MATTHIESEN, *Liebigs Annalen*, t. XCIII, p. 277.

(2) FREY, *Liebigs Annalen*, t. CLXXXIII, p. 367.

(3) MAQUENNE, *Bulletin Soc. chimique*, t. VII, p. 386.

(4) BORCHNER, *Traité d'électrochimie*, p. 93.

(5) CL. LIMBS, Thèse Faculté des sciences de Paris, 1895, p. 105.

(6) BELA DE LENGYEL, *Math. naturw. Ber. Ungarn*, 14, p. 180.